

Olsztyn, 12 luty 2019 r.

Dr hab. inż. Iwona Konopka, prof. UWM
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Wydział Nauki o Żywności
Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pana Abduladhim Moamer M. Albegar
(Bachelor of Agriculture Science, Master of Genetics)

pt. „**Physicochemical characterization of plant oils and their blends
– their thermal changes studied by infrared and Raman spectroscopy**”

wykonanej pod opieką promotora prof. dr hab. Jerzego Hanuzy
oraz promotora pomocniczego dr Lucyny Dymińskiej

Recenzję przygotowano na zlecenie Dziekana Wydziału Inżynieryjno-Ekonomicznego Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, Pana dr hab. inż. Andrzeja Okruszka, prof. UE z dnia 2 stycznia 2019 r.

1. Ogólna charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska liczy łącznie 82 strony numerowane oraz zawiera 17 rysunków oraz 12 tabel. Szczegółowy układ pracy jest następujący:

- 1) Rozdział 1 „**Introduction**”, przedstawiony na stronach 5-13, zawiera motywację Autora do podjęcia badań oraz hipotezy i plan badań,
- 2) Rozdział 2 „**Materials and methods**”, przedstawiony na stronach 14-15, prezentuje skrócony opis materiału badań oraz zastosowanych procedur analitycznych,
- 3) Rozdziały 3, 4 i 5, przedstawione na stronach 16-57, dokumentują wyniki badań oraz prezentują ich dyskusję w zakresie trzech wyodrębnionych eksperymentów,
- 4) Rozdział 6 „**The main achievements of the dissertation**”, przedstawiony na stronach 58-60, podsumowuje wyniki trzech przeprowadzonych eksperymentów,
- 5) Rozdział 7 „**References**”, przedstawiony na stronach 61-72, jest wykazem 123 wykorzystanych źródeł; są to w 100% prace w czasopismach anglojęzycznych, aż 40 z nich pochodzi z ostatnich 10-ciu lat,

- 6) Rozdziały 8, 9, 10, 11 i 12 przedstawiają kolejno wykaz rysunków, wykaz tabel, CV kandydata do stopnia doktora oraz streszczenie rozprawy w języku angielskim i streszczenie w języku polskim.

Zdaniem recenzenta, struktura pracy nie odpowiada klasycznemu układowi dysertacji doktorskiej. W szczególności rozdział „**Introduction**” nie jest wyczerpujący i przedstawia jedynie lakoniczne uzasadnienie podjęcia badań. Zaproponowana struktura rozprawy doktorskiej jest raczej typowa dla prac będących syntezą już opublikowanych wyników badań. Zgodnie z informacjami przedstawionymi w treści rozprawy wyniki badań przedstawione w rozdziałach 3 i 4 już zostały opublikowane (pozycje 11 i 123 z wykazu *References*), natomiast wyniki rozdziału 5 pt. „**Spectroscopic evidence of thermal changes in plant oils during deep-frying – chemical and infrared studies**” są zbliżone tematycznie do ujętych w pracy zgłoszonej do druku w *European Biophysics Journal* pt. „**Thermally induced changes of chosen plant oils recorded by means of infra-red and Raman spectroscopy**”. W opublikowanych pracach oraz w pracy zgłoszonej do druku skład autorów jest zdecydowanie szerszy niż doktorant, promotor i promotor pomocniczy. Autor rozprawy doktorskiej jest proszony o wyjaśnienie roli pozostałych współautorów publikacji tworzących „cykl doktorski” oraz wyjaśnienie, dlaczego nie zdecydował się na przygotowanie dysertacji jako cyklu publikacji.

2. Ocena oryginalności tematu badań

Temat ocenianej rozprawy doktorskiej wpisuje się obszar intensywnie rozwijanych badań w dyscyplinie technologia żywności i żywienia. Dzięki zastosowaniu technik spektroskopowych, takich jak analiza widm w podczerwieni i widm rozproszenia Ramana, powiązanych z zaawansowanymi analizami matematycznymi, możliwe jest w przypadku badania tłuszczów i olejów wyznaczenie różnych wyróżników jakości (liczba kwasowa, liczba anizydynowa, liczba nadtlenkowa, liczba jodowa), wykrywanie zafałszowań innymi olejami, potwierdzanie autentyczności produktu oraz monitorowanie kinetyki różnego typu reakcji i procesów. Te pomiary są możliwe dzięki selektywnej absorpcji światła przez drgające i rotujące grupy funkcyjne oraz ugrupowania atomów w cząsteczkach. Niewątpliwą zaletą technik spektroskopowych jest to, że są to metody nie-destrukcyjne, stosunkowo szybkie i przyjazne dla środowiska.

Szczególną zaletą pracy jest aplikacja do analityki olejów roślinnych widm Ramana, które są zdecydowanie rzadziej wykorzystywane niż spektroskopia w podczerwieni. Do chwili obecnej udowodniono możliwość zastosowania tej techniki do monitorowania zmian zawartości karotenoidów podczas utleniania oliwy.

3. Ocena umiejętności sformułowania problemu badawczego oraz sposobu jego rozwiązania

Autor rozprawy doktorskiej zaproponował następujące hipotezy badawcze:

1. Infrared and Raman spectroscopy methods can be used for quantitative determinations of the Iodine Values of unsaturated plant oils.
2. The physical, chemical and thermal parameters of the final oleic (*sic*) mixture can be theoretically predicted when the characteristics of the primary components are known.
3. The products formed during deep frying of some chosen plant oils and their blends can be identified by the FT-IR spectroscopic methods.

Uznaję, że Autorowi rozprawy udało się dokonać poprawnej walidacji hipotezy 1. Efektem tego etapu badań było udowodnienie, że wyznaczanie liczby jodowej nieznanymi olejów (o liczbie jodowej w przedziale 84 – 221) jest możliwe w funkcji ich wybranych wskaźników spektralnych widm FT-IR i Ramana. Liczbę jodową tych olejów, z dokładnością powyżej 97.6%, można określić na podstawie stosunku intensywności absorpcji widma IR i Ramana w zakresie liczb falowych 1655 i 2852 cm^{-1} , związanych kolejno z wibracjami rozciągającymi $\nu(\text{C}=\text{C})$ i $\nu(\text{CH}_2)$. W kontekście tych osiągnięć chciałabym dodatkowo prosić o potwierdzenie możliwości wykorzystania wyprowadzonych równań do predykcji liczby jodowej próbek margaryn (str. 26 Rozprawy). Czy zawartość wody w margarynie nie będzie wpływać na czułość i selektywność metody?

W przypadku hipotezy 2 Autor rozprawy postanowił wyznaczyć wybrane właściwości blendów olejów roślinnych (liczba jodowa, punkt dymienia) na podstawie wskaźników fizyko-chemicznych olejów tworząc dany blend (biorąc pod uwagę skład kwasów tłuszczowych, sumaryczną zawartość SFA, MUFA i PUFA i temperaturę punktu dymienia). Zaproponował dwie odrębne grupy blendów: 1) blend przeznaczony do smażenia (for deep frying) oraz 2) blend sałatkowy (for salad dressing). Na podstawie przeprowadzonych analiz Autor rozprawy wykazał, że optymalny blend do smażenia jest złożony z oleju palmowego, kokosowego, oleju z otrębów ryżowych i rzepakowego, a optymalny blend sałatkowy to mieszanina oleju krokoszowego, lnianego oraz słonecznikowego lub rzepakowego.

Dyskusyjne jest, moim zdaniem, przyjęcie jako kryterium wyboru dla blendu sałatkowego parametru punktu dymienia (tabela 4.6). Dodatkowo proszę o szerszą dyskusję na temat możliwości „addytywności” komponentów blendu dla wyznaczania parametru „punkt dymienia” oraz wyjaśnienie, dlaczego wytworzony blend ma niższą temperaturę dymienia niż tworzące go oleje (np. blend nr 5 w Tabeli 4.4). Wyjaśnienia wymagają również informacje na rysunku 4.4, które wskazują, że temperatura punktu dymienia oleju/blendu rośnie wraz z sumą kwasów MUFA i PUFA.

W zakresie weryfikacji hipotezy 3 Autor rozprawy poddał 4 oleje (palmowy, kokosowy, ryżowy i rzepakowy) obróbce cieplnej podczas 10 cykli ogrzewania w temp. 180°C przez 4 godz. z 24-godz. przerwami. Dla badanych olejów ocenił wyjściowy skład kwasów tłuszczowych, sumy SFA, MUFA i PUFA, punkt dymienia i liczbę jodową oraz wyznaczył ich widma absorpcji FT-IR i liczby jodowe po każdym cyklu ogrzewania. Rezultatem badań było wykazanie, że długotrwałe ogrzewanie olejów powoduje wyraźne zmiany absorpcji w podczerwieni w zakresach 3400-3600, 1600-1700 i 900-100 cm^{-1} , związane z wibracjami $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ i $\gamma(\text{OH})$. Autor rozprawy wykazał, że podczas ogrzewania oleju w trybie „deep frying” dochodzi do

rozpadu triacylogliceroli do wolnych kwasów tłuszczowych, z równoczesnym zanikiem grup C=C, =C-H i C=O.

Proszę dodatkowo o wyjaśnienie, moim zdaniem, błędnych wartości w tabeli 5.2 dotyczących liczby jodowej użytych olejów.

