

Примљено:	22.07.2022
Орг. јед.	Број
	Прилог

## ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

### ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

Презиме, име једног родитеља и име	Бранковић (Драган) Милица
Датум и место рођења	22.12.1991. Ниш, Србија

### Основне студије

Универзитет	Универзитет у Нишу
Факултет	Природно-математички факултет
Студијски програм	Хемија
Звање	Хемичар
Година уписа	2010
Година завршетка	2013
Просечна оцена	9,73 (девет, 73/100)

### Мастер студије, магистарске студије

Универзитет	Универзитет у Нишу
Факултет	Природно-математички факултет
Студијски програм	Хемија
Звање	Мастер хемичар
Година уписа	2013
Година завршетка	2015
Просечна оцена	9,86 (девет, 86/100)
Научна област	Хемија
Наслов завршног рада	Утицај температуре чувања на садржај укупних флавоноида и мономерних антоцијана у соку и сирупу од ароније

### Докторске студије

Универзитет	Универзитет у Нишу
Факултет	Природно-математички факултет
Студијски програм	Хемија
Година уписа	2015
Остварен број ЕСПБ бодова	150
Просечна оцена	10,00 (десет, 00/100)

### НАСЛОВ ТЕМЕ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Наслов теме докторске дисертације	Развој и примена прелиминарних скрининг метода за процену садржаја резидуалних пестицида у јабукама техникама масене спектрометрије
Наслов теме докторске дисертације на енглеском језику	Development and application of preliminary screening methods for the assessment of pesticide residues in apples by mass spectrometry techniques
Име и презиме ментора, звање	Дарко Анђелковић, доцент
Број и датум добијања сагласности за тему докторске дисертације	НСВ број 8/17-01-009/19-006 У Нишу, 04. 11. 2019. године

### ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Број страна	363 стране
-------------	------------

Број табела	103 табеле	
Број прилога	52 прилога (7 табела и 45 слика)	
<b>ПРИКАЗ НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КАНДИДАТА који садрже резултате истраживања у оквиру докторске дисертације</b>		
<b>Р. бр.</b> <b>Аутор-и, наслов, часопис, година, број волумена, странице</b> <b>Категорија</b>		
1	<p>Дарко Анђелковић, <b>Милица Бранковић</b>, Предраг Миловановић, Гордана Коцић, <i>Development of a screening method for selected pesticides in apples by direct injection ESI/MS</i>, Food Control, 2022, 108620</p> <p>Производња јабука је условљена употребом пестицида, с обзиром да они доприносе задовољавајућем приносу воћа. Учсталост употребе пестицида заједно са здравственим ризицима који их прате изискује потребу за континуираним мониторингом количине пестицида у хранама. Актуелне методе анализе су углавном квантитативне и заснивају се на ГЦ/МС и ЛЦ/МС техникама. Рад се бави развојем скрининг методе за анализу пестицида на принципу ЕСИ/МСа са директном инјекцијом узорка. Развијена метода је једноставнија од популарних метода, па се може употребљавати у најранијој фази скрининга, као квалитативна метода. Скрининг се може спровести у року од 13 минута са максимум 300 <math>\mu\text{L}</math> узорка. Процењене границе детекције методе су испод МДК вредности испитиваних пестицида.</p>	M21
2	<p>Дарко Анђелковић, <b>Милица Бранковић</b>, Гордана Коцић, Сања Митић, Радмила Павловић, <i>Sorbent-excluding sample preparation method for GC-MS pesticide analysis in apple peel</i>, Biomedical Chromatography, 2020;34:e4720</p> <p>Рад се бави развојем методе за анализу резидуала 5 пестицида у кори јабуке ГЦ/МС техником. Припрема узорка је релативно проста и не укључује рутинску употребу сорбената. Матрикс ефекат, проблем селективности за боскалид и нижи принос екстракције бифентрина су проблеми који су доведени у везу са присуством воскова у екстракту коре јабуке. Развијена припрема узорка резултује отклањањем воскова, који су идентификовани као главне интерференце у ГЦ/МС анализи. Развијена метода је примењена у анализи јабука из засада, које су третиране комерцијалним препаратима пираметанила, ципродинила и боскалида. С обзиром да метода имплементирају економичне реагенсе, може се користити као брза, економична и поуздана скрининг метода.</p>	M23
3	<p><b>Милица Бранковић</b>, Дарко Анђелковић, Христина Коцић, Гордана Коцић, <i>Assessment of GC-MS response of selected pesticides in apple matrices related to matrix concentration</i>, Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2019, 54:5, 376–386.</p> <p>Инструментални одзив пестицида у сложеним матриксима је подложен варијацијама услед интеракција коекстрактованих једињења са пестицидима или са ГЦ-МС системом. Овај рад се бави испитивањем магнитуде тих интеракција тј. такозваним матрикс ефектом. Праћен је одзив пираметанила, ципродинила, трифлоксистробина и бифентрина у хексанским екстрактима коре и пулпе Грени Смита, Златног Делишеса и Деми Ружа, различитим у концентрацији матрикса. Матрикс ефекат се је кретао од -0,05 до 146 % у зависности од пестицида и врсте матрикса. Најизраженија варијација је уочена у екстрактима Грени Смита – појачање одзива у пулти и супресија одзива у кори. Са разблажњем, матрикс ефекат се смањио али у различитој мери.</p>	M23
4	<p><b>Милица Бранковић</b>, Дарко Анђелковић, Христина Коцић, Гордана Коцић, <i>The apple-matrix effect on GC/MS response of cyprodinil, pyrimethanil and trifloxystrobin standards</i>, Advanced technologies, Технолошки факултет, 2018, 7, 2, pp. 19–24.</p> <p>Рад се бави праћењем понашања одзива стандарда пираметанила, ципродинила и трифлоксистробина, концентрације 5 <math>\mu\text{g mL}^{-1}</math> припремљеног у хексану и припремљеног са различитим уделима хексанских екстраката коре и пулпе Грени Смита. Одзив трифлоксистробина се није значајно променио ни у једном од матрикса, док је значајно другачији одзив пираметанила и ципродинила уочен и у екстрактима коре и у екстрактима пулпе јабуке. У неразблаженом екстракту пулпе, вредности матрикс ефекта су 154 и 76 % за пираметанил и ципродинил, респективно. У неразблаженом екстракту коре, вредности су -49 % за пираметанил и -30,2 % за ципродинил. Промена у одзиву пестицида остаје значајна чак и након разблаживања екстракта.</p>	M51
5	<p><b>Милица Бранковић</b>, Дарко Анђелковић, Гордана Коцић, Сања Митић, <i>GC-MS analysis of boscalid in apple orchard samples from the region of Jablanica – Vučje</i>, Proceedings 27<sup>th</sup> International Conference Ecological Truth and Environmental Research – EcoTER'19, 2019 pp. 53-57, 978-86-6305-097-6.</p> <p>Комерцијална производња јабука подразумева употребу пестицида, у току фазе раста или и у току фазе сазревања воћа после брана, што може условити појаву остатака пестицида и у свежем воћу и у прераденим. Овај рад се бави одређивањем остатака боскалида, пестицида из класе фунгицида у јабукама, након пет месеци од апликовања комерцијалног препарата. Узорци су анализирани брзом методом од неколико корака, која задовољава валидационе параметре САНТЕ правила. ГЦ-МС анализа узорака јабуке из воћњака је показала да је количина остатака боскалида испод МДК тј. износи 0,1932, 0,3090 и 0,7014 <math>\text{mg kg}^{-1}</math> у узорцима Златног Делишеса, Грени Смита и Ајдареда, респективно.</p>	M33
6	<p>Дарко Анђелковић, <b>Милица Бранковић</b>, Гордана Коцић, <i>Suitability of procedural calibration standards after long-term storage for pesticide analysis in apple peel</i>, Proceedings 28<sup>th</sup> International Conference Ecological Truth And Environmental Research – EcoTER'20, 2020, pp. 136-142, 978-86-6305-104-1.</p> <p>Најпоузданiji начин квантификације пестицида се заснива на процедуралним стандардима, јер они компензују матрикс ефекат и евентуални низак принос екстракције. Припрема процедуралних стандарда подразумева спајковање узорка пестицидима на самом почетку обраде узорка, а затим целокупну обраду узорка, тако да се троши више времена и ресурса у односу на квантификацију у стандардима у растворачу или бланку екстракту узорка. Циљ испитивања је био утврдити колико се дуго процедурални стандарди могу чувати и користити, а да не дође до разлагања аналиста и алтерације у параметрима калибрационе функције. Испитивање је вршено са процедуралним стандардима на бази коре јабуке и са 5 пестицида који се користе у третману засада јабука.</p>	M33
7	<p>Дарко Анђелковић, <b>Милица Бранковић</b>, Гордана Коцић, <i>Laboratory scaled evaluation of sorption behavior for five pesticides in apple peel: effect of contact time</i>, Proceedings 28<sup>th</sup> International Conference Ecological Truth And Environmental Research – EcoTER'20, 2020, pp. 143-147, 978-86-6305-104-1.</p>	M33

