

Toruń, 10.11.2023

Prof. dr hab. Aleksandra Szydłowska-Czerniak
Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej
Zespół Naukowy Chemii Analitycznej i Żywności
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Recenzja rozprawy doktorskiej

Autor: **Mgr Mahbuba Islam**

Tytuł projektu: **Zastosowanie różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) do oceny jakości wybranych olejów jadalnych**

Promotor: **Dr hab. Jolanta Tomaszewska-Gras, prof. UPP**

Opiekun naukowy: **Dr inż. Anna Kaczmarek**

1. Ocena aktualności podjętej tematyki badawczej

W ostatnich latach dużą uwagę poświęca się olejom tłoczonym na zimno ze względu na ich korzystny wpływ na zdrowie. Rosnące zainteresowanie olejami tłoczonymi na zimno wśród konsumentów, wynika z faktu, iż są one minimalnie przetworzone, a więc zawierają większe ilości substancji bioaktywnych i minerałów, które nie są usuwane w procesie rafinacji. Z drugiej strony, niezmiernie istotnym czynnikiem wpływającym na jakość i wartość odżywczą olejów tłoczonych na zimno jest proces utleniania nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz degradacja związków bioaktywnych. Pierwotne (nadtlenki) i wtórne (aldehydy, ketony i węglowodory) produkty utleniania powodują powstawanie nieprzyjemnych smaków i zapachów, które zwykle kojarzą się ze zjełczalym olejem, a ich spożywanie ma negatywne skutki dla zdrowia człowieka. Zatem procesy utleniania obniżają jakość produktu końcowego i jego akceptację przez konsumentów. Należy podkreślić, że oleje tłoczone na zimno charakteryzują się większą podatnością na obecność niekorzystnych produktów utleniania, gdyż powstają one jedynie w wyniku mechanicznego tłoczenia nasion oleistych, przez co produkty utleniania nie są usuwane w dalszych etapach procesu technologicznego. Dlatego o stabilności oksydatywnej olejów tłoczonych na zimno decyduje nie tylko profil kwasów tłuszczowych, ale także zawartość pierwotnych i wtórnych produktów utleniania,

przeciwutleniaczy, prooksydantów, jonów metali i innych zanieczyszczeń, a także warunki przetwarzania i przechowywania, które mogą przyspieszać lub opóźniać procesy utleniania.

Z przeglądu fachowego piśmiennictwa wynika, że wykorzystuje się wiele klasycznych i instrumentalnych metod analitycznych do oznaczania konkretnych produktów utleniania w olejach, jak również ich stabilności oksydatywnej. Jednak dostępne techniki i procedury nie są pozbawione niedogodności, często są czaso- i pracochłonne, wymagają stosowania toksycznych rozpuszczalników i odczynników, czy posiadania specjalistycznej, kosztownej aparatury.

Do powszechnie stosowanych metod oznaczania stabilności oksydatywnej olejów i tłuszczów należy zaliczyć test Rancimat, zaś stopień utleniania wyraża się za pomocą charakterystycznych liczb, nadtlenkowej (PV) i anizydynowej (AnV) świadczących odpowiednio o zawartości pierwotnych i wtórnych produktów utleniania. Analiza produktów reakcji utleniania możliwa jest także dzięki metodom spektroskopowym, chromatograficznym i termicznym. Wśród metod termicznych, różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), jako narzędzie analityczne, diagnostyczne i badawcze dostarcza ważnych informacji o temperaturze początku utleniania, wysokości, kształcie i położeniu pików, niezbędnych do późniejszych obliczeń parametrów kinetycznych. Co więcej, skład kwasów tłuszczowych i triacylogliceroli charakterystyczny dla każdego rodzaju tłuszczu skutkuje unikalnym profilem topnienia lub krystalizacji. Dlatego DSC może być cenną techniką analityczną służącą do oceny autentyczności olejów roślinnych, a dzięki temu ich jakości.

Zafałszowywanie olejów tłoczonych na zimno nie tylko poważnie szkodzi interesom konsumentów, ale także stwarza potencjalne ryzyko dla zdrowia. W związku z tym, w ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się poszukiwaniu metod pozwalających na szybkie i dokładne rozpoznanie rodzaju tłuszczu, potwierdzenie jego autentyczności oraz określenie stopnia degradacji spowodowanej procesami utleniania. Połączenie metod termicznych z narzędziami chemometrycznymi prowadzi do pełniejszego wykorzystania informacji z wielowymiarowych danych w celu pełniejszej charakterystyki jakości olejów tłoczonych na zimno oraz analizy relacji występujących między nimi.

Dlatego praca doktorska mgr Mahbuba Islam poświęcona jest zastosowaniu techniki DSC w połączeniu z wieloma narzędziami chemometrycznymi, tj.: analiza głównych składowych (PCA), dyskryminacyjna analiza ortogonalna cząstkowych najmniejszych kwadratów (OPLS-DA), liniowa analiza dyskryminacyjna (LDA), wielokrotna regresja liniowa (MLR), maszyna wektorów nośnych (SVM), sztuczne sieci neuronowe (ANN), wielowymiarowa adaptacyjna regresja sklejana (MARS) i cząstkowa metoda najmniejszych kwadratów (PLS) w celu: (1) określenia stabilności oksydacyjnej świeżych i przechowywanych trzech olejów tłoczonych na zimno (lnianego, lniankowego i konopnego), (2) weryfikacji autentyczności tych olejów oraz (3) identyfikacji i oznaczania rafinowanego oleju rzepakowego w tłoczonym na zimno oleju lnianym. Dodatkowo, jakość badanych olejów określono na podstawie zawartości pierwotnych i wtórnych produktów utleniania, wolnych kwasów tłuszczowych, barwy i aktywności antyoksydacyjnej oznaczonych za pomocą standardowych i powszechnie znanych metod analitycznych.

W niniejszej rozprawie doktorskiej podkreślono, że technikę DSC w połączeniu z analizą chemometryczną można zastosować do charakterystyki profilu topnienia i krystalizacji olejów roślinnych, określania ich stabilności oksydacyjnej oraz wykrywania zafałszowań olejów tłoczonych na zimno tańszymi rafinowanymi olejami roślinnymi.

2. Ocena formalna dysertacji

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Mahbuba Islam stanowi zbiór sześciu spójnych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w latach 2021-2023 w międzynarodowych czasopismach indeksowanych w Journal Citation Reports (JCR) wraz z komentarzem. Sumaryczny wskaźnik oddziaływania (IF) czasopism, w których opublikowano sześć artykułów jest wysoki i wynosi 25,5, zaś suma punktów według obowiązującej punktacji MEiN jest równa 700, co daje średnią wartość $IF = 4,25$ i punktów MEiN = 116,7 przypadającą na artykuł. Artykuły stanowiące rozprawę doktorską ukazały się w czasopismach z kwartyła 1 (Q1) – dwa artykuły (A3 i A5), kwartyła 1/2 (Q1/Q2) – jeden artykuł (A2), kwartyła Q2 – jeden artykuł (A1) i kwartyła Q3 – jeden artykuł (A4). Indywidualny wkład Doktorantki zadeklarowano w przedziale 45 - 51%, co wskazuje, że jej udział w opracowaniu planu badań, prowadzeniu badań,

interpretacji wyników i pisaniu artykułów naukowych był znaczący. Należy podkreślić, że Doktorantka jest pierwszym autorem aż pięciu publikacji, przy czym w żadnym z artykułów nie jest autorem korespondencyjnym.

Rozprawa doktorska w formie zbioru spójnych artykułów dotyczy tematów jasno wyrażonych w załączonym komentarzu, składającym się z pięciu rozdziałów. Jakość naukowa tych artykułów została potwierdzona przez ekspertów wybranych do procesu recenzji.

Rozprawa doktorska liczy 164 strony (z czego na 104 stronach zamieszczono kopie pełnych testów artykułów) i jest napisana w języku angielskim. Jej struktura jest następująca: Strona tytułowa, Dedykacja, Podziękowanie, Streszczenie w języku angielskim i polskim, Spis treści, Spis publikacji stanowiących dysertację, Wstęp (rozdział 1), Materiały i metody (rozdział 2), Cele i hipotezy badawcze (rozdział 3), Wyniki (rozdział 4), Wnioski (rozdział 5), Spis rycin, Piśmiennictwo (82 pozycje ułożone alfabetycznie), Słowa kluczowe (37) oraz kopie sześciu artykułów z oświadczeniami o udziale procentowym każdego autora.

