

Prof. dr hab. Jan Cz. Dobrowolski
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa
Narodowy Instytut Leków, Warszawa

Warszawa, 26 marca 2017 r.

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Sujki pt. **Zastosowanie spektroskopii FT-IR do wykrywania zafalszowań i identyfikacji wybranych napojów spirytusowych**, wykonanej w Katedrze Chemii Wydziału Nauk o Żywności SGGW w Warszawie i promowanej przez Pana dr hab. Piotra Koczonia.

1. Znaczenie podjętego zagadnienia

Pani mgr inż. Katarzyna Sujka podjęła zagadnienie z zakresu Chemii Żywności stosując pomiary metodami spektroskopii w podczerwieni opracowane za pomocą metod chemometrycznych. W ten sposób skonstruowała modele statystyczne identyfikacji wybranych substancji, surowca i pochodzenia napojów spirytusowych. Doktorantka przeanalizowała ponad 45 wódek otrzymanych z różnych surowców i ponad 20 whisky pochodzących od różnych producentów.

Podjęte zagadnienie jest ważne dla zastosowań spektroskopii oscylacyjnej w analizie napojów alkoholowych. Duży wachlarz metod stosowanych do tego celu jest zdominowany przez metody chromatograficzne. Pomiarów metodą IR jest niewiele. Spośród metod spektroskopii oscylacyjnej stosuje się raczej pomiary ramanowskie lub w bliskiej podczerwieni w których woda interferuje mało. Artykuł przeglądowy z 2015 r. w *Food Analytical Methods* poświęcony metodom analizy wódek wymienia pomiary IR tylko zespołu Sujka-Koczoń.

Podjęte zagadnienie jest zdecydowanie ważne dla gospodarki kraju. Polski przemysł produkuje rocznie 288 mln litrów napojów spirytusowych dostarczając ponad 10 mld zł do budżetu państwa. W samym roku 2013 polski eksport wódek wzrósł o niemal 20%, a w latach 2015-2019 przewiduje się, że skumulowany roczny wskaźnik wzrostu rynku wódki w Europie zwiększy się o 0.89%.

Badania autentyczności napojów alkoholowych są istotne dla zdrowia publicznego i zwalczania przestępczości gospodarczej. W 2010 r. *World Health Organization* i *Związek Pracodawców Polski Przemysł Spirytusowy* szacowały nierejestrowane spożycie alkoholu w Polsce na 12.8%-15% całości rynku. Konsumpcja produktów o niekontrolowanej jakości stanowi duży problem zdrowia publicznego, a nielegalny obrót towarami jest trudnym problemem społecznym przynoszącym znaczne straty Polskiej gospodarce.

Zatem badania Doktorantki znakomicie wpisują się w lukę światowych badań nad analizą napojów spirytusowych i mogą mieć znaczące implikacje dla gospodarki kraju, zdrowia publicznego i zwalczania przestępczości gospodarczej.

Szkieletem pracy była weryfikacja trzech hipotez o możliwości konstrukcji modeli statystycznych pozwalających, zidentyfikować producenta lub/i markę handlową: 1. wódki, 2. whisky, oraz 3. oznaczyć etanol, metanol, aldehydy, estry oraz fuzle i kwasowość. W tym celu konieczne było: a) przygotowanie bazy widm IR, b) wykonanie analiz zgodnych z obowiązującymi normami, c) konstrukcja modeli dyskryminacyjnych w oparciu o widma IR, i d) opracowanie modeli kalibrujących pomiary IR względem wyników analiz wykonanych wg norm.

W części III. *Materiał i metodyka badań Autorka* wymienia zwięźle szczegóły dotyczące badanych próbek, aparatury, sposobów pomiaru, norm oraz stosowanych metod statystycznych. Przedstawiła też skład zafałszowanych wódek i whisky lecz nie znalazłem uzasadnienia przyjętej symulacji składu nielegalnych alkoholi. Pojawia się też pytanie czy nie warto było zwrócić się o próbki do odpowiedniej agencji policji aby uzyskać "prawdziwe" zafałszowane alkohole?

Część IV. to *Omówienie i dyskusja wyników*. Zaczyna się ono od ogólnej charakterystyki widm IR wódek i whisky. Mimo iż praca ma charakter analityczny, w którym abstrahuje się od fizycznej interpretacji widm, mnie jako fizykochemika uderza brak prostego przypisania pasm ciekłej wody. Jeszcze lepiej byłoby umieścić go w części literaturowej. Dalej jednak znajdujemy wystarczające przypisania pasm poszczególnych substancji obecnych w napojach spirytusowych. Może więc opis pasm wody wydał się Autorce zbyt oczywisty? Choć z drugiej strony fizykochemicy badają go od ponad 80 lat i ciągle znajdują nowe szczegóły.

Dalej na ok. 25 stronach mgr Sujka prezentuje kilkanaście rysunków z wieloma widmami IR wódek i whisky na każdym z nich. Z natury rzeczy pasma wody są w okolicach maksimów zniekształcone. Jednak pasma deformacyjne wody ujawniają ponadto sinusoidalne charakterystyki (np. rys. 3), które są artefaktami związanymi z rezonansem światła podczerwonego z oknami wąskich kiuwet. Ten fakt zapewne umknął uwadze Doktorantki bo pozostał bez komentarza. Jest to zrozumiałe w świetle słów zamieszczonych na str. 63: "*W zakresie spektralnym 880–370 cm⁻¹ wstępuje szerokie pasmo [mające] niską wartość diagnostyczną....*" Dalej Autorka przedstawia literaturowe interpretacje innych obserwowanych pasm. Z punktu widzenia spektroskopisty niektóre przypisania są nieprecyzyjne. Do części z nich odnoszę się w osobnym punkcie.

Następnie Pani Sujka omawia modele referencyjne analizy konstruowane w celu oznaczania wybranych składników badanych napojów spirytusowych metodami PLS (Częściowych Najmniejszych Kwadratów) oraz PCA (Analizy Czynniki Głównych). Podstawą modeli była kalibracja parametrów widm IR względem danych uzyskanych z analiz przeprowadzonych wg norm. Do dalszej pracy Doktorantka wybrała modele referencyjne oznaczania etanolu, dla których współczynniki korelacji przewyższały 0.95. Jak można było się spodziewać, wśród modeli nie znalazł się ani jeden oparty na sinusoidalnie zaburzonym zakresie widma poniżej 850 cm⁻¹ (zakresy XI i XII, Tabela 3).

Metodologia postępowania w wypadku oznaczeń fuzli w wódkach i whisky była analogiczna. Pani Sujka wykorzystwała pierwsze pochodne widma oparte na łączonych zakresach widma. Zakres III (ograniczony do 3000-2800 cm^{-1}) był połączony z zakresami VII i IX przy zastosowaniu metody PLS, a zakres IX był połączony z zakresem XIII przy zastosowaniu metody PCA. Dziwić może połączenie zakresów IX i XIII, gdyż zakres drugi, 3100-850 cm^{-1} , zawiera w sobie zakres pierwszy, 1100-1000 cm^{-1} . Prawdopodobnie chodziło o zwiększenie wagi statystycznej pasm obszaru IX, gdzie występują drgania rozciągające $\nu(\text{C-O})$ wyższych alkoholi alifatycznych - głównych składników fuzli. Jednak w rozprawie komentarza na ten temat nie znalazłem.

Podobne łączenie zakresów Autorka zastosowała przy konstrukcji modeli referencyjnych oznaczania aldehydów w wódkach i whisky na podstawie pierwszej pochodnej widma. I znów zakres XIII zawierający prawie całe widmo został uzupełniony o zawierające się w nim zakresy III i V. Ponownie sens statystyczny znajduję w zwiększeniu wagi zakresów w którym występują pasma drgań rozciągających $\nu(\text{C-H})$ i $\nu(\text{C=O})$ grup aldehydowych. Wyjaśnienia takiej metodyki jednak w pracy nie znalazłem.

Modele referencyjne oznaczania estrów w wódkach i whisky na podstawie pierwszej pochodnej widma Doktorantka oparła na zakresach III, VII, VIII i IX. Obszary te są charakterystyczne dla drgań rozciągających $\nu(\text{C-H})$ grup alifatycznych, $\nu(\text{C-O})$ grup estrowych. Ciekawe, że zabrakło obszaru V typowego dla drgań $\nu(\text{C=O})$. Wreszcie modele referencyjne oznaczania kwasowości ogólnej w wódkach i whisky na podstawie pierwszej pochodnej widma, Pani Sujka oparła na zakresach 3100-2800, 1800-1400 i 1200-1000 cm^{-1} . Są to zakresy III, V, VI, VIII i IX, w których występuje większość charakterystycznych pasm drgań kwasów alifatycznych.

Ostatnia część pracy poświęcona jest analizie dyskryminacyjnej badanych napojów spirytusowych. Autorka szukała takich charakterystyk IR wódek i whisky, które najlepiej rozróżnią wódki i whisky ze względu na typ surowca, obecność furfuralu, markę, producenta i kraj produkcji. Przynależności danego napoju do określonej kategorii Doktorantka oceniała na podstawie odległości Mahalanobisa. Im mniejszy jest dystans wartości wybranej charakterystyki od punktu centralnego reprezentantów danej kategorii, z tym większym prawdopodobieństwem dany napój mógł być przypisany do danej grupy. Tak jak uprzednio, Pani Sujka wykorzystywała różne zakresy widm i ich pierwszej i drugiej pochodnej, a liczby niezależnych pomiarów były często znacznie większe od 100. W zasadzie wszystkie skuteczne rozróżnienia Autorka uzyskała dla modeli dwuwymiarowych, czyli dla par produktów takich jak whisky szkocka i irlandzka, wódka wytworzona z pszenicy lub z ziemniaków.

4. Podsumowanie

Przedstawiona rozprawa doktorska mgr Katarzyny Sujki **Zastosowanie spektroskopii FT-IR do wykrywania zafalszowań i identyfikacji wybranych napojów spirytusowych**, w Katedrze Chemii Wydziału Nauk o Żywności SGGW w Warszawie i promowanej przez Pana dr hab. Piotra Koczonia stanowi wyraźny wkład naukowy w badania napojów spirytusowych metodą spektroskopii w średniej podczerwieni wspartej metodami chemometrycznymi. W wyniku swoich prac Pani mgr inż. Katarzyna Sujka wykazała, że możliwe jest oznaczanie z wystarczającą dokładnością najważniejszych składników napojów spirytusowych metodą IR, mimo tego, iż dokładność tych oznaczeń maleje ze spadkiem stężenia badanego składnika. Modele rozróżniające typ surowca, obecność furfuralu, markę, producenta i kraj produkcji badanych wódek i whisky, skonstruowane przez Doktorantkę, stanowiąc mogą użyteczne narzędzie identyfikacji napoju spirytusowego. Moim zdaniem zminiaturyzowane przenośne spektrometry IR pozwalają zastosować metody opracowane przez Doktorantkę w monitorowaniu różnych etapów produkcji, a także na granicach, w kontrolowanych magazynach, czy nawet w patrolach drogowych. Dlatego badania Pani mgr inż. Katarzyny Sujki mogą mieć implikacje dla gospodarki kraju, zdrowia publicznego i zwalczania przestępczości gospodarczej.

Doktorantka jest autorką trzech publikacji w dobrych czasopismach z listy Science Citation Index o łącznym czynniku wpływu $IF > 5$. Jest też autorką 7 publikacji w czasopismach wymienionych na liście B Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz 3 punktowanych przez Ministerstwo w inny sposób. Liczba tzw. punktów ministerialnych Jej wszystkich publikacji przekracza 150. Pani mgr inż. Sujka jest też współautorką 24 prezentacji konferencyjnych, wygłosiła jeden referat na konferencji krajowej, odbyła jedno szkolenie krajowe i dwutygodniowy staż na uniwersytecie w Isparcie w Turcji. Była też wykonawcą w projekcie Juventus Plus. Jej dotychczasowa aktywność naukowa wskazuje na to, że jest dobrym młodym naukowcem, podejmującym nie tylko zadania związane z realizacją pracy doktorskiej, ale szerzej patrzącym na zagadnienia zastosowania metod spektroskopii IR w chemii żywności.

W związku z powyższym uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Sujki spełnia warunki Ustawy z dnia 27 lipca 2005 r. **Prawo o Szkolnictwie Wyższym** (Dz. U. 2005 r. Nr 164, poz. 1365 z późniejszymi zmianami, Dz. U. z 2016 r. poz. 1842, 1933, 2169, 2260, z 2017 r. poz. 60.) oraz Artykułu 17 Ustawy z 14. marca 2003 r. **O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki** (Dz. U. Nr 65, poz. 595, ze zm. w Dz. U. z 2005 r. Nr 164, poz. 1365 oraz w Dz. U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455). Wnoszę zatem o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Sujki do następnych etapów przewodu doktorskiego.


Jan Cz. Dobrowolski