

Dr hab. Krzysztof Szczubińska, prof.UJ

Wydział Chemii

Uniwersytet Jagielloński

Ingardena 3

30-060 Kraków

Tel. 12 6632062

Email: szczubia@chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 10 maja 2015

Wydział Chemii

**Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Iwony Kwiecień
pt. „Koniugaty substancji biologicznie czynnych
z biodegradowalnymi oligomerami polihydroksyalkanianów
jako systemy kontrolowanego uwalniania pestycydów”**

Praca doktorska Pani mgr inż. Iwony Kwiecień dotyczy syntezy i charakteryzacji strukturalnej oligomerów polyhydroksyalkanianów zawierających kowalencyjnie przyłączone pestycydy oraz ich praktycznego wykorzystania do otrzymania układów uwalniających pestycydy w sposób kontrolowany. Badania opisane w pracy Doktorantki, oprócz wielu elementów badań o charakterze podstawowym, mają również na celu rozwiązanie problemów o charakterze praktycznym, związanych ze stosowaniem pestycydów w rolnictwie i przemyśle żywnościowym.

Problemy związane ze stosowaniem pestycydów mają wiele aspektów, z których najważniejsze wydają się być aspekt zdrowotny i ekonomiczny. Wagowo 90% konwencjonalnie stosowanych pestycydów nie powoduje spodziewanego efektu biologicznego, stąd konieczność stosowania ich w dużym nadmiarze. To z kolei po pierwsze zwiększa ich koszt, a po drugie powoduje skażenie gleb i wód i w konsekwencji efekty toksyczne dla organizmów żywych.

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Jednym z możliwych sposobów rozwiązania powyższych problemów jest opracowanie materiałów uwalniających pestycydy w sposób pozwalający na kontrolę stężenia i czasu uwalniania. Stosowanie formulacji kontrolowanego uwalniania pestycydów pozwala na wydłużenie czasu działania pestycydu, a przez to rzadsze stosowanie, zmniejszenie ilości stosowanego pestycydu i związane z nim obniżenie kosztów i zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska, ochronę pestycydu przed degradacją, ułatwienie transportu oraz ograniczenie jego palności i strat wskutek parowania.

Opracowano różnorodne układy kontrolowanego uwalniania pestycydów, np. kapsuły polimerowe zawierające granulki pestycydu, mikrosfery, zawierające rozproszony w ich objętości pestycyd lub układy, w których pestycyd jest kowalencyjnie związany z matrycą polimerową. Ten właśnie ostatni typ jest tematem badań Pani mgr inż. Iwony Kwiecień.

Badania Doktorantki zostały bardzo starannie zaplanowane i przeprowadzone na szeroką skalę zarówno co do liczby testowanych oligomerów i pestycydów, jak i metod ich przyłączania do matrycy polimerowej.

Jako materiał na matryce polimerowe Doktorantka wybrała homo- i kooligomeryczne polihydroksyalkaniany, polimery znane ze swojej nietoksyczności i biodegradowalności. Jako modelowe pestycydy Doktorantka zastosowała związki z grupy herbicydów, posiadające w swojej strukturze grupę karboksylową i grupę hydroksylową. Do tych pierwszych należały kwas (4-chloro-2-metylofenoksy)octowy (MCPA), kwas (2,4-dichlorofenoksy)octowy (2,4-D) oraz kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy, oraz związki z grupy konserwantów żywności, tj. kwas benzoesowy i kwas sorbinowy, natomiast pestycydami zawierającymi grupę hydroksylową były 4-(2-hydroksyetylo)fenol oraz 2-etyloheksano-1,3-diol. W celu ich przyłączenia do łańcucha oligomeru Doktorantka zastosowała trzy różne podejścia:

1. zastosowanie pestycydów jako inicjatorów polimeryzacji anionowej laktonów (pestycydy karboksylowe)
2. transestryfikacja wielkocząsteczkowych polihydroksyalkanianów pestycydami z grupami karboksylowymi i hydroksylowymi
3. homo- i kooligomeryzacja monomerów będących cząsteczkami pestycydów, do których przyłączono polimeryzowalne ugrupowanie laktonowe.

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Dwa pierwsze podejścia pozwalają na przyłączenie jednej cząsteczki pestycydu do polimeru, trzecie natomiast pozwala na wprowadzenie w zasadzie ich nieograniczonej liczby.

We wszystkich przypadkach cząsteczka pestycydu była celowo przyłączona do oligomeru wiązaniem estrowym, które w zamierzeniu ma ulegać hydrolizie w zasadowym lub kwaśnym środowisku gleby.

Otrzymane koniugaty Doktorantka wszechstronnie scharakteryzowała stosując różne techniki spektroskopowe i chromatograficzne. Szczególną uwagę zwraca precyzja i systematyczność, z jaką zostały wykonane analizy z zastosowaniem spektrometrii mas.

Niezwykle ważnym elementem badań Pani mgr inż. Iwony Kwiecień była eksperymentalna weryfikacja działania otrzymanych przez Nią oligomerów.

