



Warszawa 11.12.2018

dr hab. inż. Stanisław Ptasznik prof. IBPRS
Pracownia Przetwórstwa Tłuszczów
Zakład Technologii Mięsa i Tłuszczu
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego
im. prof. Wacława Dąbrowskiego
stanislaw.ptasznik@ibprs.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Reder

pt. „Przydatność spektroskopii w średniej podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-MIR) do szybkiej, wieloelementowej oceny wybranych olejów jadalnych po smażeniu produktów spożywczych”

„The applicability of Fourier transformed mid infrared spectroscopy (FT-MIR) for versatile, rapid assessment of selected edible oils for frying food products”

wykonanej w Katedrze Chemii Wydziału Nauk o Żywności SGGW w Warszawie.

Promotor: dr hab. Piotr Koczoń

Recenzja została wykonana na podstawie umowy o dzieło zgodnie z uchwałą Rady Wydziału Nauk o Żywności SGGW W Warszawie z dn. 19.10.2018.

1. Ocena formalna pracy – układ, poprawność językowa, cytowanie, wykresy, tablice, bibliografia

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 133 strony i obejmuje:

Część A - streszczenie w języku polskim angielskim, wykaz skrótów i symboli, przegląd literatury, cel i zakres pracy, metodykę pracy, omówienie i dyskusje wyników, podsumowanie, spis literatury (104 pozycje), spis tabel (30 pozycji) i rysunków (50 pozycji) oraz aneks obejmujący tabele nr 22,23,24,25,26,27,28,29,30.

Część B – wykaz dorobku naukowego jako recenzowane prace oryginalne (13 pozycji), doniesienia w materiałach konferencyjnych (streszczenia) (21 pozycji) oraz wyjazdy i staże naukowe (2 pozycje).

Układ jest właściwy dla pracy doktorskiej i zawiera odpowiednie części i tytuły poszczególnych rozdziałów. Tak jak w każdej pracy występują drobne niejasne sformułowania, które nie wpływają na wartość merytoryczną całej rozprawy. Cytowania w pracy są zastosowane we właściwy sposób i wskazują na odpowiednią znajomość zagadnień naukowych w przedmiotowej tematyce przez doktorantkę mgr inż. Magdalenę Reder. Poszczególne tabele i wykresy są wykonane prawidłowo i dają czytelny obraz przedstawianych wartości. Poszczególne spisy tabel i rysunków został zamieszczony odpowiednio w p.7 i 8 co, ze względu na znaczną ich liczbę, porządkuje i stanowi ułatwienie dla czytającego.

Na szczególne podkreślenie zasługuje dorobek naukowy doktorantki obejmujący wysoko punktowane oryginalne publikacje z listy A i B MNiSW oraz pozostałe krajowe. Pani mgr inż. Magdalena Reder występuje jako autorka i współautorka w 13 publikacjach, dającym 159 pkt i współczynnik IF 5,698 (obliczenia recenzenta). Znaczący dorobek stanowią również doniesienia na konferencja krajowe i zagraniczne w łącznej ilości 21. Doktorantka uczestniczyła również w dwóch zagranicznych wyjazdach stażowych.

2. Ocena poprawności tytułu

Autorka pracy w sposób poprawny sformułowała tytuł przedstawionej pracy i w pełni opisuje on znajdującą się w niej zawartość.

3. Ocena poprawności celów i hipotez badawczych

Przedstawionym celem pracy było sprawdzenie możliwości zastosowania spektroskopii w średniej podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-MIR) do kontroli jakości olejów po smaźalniczych pozyskanych z punktów gastronomicznych na terenie województwa mazowieckiego, olejów typu frytura poddanych procesowi smażenia frytek mrożonych i świeżych olejów rzepakowych oraz skonstruowanie modeli statystycznych pozwalających na wykonywanie szybkiej, rutynowej i wieloelementowej analizy jakościowej olejów w trakcie i po smażeniu. Cel został określony poprawnie. Doktorantka konsekwentnie w pracy dążyła do realizacji założonego celu dobierając stosowne metody badawcze do poszczególnych oznaczeń wskaźników analitycznych. Przedstawione wyniki badań wskazują na osiągnięcie postawionego celu.

Doktorantka postawiła dwie hipotezy:

1. Istnieje zależność pomiędzy danymi, zebranymi podczas rejestracji absorpcyjnego widna w podczerwieni, a fizykochemicznymi parametrami olejów posmaźalniczych,
2. Zastosowanie spektroskopii w średniej podczerwieni do analizy olejów posmaźalniczych pozwala na uzyskanie wyników o dokładności porównywalnej z metodami odwoławczymi.