восковима. Степен сорпције који зависи од хемијских особина пестицида и воскова, али и времена контакта пестицида са плодовима, у крајњој линији одређује перзистентност пестицида у плодовима. Ово испитивање је имало за циљ да утврди резидуале 4 фунгицида и 1 инсектицида у кори јабуке, након потапања плодова јабуке у раствор пестицида у различитом трајању. Испитивање вршено у лабораторијским условима је показало да са порастом дужине контакта плодова са пестицидима, количина пестицида у кори расте.

Дарко Анђелковић, Милица Бранковић, Гордана Коцић, *Laboratory scaled evaluation of sorption behavior for five pesticides in apple peel: effect of pesticide concentration*, Physical Chemistry 2021 (Book of Abstracts), pp.123

Плодови јабуке су често изложени третману пестицида, поготову у крајњим фазама производње јабука. Интеракција молекула пестицида са плодом почиње сорпцијом на кутикули путем интеракција са кутикуларним восковима. Степен сорпције који зависи од хемијских особина пестицида и воскова, али и времена контакта пестицида са плодовима, у крајњој линији одређује перзистентност пестицида у плодовима. Ово испитивање је имало за циљ да утврди резидуале 4 фунгицида и 1 инсектицида у кори јабуке, након потапања плодова јабуке у растворе пестицида разнотипних концентрација. Испитивање вршено у лабораторијским условима је показало да са порастом концентрације пестицида у контактном раствору, количина пестицида у кори расте.

Дарко Анђелковић, Милица Бранковић, *GC/MS pesticides analysis in apple peel: A method for waxes elimination*, Physical Chemistry 2021 (Book Of Abstracts), pp. 128

Кора јабуке поседује својства природне баријере и може задржати одређену количину аплицираних пестицида. Самим тим кора може послужити као индикатор присуства пестицида у плодовима. Циљ овог испитивања је био развити методу припреме коре јабуке, погодну за сукcesивну ГЦ/МС анализу. Погодност пре свега означава могућност елиминације воскова из коре развијеном припремом узорка, с обзиром да су воскови идентификовани као главне интерференце у ГЦ/МС анализи јабука. Развијена метода је економична и брза, јер не укључује употребу скупих реагенаса.

M34

8

Кора јабуке поседује својства природне баријере и може задржати одређену количину аплицираних пестицида. Самим тим кора може послужити као индикатор присуства пестицида у плодовима. Циљ овог испитивања је био развити методу припреме коре јабуке, погодну за сукcessивну ГЦ/МС анализу. Погодност пре свега означава могућност елиминације воскова из коре развијеном припремом узорка, с обзиром да су воскови идентификовани као главне интерференце у ГЦ/МС анализи јабука. Развијена метода је економична и брза, јер не укључује употребу скупих реагенаса.

M34

9

**НАПОМЕНА:** уколико је кандидат објавио више од 3 рада, додати нове редове у овај део документа

## ИСПУЊЕНОСТ УСЛОВА ЗА ОДБРАНУ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Кандидат испуњава услове за оцену и одбрану докторске дисертације који су предвиђени Законом о високом образовању, Статутом Универзитета и Статутом Факултета.

ДА

Кандидат је остварио потребан број ЕСПБ бодова (150 ЕСПБ) на докторским академским студијама за оцену и одбрану докторске дисертације.

У научној области предложене теме докторске дисертације кандидат има објављен 1 научни рад категорије M23 који је повезан са садржајем докторске дисертације, у којем је он први аутор, објављен у часопису са импакт фактором са SCI листе, односно SCIE листе.