4. Pozostałe uwagi szczegółowe

Doktorant nie ustrzegł się błędów redakcyjnych podczas przygotowania rozprawy doktorskiej. Do najważniejszych uchybień zaliczam:

- 1) Str. 4 rozprawy – wykaz skrótów jest niepełny, brakuje m.in. UFA, SFA, MIR i LDA,
- 2) Nie jest jednoznacznie wskazane, od kiedy datowane są początki aplikacji spektroskopii w podczerwieni do badań olejów (1905 czy 1950?),
- 3) Przy opisie liczby kwasowej (metodyka) zabrakło odwołania do właściwej normy,
- 4) W opisie metodyki zabrakło szczegółów analizy w zakresie widm Ramana, natomiast na kolejnych stronach powtórzono informacje nt. widm FT-IR/ATR,
- 5) Zauważono błędy w odnośnikach do cytowanych tabel/rysunków (str. 17, str. 39, str. 51, str. 57, str. 60),
- 6) Zauważono rozbieżność w zakresie metodyki kwasów tłuszczowych (str. 14 vs. 46); przypuszczam, że wykorzystywano chromatografię GC-FID, a nie HPLC,
- 7) Trudno nazwać skład kwasów tłuszczowych oleju jako „chemical characterization” (patrz tabela 3.1),
- 8) Nie rozumiem w tytule tabeli 4.1 zasadności użycia pojęcia „cost”, w tabeli nie ma tego typu danych,
- 9) Przy analizie kwasów tłuszczowych powinno być używane pojęcie „share” zamiast „content”; badano jedynie procentowe udziały kwasów,
- 10) W tabeli 4.4, dla wartości „Calc” występują braki do 100% udziałów kwasów tłuszczowych; proszę o wyjaśnienie niedoborów?,
- 11) W tabeli 4.5 Autor powołuje się na tabelę 4.1 w zakresie liczb jodowych, podczas gdy tabela 4.1 nie zawiera tych danych; proszę o wyjaśnienie,
- 12) Zauważono pomyłki w postaci „oleic mixture” zamiast „oils mixture” oraz „rice brain oil” zamiast „rice bran oil”.

5. Podsumowanie oceny pracy i wniosek końcowy

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska pt. *„Physicochemical characterization of plant oils and their blends – their thermal changes studied by infrared and Raman spectroscopy”* stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego zastosowania spektroskopii w podczerwieni do oceny jakości olejów roślinnych, ich blendów oraz monitorowania zmian jakościowych olejów podczas ich obróbki termicznej. W rozprawie zaproponowano ponadto nowatorskie zastosowanie spektroskopii Ramana.

W toku realizacji badań doktorskich Pan Abduladhim Moamer M. Albegar przeprowadził analizy składu kwasów tłuszczowych liczych olejów roślinnych i ich blendów, dokonał analizy wybranych wyróżników jakościowych (liczba jodowa, liczba kwasowa, liczba nadtlenkowa, liczba

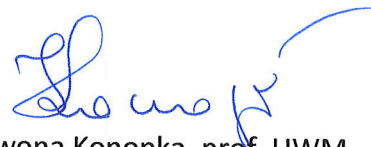
zmydlania, punkt dymienia) oraz spektralnych (widma IR i Ramana). Uznaję, że zastosowane metody są adekwatne i właściwie dobrane do specyfiki tematyki rozprawy doktorskiej. Doktorant wykazał się ponadto umiejętnością zaawansowanej matematycznej/statystycznej analizy uzyskanych wyników badań. Dzięki temu, uzyskane w badaniach wyniki zostały właściwie wykorzystane do weryfikacji postawionych hipotez badawczych.

Przedstawione w recenzji uwagi mają w większości charakter dyskusyjny i nie umniejszają mojej pozytywnej opinii o wartości merytorycznej ocenianej rozprawy. Zauważone błędy redakcyjne powinny zostać usunięte podczas dalszych etapów upowszechniania i publikowania wyników doktoratu.

Podsumowując formalną i merytoryczną ocenę pracy stwierdzam, że zostały spełnione wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003, Nr 65, poz. 595 z późn. zm.). Uważam, że Pan Abduladhim Moamer M. Albegar posiada ogólną wiedzę teoretyczną w zakresie dyscypliny technologia żywności i żywienia oraz umiejętność organizacji badań, ich przeprowadzenia oraz analizy i dyskusji wyników.

Wnioskuje tym samym o przyjęcie rozprawy doktorskiej oraz dopuszczenie Pana Abduladhim Moamer M. Albegar do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim w dyscyplinie technologia żywności i żywienia.

Olsztyn, 12.02.2019 r.



dr hab. inż. Iwona Konopka, prof. UWM