Praca doktorska Pani mgr inż. Iwony Kwiecień stała się podstawą 4 publikacji w czasopiśmie znajdujących się na liście filadelfijskiej oraz rozdziału w dziele monograficznym wydanym przez ASTM International. Jest również współautorką jednej monografii wydanej przez wydawnictwo krajowe i 4 publikacji, nie wchodzących w skład pracy doktorskiej, lecz których tematyka również w większości dotyczy polihydroksyalkanianów i spektroskopii mas. Co bardzo istotne wobec wagi, jaką ostatnimi laty przywiązuje się w kraju do innowacyjności i wpływu badań naukowych na gospodarkę, jest też współautorką dwóch zgłoszeń patentowych. Ponadto Pani mgr inż. Iwona Kwiecień była stypendystką Regionalnego Funduszu Stypendiów Doktoranckich realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki i stypendystką w Projekcie „SWIFT”.

Lektura publikacji Doktorantki i opracowanego przez Nią wprowadzenia pozwala na sformułowanie następujących uwag, komentarzy i pytań:

1. Opis publikacji i same publikacje nie zawierają wprost informacji o stopniu polimeryzacji otrzymanych koniugatów i jego analizy, zwłaszcza że w niektórych przypadkach wydaje się on być dość niski, np. w przypadku koniugatów opisanych w publikacji III, zawierających więcej niż jedną cząsteczkę pestycydu przyłączoną do łańcucha oligomeru.

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

2. W związku z poprzednim problemem nasuwa się pytanie o praktyczną stosowalność metody koniugacji pestycydu z łańcuchem polimerowym, w której pestycyd wykorzystywany jest jako inicjator oraz metody transestryfikacji, pozwalających na przyłączenie do oligomeru tylko jednej cząsteczki pestycydu. Wraz z rosnącą masą molową oligomerów otrzymanych tymi metodami spada zawartość wagowa w nich pestycydu. Powstaje więc pytanie, jakie mogą być optymalne masy molowe koniugatów, a przez to zawartość w nich pestycydu. Zbyt mała zawartość pestycydu może bowiem być nieekonomiczna i skutkować koniecznością stosowania dużej ilości koniugatu, zbyt duża zawartość zaś zbyt krótkim czasem uwalniania.

3. Ponieważ woda dejonizowana zastosowana przez Doktorantkę w badaniach nad hydrolizą koniugatów ma dość nieokreślony odczyn, który dodatkowo może ulec zmianie po rozpuszczeniu koniugatu i zmieniać się w czasie. Eksperymentem, który pozwoliłby na wyciągnięcie bardziej znaczących i praktycznych wniosków byłaby degradacja hydrolityczna w buforowanych roztworach o różnych pH. Szczególnie istotne byłyby wyniki dla pH lekko kwaśnych, ponieważ gleby w Polsce w większości mają odczyn kwaśny.

4. W badaniach skuteczności chwastobójczego działania otrzymanych koniugatów Autorka zastosowała dostępny handlowo preparat Pielik 85 jako układ porównawczy (kontrolny). Badania te pozwoliły na wyciągnięcie ważnego wniosku, że oligomery uwalniają przyłączony do nich pestycyd. Jednakże koniugaty i preparat kontrolny zostały zastosowane w tak dużej dawce, że ostatecznie skuteczność obydwóch sięgnęła 100%, a różniły się tylko czasem, po którym ta skuteczność została osiągnięta. Był on dłuższy w przypadku koniugatów. Nie wiadomo zatem, który z nich jest skuteczniejszy. Zastosowanie mniejszej dawki obu substancji, zawierającej równoważną ilość substancji czynnej, przy której skuteczność koniugatu i preparatu kontrolnego (a przynajmniej jednego z nich) nie osiągałaby 100% pozwoliłoby na wyciągnięcie wniosku, który z nich, podany w danej dawce, działa skuteczniej.

5. Brak jest informacji, w jakiej postaci był stosowany koniugat w testach skuteczności. Postać ta i jej parametry, takie jak np. stosunek powierzchni

do masy ziaren koniugatu, może mieć bardzo duży wpływ na kinetykę uwalniania pestycydu.

Inne pomniejsze uwagi to:

1. Na stronie 38 rozprawy Autorka pisze o dwuetapowej transestryfikacji wysokocząsteczkowych polihydroksyalkanianów: „Zaletą tej metody jest jednak możliwość otrzymania populacji bioaktywnych koniugatów o zdefiniowanych długościach łańcuchów polimerowego nośnika”. Sformułowanie „lepiej zdefiniowanych” byłoby chyba właściwsze.
2. Pochodne kwasu walerianowego to walerianiany, a nie waleriany
3. Struktury przedstawione na Rys. 2 i 5 oraz na Schemacie 2 zawierają ugrupowanie izokrotonianowe, a nie krotonianowe.

Chciałbym jednak podkreślić, że uwagi powyższe mają w dużym stopniu charakter komentarzy, propozycji i uściśleń, w tym też takich, które wyrażają subiektywną opinię recenzenta, w żaden więc sposób nie wpływają na moją wysoką ocenę merytorycznej wartości pracy.

Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny praca spełnia ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. **Wnoszę zatem do Wysokiej Rady Naukowej Wydziału Chemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Iwony Kwiecień do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Ze względu na wysoki poziom naukowy ocenianej pracy, jej znaczenie dla rozwoju badań podstawowych nad układami kontrolowanego uwalniania pestycydów, potencjalne znaczenie praktyczne i znaczny dorobek naukowy Doktorantki, wnoszę również o wyróżnienie Jej pracy doktorskiej.

K. Szczubiałka

Krzysztof Szczubiałka



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl