



UNIwersytet  
PRZYRODniczy  
WE WROCLAWIU

KATEDRA CHEMII

dr hab. Antoni Szumny, prof. UP

Wrocław, 2019-02-19

Recenzja Rozprawy Doktorskiej  
Pana mgr inż. Abduladhim Moamer M. Albegara pt.:

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

wykonanej w Katedrze Katedra Chemii Bioorganicznej na Wydziale Inżynieryjno-  
Ekonomicznym Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu

promotor: prof. dr hab. Jerzy Hanuza

promotor pomocniczy: dr Lucyna Dymińska

### Uwagi ogólne na temat przedstawiony w dysertacji

Zapewnienie odpowiedniej jakości żywności jest zagadnieniem kluczowym dla sektora spożywczego. Jej istotnym elementem jest szeroko rozumiana analityka, umożliwiająca oznaczenia substancji toksycznych, ksenobiotyków, produktów rozpadu i starzenia się. Obecnie obserwujemy wzrost zastosowań technik chromatograficznych, w tym LC i GC, które obejmują większość oznaczeń w analizie żywności. Obserwujemy dosłownie wyścig wśród producentów



aparatury chromatograficznej, dotyczący ulepszania detektorów, zmniejszenia realnego czasu analizy, obniżenia poziomu detekcji itd. Jednak wymienione metody chromatograficzne wymagają bardzo dobrze wyszkolonego personelu, skomplikowanego przygotowania próbki, jak również zakupu drogich aparatów pomiarowych. Pomimo konieczności walidacji metod, doświadczeni analitycy zauważają kłopoty związane z powtarzalnością, trudnymi do utrzymania warunkami analizy, kosztownością zużywalnych kolumn lub rozpuszczalników. Nie bez znaczenia jest również fakt, że techniki chromatograficzne są niezwykle wybiórcze i nigdy nie obserwujemy w nich wszystkich obecnych w matrycy typów związków. Analiza, będących tematem dysertacji, olejów tradycyjnymi metodami chromatograficznymi wymaga stosunkowo skomplikowanych etapów przygotowania, w tym hydrolizy derywatywacji/transestyfikacji etc. Jakość tłuszczów poprzez parametry takie jak liczba kwasowa, nadtlenkowa, jodowa możemy również wyznaczać posilując się tradycyjnymi metodami miareczkowymi. Należy jednak pamiętać, że jest ona wysoce nieselektywna i może dawać zafałszowane wyniki dla olejów bogatych w substancje dopełniające (np. lignany, kwasy fenolowe). Poprzez długotrwałe procedury przygotowania nie jest ona również metodą *online*. Pewnym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie metod spektroskopowych, takich jak magnetycznego rezonansu jądrowego czy podczerwieni i Ramana. Spektroskopia magnetycznego rezonansu, najczęściej w technice  $^1\text{H}$ , TOXY i pokrewnych wydaje się bardzo obiecująca i udowodniono jej praktyczne zastosowanie szczegółowej analizie składu i jakości olejów (np. Dais, P., & Hatzakis, E. (2013). Quality assessment and authentication of virgin olive oil by NMR spectroscopy: a critical review. *Analytica Chimica Acta*, 765, 1-27 czy Martínez-Yusta, A., Goicoechea, E., & Guillén, M. D. (2014). A review of thermo-oxidative degradation of food lipids studied by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy: influence of degradative conditions and food lipid nature. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13(5), 838-859. Jej zasadniczą wadą jest cena dostosowania pomieszczenia, zakupu i utrzymania odpowiedniego aparatu, sięgająca co najmniej kilku milionów złotych. Możliwym jej dopełnieniem i niekiedy alternatywą jest zastosowanie metody spektroskopii IR i Ramana, dla której zarówno zakup aparatu i koszt jednostkowy próbki wydaje się być bardzo przystępny. O realności tego stwierdzenia świadczą dotychczas opublikowane prace z tej dziedziny, np. Rohman, A. (2017). The use of infrared spectroscopy in combination



with chemometrics for quality control and authentication of edible fats and oils: A review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 52(7), 589-604.

. Doktorant postawił sobie bardzo ambitny cel badawczy – zastosowania technik IR i Ramana w określeniu jakości tłuszczu, w kontekście degradacji temperaturowej (smażenie). Według mojej najlepszej wiedzy brak jest szczegółowych doniesień literaturowych jak również patentowych na temat podjęty w dysertacji. Przedstawiony przez Doktoranta cel badań w niniejszej dysertacji uważam więc za trafny i ważny, przede wszystkim kontekście praktycznym. Również problematyka niniejszej pracy jest w mojej ocenie ze wszech miar aktualna i wpisuje się w światowe trendy nowoczesnej chemii żywności.