Hipotezy postawione przez doktorantkę są poprawne. Hipoteza nr 1 jest ściśle związana z hipotezą nr 2, będącą jej konsekwencją i mogła być sformułowana tylko jedna hipoteza. Autorka pracy miała prawo postawić dwie hipotezy, skupiając się w drugiej hipotezie na ocenie wyników uzyskanych porównywanymi metodami (FT-MIR i odwoławcze).

4. Ocena nowatorskiego charakteru pracy

Temat pracy doktorskiej jest nowatorski ze względu na metodę wykonania oznaczeń wielu parametrów jakościowych oleju z wykorzystaniem jednego pomiaru spektralnego FT-MIR.

5. Ocena merytoryczna pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska stanowi opracowanie zgodne z tytułem, w którym autor wykazuje, że przy pomocy jednego pomiaru spektralnego nieznanej próbki tłuszczu można wyznaczyć siedem podstawowych parametrów określających jego jakość. Jako materiał badawczy zostały wybrane oleje jadalne rzepakowe i „olej typu frytura”, przed i po smażeniu frytek mrożonych. Bardzo ważnym elementem pracy jest zdefiniowanie statystycznie istotnych zależności pomiędzy danymi spektralnymi próbek olejów po smażeniu, a wynikami oznaczeń standardowych wykonanych dla tych próbek. Przeprowadzone pomiary dostarczyły danych do opracowania modeli referencyjnych w oparciu o technikę częściowych najmniejszych kwadratów. Skalibrowane modele umożliwiają oznaczenie takich parametrów jak: liczba kwasowa oraz wolne kwasy tłuszczowe, liczba nadtlenkowa, liczba jodowa, liczba anizydynowa, całkowita frakcja polarna, zawartości wielo-nienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA) i wyliczenie wartości TOTOX. Doktorantka podała w tabelach sumaryczne wartości wielo-nienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA), natomiast nie podała wartości składowych tej sumy oraz nazwy kwasów tłuszczowych. PUFA dla oleju rzepakowego to suma kwasów linolowego C 18:2 i linolenowego C 18:3. Jestem przekonany, że autorka wie jakie kwasy tłuszczowe składają się na kwasy wielo-nienasycone, ale w przypadku czytających pracę mogą występować niejasności w tej kwestii. Autorka wykonała szereg analiz składu kwasów tłuszczowych i mogła dla przykładu podać pełny skład kwasów tłuszczowych przynajmniej dla jednego oleju rzepakowego. Skład kwasów tłuszczowych dałby przejrzystą charakterystykę stosowanego materiału badawczego.

W olejach roślinnych, w tym oleju rzepakowym, występują w dominujących ilościach kwasy tłuszczowe nienasycone mono-, di-, trienowe o łańcuchach osiemnasto-węglowych. Pozycję podwójnych wiązań określa się zgodnie z IUPAC względem grupy karboksylowej – COOH cząsteczki kwasu tłuszczowego lub też nieraz względem grupy metylowej (n-x). W przypadku kwasu linolowego zapiszemy: kwas 9cis,12cis-oktadekadienowy lub w skrócie 18:2 (9c,12c). Kwas linolowy względem grupy metylowej określimy jako: C 18:2 n-6, n-9. W przypadku oleju rzepakowego będziemy mieli trzy podstawowe nienasycone kwasy tłuszczowe – kwas cis-9-oktadecenowy C18:1 (oleinowy), kwas cis,cis-9,12-oktadekadienowy C18:2(9c,12c) (linolowy), kwas all cis-9,12,15-oktadekatrienowy C18:3(9c,12c,15c) (linolenowy).

Doktorantka w rozdziale 4, „Omówienie i dyskusja wyników”, przedstawiła zgodnie z założeniami pracy, zależności poszczególnych wskaźników analitycznych oznaczonych metodą FT-IR i metodami referencyjnymi. Na podstawie uzyskanych wyników przedstawiła szczegółowo stwierdzenia i wnioski końcowe w rozdziale 5, „Podsumowanie”, które wskazują na osiągnięcie postawionych celów w realizowanej pracy.

6. Ocena znajomości metodologii badań oraz przyjętych i zastosowanych metod badawczych

Metodologia rozprawy jest czytelna a dobrane metody i techniki badawcze odpowiadają zamierzeniu badawczemu. W Rozdziale 3, „Metodyka badań”, autorka właściwie opisała poszczególne metodyki analityczne dotyczące oznaczania liczb charakterystycznych (liczba kwasowa, liczba nadtlenkowa, liczba jodowa, liczba anizydynowa), związków polarnych ogółem, składu kwasów tłuszczowych oraz wyznaczania współczynnika TOTOX.

7. Ocena zastosowanych metod statystycznych

W pracy autorka trafnie dobrała i zastosowała metody analizy statystycznej. Na podkreślenie zasługuje wykorzystanie modelowania statystycznego. Autorka stworzyła modele regresji częściowych najmniejszych kwadratów w programie Total Quant Analyst 8. Dla każdego parametru jakości olejów roślinnych stworzyła oddzielny model PLS (*Partial Least Squares regression*). Weryfikację modeli regresji doktorantka przeprowadziła za pomocą – współczynników determinacji zbioru walidacyjnego i kalibracyjnego, błędów średniokwadratowych predykcji i kalibracji, względnych błędów średniokwadratowych predykcji i kalibracji, wykresów wartości parametrów oznaczonych metodami referencyjnymi od wartości wyznaczonych metodą FT-IR. Charakterystykę stworzonych modeli regresji PLS autorka wykazała w tabeli 9 str.65.

8. Uwagi, pytania i kwestie dyskusyjne

Obowiązkiem recenzenta jest również zwrócenie uwagi na stosunkowo drobne uchybienia zauważone w niniejszej rozprawie takie jak: błędy literowe, interpunkcyjne, nieprecyzyjne i zawile sformułowania niektórych zdań a także brak w wykazie niektórych skrótów np. TOTOX. Uwagi te, wymienione poniżej, nie zmniejszają wartości merytorycznej recenzowanej pracy.

Str. 10, 11: wykaz skrótów i symboli używanych w pracy. Doktorantka zamieściła skróty i symbole w języku angielskim i w nawiasach pełne ich znaczenie. Przy niektórych skrótach brakuje znaczenia angielskiego i tak: AnV – liczba anizydynowa, wg normy ang. „AV – Anisidine Value”; GC - chromatografia gazowa, powinno być „Gas Chromatography”; WKT – Wolne kwasy tłuszczowe, powinno być „FFA – Free Fatty Acids”. Brakuje również w wykazie TOTOX.

Str. 15, 7 wiersz od dołu: „*Proces smażenia prowadzony z udziałem tego tłuszczu (chodzi o olej palmowy wymieniony w poprzednim zdaniu) wiąże się z powstawaniem zmniejszonej ilości izomerów trans, tworzących się jako produkt uboczny w trakcie częściowego uwodornienia.*” . Zdanie jest niezrozumiałe dla czytającego. Proponuję zapis: „ Tłuszcz

palmowy nie zawiera izomerów trans kwasów tłuszczowych, w związku z czym proces smażenia z użyciem tego tłuszczu może powodować tylko i wyłącznie powstawanie niewielkich ilości tych izomerów spowodowane wysoką temperaturą. W przypadku procesu smażenia z zastosowaniem tłuszczu częściowo uwodornionego, izomery trans kwasów tłuszczowych są już obecne w tym tłuszczu jako konsekwencja procesu uwodornienia.”

Str. 22, wiersz 7, 9, 10 od dołu: widnieje słowo „gliceryna”. Jest to potoczne określenie, a poprawna nazwa to „glicerol”

Str. 28, przedostatni wiersz: jest małe „w”, powinno być „W”