Кандидат такође има објављен 1 научни рад категорије M51 у часопису који издаје Универзитет у Нишу или факултет Универзитета у Нишу.

Додатно, у оквиру проблематике која се обрађује у докторској дисертацији, кандидат као коаутор има објављена 2 научна рада категорије M20, 3 научна рада категорије M33 и 2 научна рада категорије M34.

## ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Кратак опис појединих делова дисертације (до 500 речи)

Дисертација се састоји из 8 поглавља, написана је на 363 стране и садржи 186 слика и 103 табеле. Прилог дисертације се састоји из 10 подпоглавља и садржи 7 табела и 45 слика.

У поглављу **Увод** (2 стране) дат је преглед проблематике употребе пестицида у производњи јабука и истакнуте су основне карактеристике и намена испитиваних пестицида. Такође, дат је преглед актуелне ситуације по питању аналитичких метода и образложен значај развоја и примене брзих метода за одређивање пестицида у воћу.

У поглављу **Теоријске основе** (46 страна) пружени су основни подаци о пореклу, производњи и најзначајнијим сортама јабуке на тржишту. Дат је осврт на састав и улогу коре јабуке у односу на интеракцију са ксенобиотицима. Пружени су основни подаци о пестицидима у погледу класе једињења којој припадају, као и о хемијским и фитосанитарним карактеристикама сваког испитиваног пестицида понаособ. Извршен је преглед хемијских средстава за заштиту биља која садрже испитиване пестициде, а која су законом дозвољена за употребу у Републици Србији. Аналитичке методе које се користе за анализу пестицида су презентоване са аспекта припреме узорака и са аспекта инструменталних аналитичких техника. Приказане су аналитичке карактеристике техника хроматографије и масене спектрометрије са освртом на актуелне масене спектрометре. Презентовани су основни параметри и поступци у оквиру валидације аналитичких метода.

У поглављу **Експериментални рад** (29 страна) презентовани су план и методика експерименталног рада, коришћени аналитички инструменти, потрошни материјал и помоћни инструменти. Описане су процедуре у оквиру прелиминарних испитивања одређиваних пестицида на примењеним инструменталним конфигурацијама, као и процедуре у оквиру развијених аналитичких метода и њихове валидације.

У поглављу **Резултати** (145 страна) табеларно и графички су приказани резултати спроведених истраживања, који укључују резултате испитивања перформанси 4 имплементиране инструменталне конфигурације у односу на испитивање пестициде, резултате развоја и валидације 7 аналитичких метода, као и резултате примене 2 развијене аналитичке методе.

Поглавље **Лискусија** (21 страна) се састоји из 3 подпоглавља. Поглавље **Хемијско-технички аспект**

аспекти развијених метода приказује компаративну анализу основних параметара валидације развијених метода.

Поглавље Економски аспект развијених метода приказује основне параметре финансијске анализе развијених метода и принцип обрачуна цене скрининга, који укључује дефинисање финансијских трошкова и радних операција на примеру једне од метода. Након тога ово подпоглавље упоређује економичности анализа пестицида у јабукама методама са развијеном и са *QuEChERS* припремом узорка.

У поглављу **Закључак** (2 стране) сумирани су резултати и изведени закључци истраживања.

Поглавље **Литература** (10 страна) садржи списак научних радова и осталих извора информација консултованих у оквиру израде дисертације.

У поглављу **Прилог** (49 страна) приказан је биоактивни профил јабуке као врсте воћа, најчешћа оболења јабуке, њихови узрочници и заштита. Дат је приказ могућих хемијских структура EI и ESI/MS<sup>n</sup> фрагмената молекула пестицида. Приказани су резултати ESI/MS<sup>1</sup> карактеризације коришћених растворача у погледу њихове чистоће тј. присуства *background* јона и детаљније су приказани инструментални параметри у оквиру једне од имплементираних инструменталних конфигурација. Прилог такође садржи допунске UV/VIS и LC/MS хроматограме и масене спектре.

## ВРЕДНОВАЊЕ РЕЗУЛТАТА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Ниво остваривања постављених циљева из пријаве докторске дисертације (*до 200 речи*)

Кандидат Милица Бранковић остварила је циљеве истраживања презентоване у оквиру пријаве теме докторске дисертације. Развијено је неколико аналитичких метода за одређивање пестицида у јабукама.

