

Prof. dr hab. Jerzy Gaca.
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy

Bydgoszcz 14.11.2014 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr Piotra Szczyzewskiego

pt. ***"Badania i analityka wybranych substancji o wysokiej lepkości"***

wykonanej w Zakładzie Analizy Wody i Gruntów Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. zw. dr hab. Jerzego Siepaka

Poznanie właściwości produktów spożywczych i zmian jakie zachodzą w procesach przerobu czy magazynowania w obecnym czasie nabiera coraz większego znaczenia. Wynika to między innymi z rosnących wymagań konsumentów dotyczących jakości i trwałości różnych produktów w tym: olejów, leków czy kosmetyków. Realizacja tego typu prac wymaga wykorzystania wiedzy z różnych dziedzin nauki. Dlatego z dużym zainteresowaniem przeczytałem przysłaną mi do recenzji pracę Pana mgr Piotra Szczyzewskiego, która jest dobrym przykładem umiejętności wykorzystania interdyscyplinarnej wiedzy.

Dysertacja składa się z 8 wyraźnie rozdzielonych rozdziałów: wstępu, części referatowej, celu i zakresu pracy, badań własnych, wniosków, części doświadczalnej, streszczenia, wykazu dorobku naukowego i bibliografii. Jest to klasyczny, typowy dla prac z dziedziny chemii, układ rozpraw doktorskich.

Część referatowa analizuje cztery istotnie różniące się zagadnienia dotyczące olejów roślinnych, kolagenu, lepkości i metod analitycznych stosowanych do badań wybranych substancji o wysokiej lepkości. Ta część opracowania mająca na celu rekapitulację dotychczasowych osiągnięć w badanym temacie, jest aktualna naukowo i pozwala na wyciągnięcia wniosków w dalszej części pracy.

W referatowej części dysertacji, analizującej stan wiedzy w zakresie olejów roślinnych, P.T. Autor w podrozdziale „budowa chemiczna tłuszczów roślinnych” analizuje w zasadzie głównie ich skład. W opisie stosuje skrót myślowy, podając jedynie wzory jak pisze dużej zawartości wybranych kwasów tłuszczowych, co sugeruje obecność w olejach dużej zawartości wolnych kwasów a nie triglicerydów. Dalej omawia

technologię produkcji olejów roślinnych mającą na celu usunięcie z oleju składników mających negatywny wpływ na trwałość, smak i zapach. Analizowane procesy i operacje pozwalają na uzyskanie produktu bezpiecznego stabilnego i odpowiedniego jakościowo. Celowość podjętych badań w niniejszym rozdziale dysertacji została logicznie uzasadniona i poparta przykładami dotyczącymi zastosowania olejów jak i ich znaczenia zdrowotnego.

W kolejnej części opracowania zebrano podstawowe informacje dotyczące budowy, syntezy, właściwości, zastosowania i występowania kolagenów. Opisano rolę kolagenów w organizmie człowieka oraz ich zastosowanie w medycynie i kosmetologii. Scharakteryzowano kolageny typu I i III. Ten pierwszy jest głównym składnikiem masy organicznej, kości, ponadto jest ważnym składnikiem kolagenów skóry, wiązań i wielu śródmiąższowych tkanek łącznych. Opisano również kolagen typu III występujący obok kolagenu typu I z wyjątkiem kości. Przedstawione rysunki helisy, A, B i C nie znajdują jednoznacznego opisu w tekście. Z opisu zawartego w tej części dysertacji nie wynika jednoznacznie dlaczego w swoich badaniach zajmuje się hydroksyproliną a nie proliną.

Biorąc pod uwagę dalsze rozdziały dysertacji dotyczące lepkości, to w rozdziale dotyczącym zastosowania kolagenów w medycynie i kosmetologii aż się prosi o nawiązanie do równania Einsteina-Smoluchowskiego, które wskazuje na zależność uwalniania substancji (leku) od lepkości żelu.

W kolejnej części przedstawiono podstawowe informacje dotyczące lepkości i reologii w kontekście wpływu właściwości reologicznych na walory użytkowe wytwarzanego produktu. Problemy te są istotne w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym. Opisano podstawowe parametry charakteryzujące lepkość, płyny pseudoplastyczne i dylatacyjne. Problemy tiksotropii analizowane w pracy zawężono do zmiany orientacji cząsteczek, co jest pewnym uproszczeniem, ponieważ tiksotropia obejmuje również tworzenie emulsji jak i przejście żelu w zol. Uważam, że praca nie straciła by na wartości, gdyby zrezygnowano z podrozdziału „typy wiskozymetrów”.

W rozdziale opisującym wybrane metody analityczne stosowane w badaniach reologii, preparatów kosmetycznych i olejów roślinnych, doktorant przedstawił również regulacje prawne dotyczące obrotu żywnością w tym także regulacje wprowadzające obowiązek wdrożenia i stosowania niektórych systemów zabezpieczenia żywności i zarządzania jakością. Część ta skoncentrowana jest głównie na badaniach reologicznych i metodach przygotowania próbek.

Część doświadczalna zawiera opis badań 11 wyrobów kolagenowych i 6-ciu substancji zawierających olej rzepakowy, wśród których były ziarna rzepaku, wyprodukowany olej oraz 4 półprodukty. Badania przeprowadzono na preparatach stosujących kolagen otrzymany metodą hydratacji dzięki czemu zachowuje on strukturę potrójnej helisy – właściwą tylko białkom żywych organizmów.

Przeprowadzono badania mikrobiologiczne preparatów kolagenowych 10 prób z jednego zakładu i 1 próby z innego zakładu. Z 11 badanych preparatów 10 zawierało kolagen, wodę i kwas mlekowy, które były uzupełniane innym dodatkiem lub dodatkami. Badania wykazały, że wszystkie 10 prób pobranych z jednego zakładu są mikrobiologicznie czyste odporne na skażenia i spełniają wymagania zawarte wartych w Dyrektywie UE. Natomiast jedna próba pobrana z innego zakładu tych norm nie spełnia. Doktorant nie pokusił się jednak o wyjaśnienie przyczyny takiego stanu. Czy wynika to z odmiennego składu, sposobu magazynowania, czy zanieczyszczeń wprowadzonych w czasie produkcji.

Badania właściwości reologicznych preparatów kolagenowych pozwoliły na stwierdzenie, że wszystkie badane preparaty wykazują charakter płynu nieniuutonowskiego, dla których krzywe płynięcia można opisać równaniem Ostwalda de Weale'a. Bardzo istotnym wnioskiem z tych badań, jest stwierdzenie praktycznie nie zmieniającej się lepkości w czasie. Obserwowane odchylenia mieszczą się w granicy błędu pomiarów. Wyznaczenie temperatury denaturacji białka, metodą Nagai'ego pozwoliło na określenie wpływu dodatków na ten parametr. Wykazano, że dodatek kwasu cytrynowego obniża próg odporności termicznej białka. Wnioski dotyczące denaturacji potwierdzono badaniami elektroforezy, która również wykazała wyższą skuteczność hydratacji kwasem mlekowym niż kwasem cytrynowym. Badania zawartości Pb, Cd i Hg w tych preparatach wykazały minimalne ich ilości oraz pozwoliły na stwierdzenie, że wprowadza się je z surowcami syntetycznymi a nie z kolagenem.

Kolejnym etapem badań produktów kolagenowych było oznaczenia w nich azotu i hydroksyproliny. Badania te miały na celu oznaczenie stężenia kolagenu uzyskanego metodą hydratacji oraz określenie jaki procent pozyskanych białek stanowi białko kolagenowe.

Doktorant zbadał wpływ procesu produkcyjnego oleju rzepakowego na zmiany parametrów reologicznych i zawartość metali w półproduktach wydzielanych na różnych

etapach produkcji oleju rzepakowego. Stwierdził spadek lepkości wraz ze stopniem przetworzenia oleju. Największy wpływ na zmianę lepkości ma usunięcie fosfolipidów niehydratujących przyspieszających proces utleniania. Badania wpływu magazynowania na zmianę lepkości poszczególnych półproduktów wykazały istotny wpływ składników usuwanych w czasie produkcji na proces starzenia.

Oceniono wpływ poszczególnych etapów produkcji oleju na zawartość metali. Stwierdzono, że badane półprodukty i otrzymany z nich olej, istotnie różniły się zawartością metali. Wykazano, że w procesie produkcji oleju, bez względu na zastosowaną metodę badawczą, na każdym etapie następuje usunięcie części metali. Tym samym produkt końcowy pod tym względem jest najlepszy.

Badania prowadzono z wykorzystaniem różnych procedur przygotowania próbek. Wyniki zebrano w tabeli. Nie jasne dlaczego w przypadku metod wykorzystujących spalanie próbek podano jeden wynik a dla pozostałych metod określono min. i max. Czytając ten zakres pracy nasuwa się myśl, że dobrze byłoby te próby prowadzić na materiale referencyjnym, którego jednak na razie brak.

Opracowanie części literaturowej uzupełnione materiałem wykorzystanym w omówieniu wyników jest dobrym wprowadzeniem do badań własnych, które jasno precyzują cel i zakres pracy oraz stosowaną metodykę badawczą. Jednak wnioski podsumowujące pracę nie uwzględniają wszystkich cennych efektów wynikających z badań.

Oceniana dysertacja zawiera elementy nowości naukowej do których można zaliczyć zbadanie zmienności parametrów reologicznych różnych wyrobów kolagenowych, określenie wpływu procesu produkcji olejów na zmiany parametrów reologicznych i zawartości metali w półproduktach i oleju.

Obawiam się, że mimo bardzo starannego opisu prowadzonych badań *advocatus diaboli* dostrzegłby tu swoją szansę. I tak:

- W pracy brak jest statystyki w tym wypadku chemometrii, lecz zdaję sobie sprawę, że to kolejne 60-70 stron i tak bardzo obszernej pracy.
- Str. 33. Pomiar lepkości według podanego wyżej wzoru, który jest poniżej.
- Dlaczego do absorpcji amoniaku nie stosowano kwasu borowego, który jest do tego celu zalecany?

- Czy składnikiem preparatów kosmetycznych był kwas mlekowy L, D czy racemat. Jest to o tyle istotne, ponieważ tylko forma L-kwasu mlekowego posiada biologiczną aktywność i jest naturalny, składnikiem skóry i włosów.
- Str. 40. Lepiej zamiast analityka reologicznego użyć sformułowania analiza reologiczna.
- Rys. 21 Temperatura denaturacji a nie denaturacji.
- Techniki umożliwiające ustalenie zależności między naprężeniem mechanicznym i wywołanym przez to naprężenie odkształceniem nazywamy reometrią.
- Rys. 22. Korzystnie byłoby wyeksponować słupki wyników a nie opisy rysunków które zajmują ponad 50% powierzchni.
- Str. 6. Aldehyd p-dimetyloaminobenzoesowy a nie dwu
- Str. 81. Octanu tokoferolu i palmitynianu retinyli wprowadzonych do preparatów kolagenowych nie powinno się nazywać odpowiednio witaminą E i A. Są to raczej witaminowe suplementy.
- Str. 90. Stwierdzenie, że wykazano rozpiętość wyników stężenia w próbce sugeruje zmienność tej samej próby, podczas gdy Doktorant ma na myśli badane próby w różnych preparatach.

Moje uwagi krytyczne co do niektórych sformułowań nie pomniejszają jej wartości merytorycznej.

W podsumowaniu niniejszej recenzji pragnę stwierdzić, że rozprawa doktorska Pana mgr Piotra Szczyńskiego wnosi wiele istotnych wartości poznawczych i oryginalnych wniosków, które powinny być wykorzystane w dalszych pracach. Komplementarność wyników badań poznawczych i użytkowych P.T. Autora znajduje potwierdzenie w dorobku, który obejmuje: 7 publikacji, 3 wystąpienia na konferencjach i 1 poster.

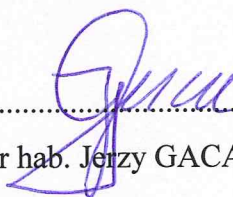
Twórcze osiągnięcia dowodzą dojrzałości naukowej P.T. Autora. Pełna i udana realizacja celu pracy zawierająca wiele istotnych nowych elementów obejmujących syntezę, badania fizyko-chemiczne i aplikacyjne stanowi, moim zdaniem, wypełnienie wszystkich wymagań stawianych pracy doktorskiej.

Praca doktorska mgra Piotra Szczyńskiego wnosi wkład w rozwój badań nad właściwościami płynów nieniutonowskich, do których należą kolagenowe preparaty

kosmetyczne oraz olej rzepakowy i półprodukty wydzielane w procesie jego otrzymywania.

Biorąc pod uwagę zakres i poziom dysertacji, stwierdzam, że:

przedstawiona praca spełnia wymogi określone w „Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 22.09.2011 r. z późniejszymi zmianami. Z uwagi na powyższe wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgra Piotra Szczyewskiego do dalszych etapów postępowania przewidzianego w przewodzie doktorskim.



.....
Prof. dr hab. Jerzy GACA