Str. 39, wiersz 6, 7 od góry: jest „ Na Rysunku 7 przedstawiono przykładowo widma oleju roślinnego przed smażeniem i po smażeniu”. Powinno być rys. 15, co w następnym zdaniu autorka zaznaczyła. Zostało użyte słowo „oleju roślinnego” a powinno być „rzepakowego” tak jak jest pod rysunkiem 15. W zdaniu pod rys. 15 widnieje słowo „świeżego”, które jest słowem potocznie używanym i nie definiuje parametrów oleju zastosowanego do badań. Słowo „świeży” można spotkać w reklamach np. oleju tłoczonego, ale nie w pracach naukowych. Autorka właściwie użyła w tekście na str. 39 określenie „przed i po smażeniu” i powinna tego określenia używać w całej pracy. Wielokrotnie (str. 53, 54 i dalsze) używane słowo „świeży, świeże, świeżych” nie powinno znaleźć się w pracy naukowej. Rozumiem intencje autorki zastosowania słowa „świeży” w znaczeniu, że nie został jeszcze użyty do smażenia, ale niewiele nam ono mówi o parametrach oleju rzepakowego. Przeglądając tabelę 5 „Material do badań – świeże oleje rzepakowe” widnieją kody próbek, nazwy handlowe i producentów, ale nie stwierdzono określenia „olej rafinowany”, które wskazuje na parametry jakościowe oleju. Nie wiemy jaki czas minął od wyprodukowania tych olejów do badań. Wszystkie wymienione oleje rzepakowe, jak domyślałam się, są olejami rafinowanymi a ich parametry są określone w odpowiedniej normie (PN-A-86908). Na ogół termin przydatności do spożycia rafinowanych olejów rzepakowych wynosi 12 miesięcy, co oznacza, że w tym okresie oleje są przydatne do spożycia. W punkcie 3.1. „Material doświadczalny” powinna być podana charakterystyka, a więc: skład kwasów tłuszczowych, liczby charakterystyczne (LJ – liczba jodowa, LK – liczba kwasowa, LOO – liczb nadtlenkowa, LA – liczba anizydynowa). Doktorantka umieściła taką charakterystykę w Aneksie na str. 119, tabela 21, co w pewnym sensie wyjaśnia zagadnienie materiału użytego do badań. Tytuł tabeli 21. „Wyniki oznaczeń referencyjnych próbek świeżego oleju rzepakowego” proponowałbym zmianę na „Wyniki oznaczeń referencyjnych próbek rafinowanego oleju rzepakowego zastosowanego do badań” Doktorantka powinna zdefiniować znaczenie zastosowanego w pracy słowa „świeży” w odniesieniu do oleju rzepakowego. Np. przyjęto określenie „świeży” dla rafinowanego oleju rzepakowego w tym znaczeniu, że został on użyty do smażenia, o parametrach określonych w tabeli 21. Oleje w opakowaniach jednostkowych pozyskano (zakupiono) z sieci handlowych w kraju.

Str. 41, tytuł: 1.4.4 „Zastosowanie spektrometrii FT-IR do mierzenia jakości jadalnych olejów roślinnych”, nie do mierzenia tylko do oceny jakości. Autorka w pierwszym zdaniu trafnie napisała „do oceny jakości olejów jadalnych”.

Str.54, 3.1. punkt 1. „świeże oleje rzepakowe oraz świeży olej typu frytura” , olej typu frytura jest w tabela 7 F1

Str. 67, 4.1. drugie zdanie: jest „w” powinno być „W”. 8 wiersz od dołu „liczbą nadtlenkową od 10,33 meq O₂/kg”, jednostka to „meq tlenu aktywnego/kg, meq O₂ akt./kg”.

Str. 90, widnieje zapis: „meq O₂/kg”

Str. 97, tytuł rysunku 48, „Zależność pomiędzy współczynnikiem TOTOX oznaczonym metodą referencyjną i metodą FT-IR” . Nie „oznaczonym” tylko wyznaczonym (wyliczonym). To samo str. 98, rys. 49, 50. Autorka poprawnie podaje w p. 3.8. „Wyznaczanie współczynnika TOTOX”.

Str. 120,121, Tabela 22, 23: „Wyniki liczby nadtlenkowej, liczby anizydynowej, TOTOX oraz zawartości PUFA w olejach po smażeniu pozyskanych z punktów gastronomicznych na terenie województwa mazowieckiego” Dla jasności tytułu powinno być dopisane słowo „ w olejach rzepakowych”. Recenzent zauważył, że symbole, nr próbek od S1 do S2, dotyczą olejów rzepakowych, ale czytający musi szukać znaczenia symboli próbek.

9. Podsumowanie pracy

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Reder charakteryzuje się trafnością wyboru tematu, umiejętnością wykorzystania dostępnej bibliografii, sformułowania celów zaplanowanych badań naukowych i wniosków z nich wypływających. Przedstawiony w rozprawie sposób szybkiej, wieloelementowej oceny olejów i tłuszczów za pomocą spektroskopii w średniej podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-MIR), stwarza duże możliwości zastosowania tej metody w badaniach i perspektywicznie w praktyce. Praca ma dużą wartość poznawczą i stanowi podstawę do kontynuowania badań naukowych w tej dziedzinie z rozszerzeniem na inne oleje i tłuszcze.

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Magdaleny Reder spełnia wszystkie wymogi i kryteria, jakim powinna odpowiadać praca na stopień doktora.

Zwracam się do Wysokiej Rady Wydziału Nauk o Żywności Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie o dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Reder do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