Развијени су упрошћени поступци припреме узорка за анализу који резултују изоловањем пестицида из матрикса јабуке са задовољавајућим степеном ефикасности уз употребу екстракционог средства одговарајућег по селективности, економичности и компатибилности са примењеном инструменталном техником и који резултују екстрактом задовољавајуће чистоће у погледу интерференција са аналитима или утицаја на перформансе инструмента.

Извршена је примена одабраних метода у испитивању миграционих особина пестицида кроз плод јабуке, односно испитан је и потврђен ретенциони капацитет коре, чиме је оправдано таргетирање коре јабуке за анализу као сегмента плода. Такође је извршен скрининг испитиваних пестицида у одабраним комерцијално најзначајнијим сортама јабуке са тржишта.

Вредновање значаја и научног доприноса резултата дисертације (*до 200 речи*)

Добијени резултати истраживања су оригинални, научно утемељени и значајни у областима аналитичке хемије, испитивања квалитета намирница и хемије животне средине. С обзиром да су актуелне званичне методе за анализу пестицида у воћу углавном *QuEChERS* типа, може се закључити да је развој алтернативних метода погодних за брзу процену присуства остатака пестицида у јабукама оправдан.

На основу презентованих резултата се закључује да су развијене методе са упрошћеном припремом узорка економичније и дају смернице ка бржем и економичнијем путу у процени присуства/одсуства пестицида у јабукама. Развијене методе могу бити од значаја за мала и средња предузећа или индивидуалне производи воћа, јер су економичнија алтернатива званичним методама за прелиминарну процену квалитета плодова у погледу резидуала пестицида, а варијације у начинима припреме узорка и имплементираним инструменталним техникама пружају избор најповољније методе анализе у погледу осетљивости, брзине и исплативости.

На основу библиографије кандидата може се утврдити да је део резултата дисертације верификован објављивањем у часописима категорије M20 и M50 и презентацијом на међународним научним скуповима.

Оцена самосталности научног рада кандидата (*до 100 речи*)

На основу увида у достављени материјал и познавања кандидата током претходних нивоа студија, комисија закључује да кандидат Милица Бранковић поседује потребна стручна знања и способности, и да је овладао техникама рада које се примењују у оквиру Хемије, и ближе у оквиру Хемије животне средине. Комисија сматра да је кандидат показао самосталност у истраживању које је предмет ове дисертације и у области за коју се определио.

## ЗАКЉУЧАК (*до 100 речи*)

Комисија оцењује да докторска дисертација под називом *Развој и примена прелиминарних скрининг метода за процену садржаја резидуалних пестицида у јабукама техникама масене спектрометрије*, аутора Милице Бранковић, представља оригиналан и самосталан научни рад који даје допринос научној заједници и предлаже Наставно-научном већу Природно-математичког факултета Универзитета у Нишу да прихвати овај извештај и да кандидату Милици Бранковић, студенту докторских студија на Природно-математичком факултету Универзитета у Нишу на студијском програму ХЕМИЈА, одобри одбрану докторске дисертације.

## КОМИСИЈА

Број одлуке Научно-стручног већа за природно математичке науке о именовању Комисије

Универзитет у Нишу, НСВ број 8/17-01-007/22-022

Датум именовања Комисије

12.07.2022

P. бр.	Име и презиме, звање	Потпис
	др Емилија Пецев Маринковић, ванредни проф. НО ХЕМИЈА УНО Аналитичка и физичка хемија (Научна област)	председник <i>Емилија Пецев Маринковић</i>
1.	Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу (Установа у којој је запослен)	
2.	др Дарко Анђелковић, доцент НО ХЕМИЈА УНО Хемија (Научна област)	ментор, члан <i>Дарко Анђелковић</i>
3.	др Софија Ранчић, ванредни проф. НО ХЕМИЈА УНО Аналитичка хемија (Научна област)	члан <i>Sofija Rančić</i>
4.	др Константин Илијевић, доцент НО ХЕМИЈА УНО Хемија животне средине (Научна област)	члан <i>Константин Илијевић</i>
5.	др Ивана Костић Кокић, научни сарадник НО ХЕМИЈА (Научна област)	члан <i>Ивана Костић Кокић</i>

Датум и место:

*22.07.2022. Ниш*