#### **Ocena celu pracy i metodologii badań, służących rozwiązaniu podjętych problemów i wyników.**

W przedstawionej dysertacji autor podjął się uzupełnienia stanu wiedzy zastosowaniem spektroskopii IR/Raman w analizie jakości tłuszczu. Głównymi, bardzo obszernymi w mojej opinii, celami badawczymi postawionymi sobie przez doktoranta były:

- a) ocena możliwości zastosowania spektroskopii IR/Raman do wyznaczenia liczby jodowej tłuszczów roślinnych
- b) ocena możliwości wyznaczenia końcowych, wybranych parametrów fizycznych, chemicznych i termicznych w procesie obróbki dla olejów przy znanych właściwościach składników podstawowych
- c) ocena możliwości wyznaczenia produktów głębokiego smażenia olejów (i ich mieszanin) metodami IR/Raman.

Stwierdzam, że wszystkie postawione przed sobą cele badawcze zostały przez Doktoranta całkowicie zrealizowane.



Świadczy to nie tylko o bardzo dobrze zorganizowanym warsztacie badawczym, ale też o bardzo dużym nakładzie pracy eksperymentalnej, którą Autor dysertacji musiał wykonać. Przy tylu założonych olejach (i ich mieszaninach) oraz wymaganych powtórzeniach, szacowana przeze mnie ilość tylko analiz prezentowanych w dysertacji wynosi powyżej tysiąca, a więc czas włożony w ich wykonanie i interpretacje musiał być naprawdę olbrzymi.

Metodyka analityczna stosowana w trakcie realizacji pracy doktorskiej była standardowa dla tego typu badań. Autor posługuje się technikami chromatografii gazowej do wyznaczenia składu początkowego tłuszczów. Wątpliwości może budzić zaprezentowana w tabeli 4.2 str. 32 obecność kwasu undekanowego, tridekanowego czy heinekozanowego (ten ostatni dla oleju z ryżu i rzepaku) oraz eikozatrienowego dla oleju z krokosza barwierskiego. Całkowicie zaskakuje obecność kwasu linolenowego w ilości 2,36% dla oleju lnianego, podczas gdy literaturowe wartości wynoszą powyżej 50%, np. Gammill, W., Proctor, A., & Jain, V. (2010). Comparative study of high-linoleic acid vegetable oils for the production of conjugated linoleic acid. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(5), 2952-2957 czy Paul, M. D. (2009). *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*. Wiley, New York, str. 47. Zaslugującym na zastanowienie jest nieśladowa zawartość kwasu DHA i nerwonikowego w pięciu przebadanych olejach. Być może wartym sprawdzenia była by zawartość izomerów Z/E kwasu oleinowego, którą Autor określa na ponad 84%, co jest wielkością bardzo nietypową (Orsavova, J., Misurcova, L., Ambrozova, J. V., Vicha, R., & Mlcek, J. (2015). Fatty acids composition of vegetable oils and its contribution to dietary energy intake and dependence of cardiovascular mortality on dietary intake of fatty acids. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(6), 12871-12890), chociaż w istocie istnieją odmiany wysokooleinowe. Powyższe wątpliwości zdają się korespondować z Tabelą 4.3, str. 33-34, gdzie np. mieszanina oleju palmowego i kokosowego nie zawiera kwasu DHA i nerwonikowego, podczas gdy w czystych olejach występują. Również zaskakuje brak kwasu masłowego w mieszaninie oleju palmowego i kokosowego chociaż był on obecny w ilości niemal 2% w olejach wyjściowych. Wobec powyższego być może wyniki zaprezentowane w Tabeli 4.5 i pokrewnych warte były by ponownego sprawdzenia, np. dla wiersza 4 i 5 (dwukrotne zwiększenie ilości oleju palmowego z niemal 40% zawartością kwasu oleinowego zmniejsza wartość liczby jodowej). Doktorant na str. 46 określił metodykę oznaczenia profilu kwasów



tluszczowych jako wysokosprawną chromatografię cieczową **Tabela 5.1** (str. 46), co jest prawdopodobnie błędem edytorskim. Z dystansem odniósłbym się do danych prezentowanych w **Tabeli 5.2**, str. 47, gdzie Autor podaje zaskakujące wartości liczby jodowej (tj. 170 dla oleju kokosowego przy ponad 80% kwasów nasyconych i 220 dla oleju rzepakowego dla przy około 60% zawartości WNKT. Dane te są zaskakująco rozbieżne z literaturowymi (np. Bockisch, M. (Ed.). (2015). *Fats and Oils Handbook* (Nahrungsfette und Öle). Elsevier. czy Thomas, A., Matthäus, B. and Fiebig, H. (2015). *Fats and Fatty Oils*. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Ed.). Sądzę, że podana w **Tabeli 5.1** (str. 46), wartość liczby jodowej dla oleju kokosowego jest edytorską pomyłką o czym może świadczyć fakt, że nie korespondują one dodatkowo z danymi zaprezentowanymi na **Rysunku 5.1** (str. 48). Autor wyznaczył wykresy zmian liczby jodowej dla poszczególnych olejów, w zależności od czasu ogrzewania, co według mojej najlepszej wiedzy nie zostało tak szczegółowo opisane w literaturze i stanowi duży walor poznawczy. Jednocześnie Doktorant nie pokusił się o wykonanie ilościowej analizy składu kwasów tłuszczowych (GC-MS czy qNMR) w czasie ogrzewania, co być może mogło by bardziej szczegółowo wyjaśnić przemiany zachodzące podczas procesu. Tak istotny spadek wartości liczby jodowej (o ponad 30 %) powinien znaleźć swoje odzwierciedlenie w radykalnym zmianie profilu kwasów. I chociaż Autor postuluje możliwe przemiany, to proponowane powstanie ugrupowania keto-hydroksylowego (str. 51) wiązało by się z powstaniem nowego pasma karbonylowego na widmie IR, które wg mojej pobieżnej oceny nie powstaje.

Za najistotniejszy fragment dysertacji oceniam wyznaczenie zmian w widmach IR dla olejów, w zależności od cyklu/czasu ogrzewania w temp. 180 °C, **Rys. 5.2** str. 49 i **5.3** str. 52-53. Wyniki tu zaprezentowane świadczą o tym, że wybrana prosta i szybka metoda spektroskopii podczerwieni może znaleźć zastosowanie w kontroli i analizie jakości tłuszczów. Wyjaśnienia wymaga jednak przedstawienie zmiany pasm dla wiązania olefinowego (~1654 cm<sup>-1</sup>), w którym stosunek sygnału do szumu jest niepokojąco niewielki (**Rys. 5.2** str. 48 czy **5.5** **5.6** str. 55 i 56). Należy zadać tu pytanie, czy Doktorant pokusił się na zastosowanie w pomiarach wzorca wewnętrznego lub zewnętrznego, który mógłby stanowić odnośnik dla opisywanych pomiarów? Wniosek jaki Doktorant postawił o redukcji grupy karbonylowej do karboksylowej (str. 82) uważam tu za edytorską niezręczność.



### Techniczna i edytorska ocena rozprawy

Przedstawiona dysertacja napisana jest w języku angielskim i posiada unikalną strukturę. Składa się ze 82 stron, w skład których wchodzi 17 rysunków i 12 tabel. Rozdział *Wprowadzenie (Introduction)* jest napisany poprawnie, poza drobnymi uwagami przedstawionymi w pierwszej części niniejszej recenzji. Brakuje w niniejszym rozdziale bardziej szczegółowych rozważań nad możliwym chemizmem zachodzących w procesach ogrzewania tłuszczów zmianach. W rozdziale *Materiały i metody (Materials and Methods)* brakuje szczegółowego opisu pomiaru składu (profilu) kwasów tłuszczowych, tj. parametrów pomiaru chromatograficznego. Kolejne wyodrębnione rozdziały pracy to „*Quantitative Determination of the Iodine Values of Unsaturated Plant Oils Using Infrared and Raman Spectroscopy Methods*” „*Additive properties of the fatty acids content and iodine value as a blending tool for special*”, „*Spectroscopic evidence of thermal changes in plant oils during deep-frying – chemical and infrared studies oil compositions for deep-frying and salad dressing*”

Rozdział – *Wnioski (Conclusions)* jest napisany najlepiej, Autor w pełni rozumie i interpretuje otrzymane wyniki i poza drobnymi potknięciami edytorskimi nie mam żadnych większych uwag krytycznych. Ostatni rozdział doskonale podsumowuje otrzymane w trakcie realizacji wyniki zawierając najważniejsze osiągnięcia Doktoranta.

### Wnioski końcowe

Wymienione powyżej uwagi krytyczne i edytorskie niedociągnięcia nie wpływają na wysoką jakość przedstawionej do recenzji pracy. Bardzo dobrze zaplanowany cel pracy został zrealizowany, a przedstawione wyniki uzupełniają wiedzę na temat analizy olejów. Praca doskonale łączy aspekty pracy teoretycznej i praktycznej. Wniosek idący z tej pracy jest



UNIwersytet  
Przyrodniczy  
we Wrocławiu

KATEDRA CHEMII

niebagatelny: spektroskopia IR – Raman może zostać wykorzystana jako proste narzędzie w analizie jakości olejów poddanych procesowi głębokiego smażenia. O wysokiej jakości pracy świadczą również przyjęte, na jej podstawie, do druku publikacje “Additive properties of the fatty acids content and iodine value as a blending tool for special oil compositions for deep-frying and salad dressing” w *Food and Bioproducts Processing*, oraz “Thermally induced changes of chosen plant oils recorded by means of infra-red and Raman spectroscopy”, w *European Biophysics Journal*

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska Pana mgr mgr inż. Abduladhim Moamer M. Albegara posiada niebagatelną wartość merytoryczną i zawierając bogaty materiał doświadczalny wnosi duży wkład wiedzy w dział chemii i analizy tłuszczów.

W mojej opinii dysertacja **spełnia** wszelkie kryteria ustawowe, ilościowe i jakościowe, stawiane rozprawom doktorskim i z pełnym przekonaniem składam do Rady Wydziału Inżynieryjno-Ekonomicznego Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu wniosek o **dopuszczenie** rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A  
KATEDRA CHEMII  
Kierownik  
dr hab. inż. Antoni Szumny, prof. nadzw.