W odrębnym dokumencie zestawiono całościowy dorobek naukowy mgr Mahbuba Islam, który obejmuje 7 dodatkowych (poza tematyką rozprawy doktorskiej) publikacji w czasopismach z listy JCR (ogółem IF = 24,0, łącznie MEiN = 760), 9 wystąpień (3 ustne) podczas międzynarodowych (6) i krajowych (3) konferencjach oraz udział w programach szkoleniowych (4). Doktorantka jest zatem współautorem 13 publikacji (w 8 z nich była pierwszym autorem) opublikowanych w czasopismach z listy JCR (sumaryczny IF = 49,5 i liczba punktów MEiN = 1460), a Jej prace były cytowane 38 razy według bazy Web of Science (z 10 listopada 2023 r.).

Badania stanowiące niniejszą rozprawę doktorską oraz całkowity dorobek naukowy mgr Mahbuba Islam mogły zostać zrealizowane dzięki wsparciu finansowemu otrzymanemu w ramach trzech projektów: (1) „Identyfikacja lipidomicznych biomarkerów rozpoznawania autentyczności olejów jadalnych wsparta profilowaniem DSC i chemometrią”, projekt nr 2018/31/B/NZ9/02762, (2) projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBR), szczegóły projektu: Program Operacyjny Wiedza Edukacja Rozwój (PO WER) oraz (3) „Innowacyjne technologie rozdziału i wykorzystania składników krwi drobiowej na cele żywienia zwierząt”, Projekt nr 52/2021/U.

Ponadto, Doktorantka była stypendystką programu Erasmus plus oraz odbyła trzymiesięczny staż w Federal Institute for Food and Nutrition Research - Max Rubner Institute w Niemczech, pod kierunkiem profesora Bertranda Matthäusa. Natomiast komisja naukowa przyznała Jej I miejsce za wystąpienie posterowe podczas IX Międzynarodowej Sesji Młodej Kadry Naukowej „Żywność dzisiaj. Lokalna czy globalna? Tradycyjna czy innowacyjna?”, Poznań, 2022.

3. Ocena merytoryczna dysertacji

Komentarz do monotematycznego cyklu sześciu publikacji stanowiących rozprawę doktorską podzielony został na pięć rozdziałów typowych dla artykułów naukowych.

Tytuł recenzowanej rozprawy doktorskiej został sformułowany prawidłowo w odniesieniu do treści artykułów naukowych, które stanowią jej integralną część.

Pierwszy rozdział, „Wprowadzenie”, został przygotowany na podstawie rzetelnego przeglądu fachowego piśmiennictwa. Przedstawiono w nim podstawowe informacje na temat procesu technologicznego pozyskiwania olejów tłoczonych na zimno, ich jakości i zdrowotności, a także produkcji globalnej wraz z danymi ekonomicznymi. Dodatkowo porównano i opisano skład kwasów tłuszczowych oraz wspomniano o właściwościach zdrowotnych i odżywczych związków bioaktywnych obecnych w trzech olejach tłoczonych na zimno (lnianego, lniankowego i konopnego). Podkreślono, istotność nienasyconych kwasów tłuszczowych i ich wpływ na stabilność oksydacyjną olejów. Wspomniano również o standardowych procedurach stosowanych w przemyśle tłuszczowym do oznaczania stopnia utlenienia olejów jadalnych. **Co prawda, zwrócono uwagę na niedogodności tych procedur analitycznych, jednak nie wymieniono innych metod oceny stabilności oksydacyjnej olejów jadalnych dotychczas opisywanych w dostępnej literaturze przedmiotu.** Ograniczono się jedynie do DSC jako wiodącej techniki analitycznej umożliwiającej ocenę degradacji oksydacyjnej olejów i tłuszczów, ich ogólnej jakości, wykrywanie zafałszowań, głównie tańszymi rafinowanymi olejami roślinnymi oraz badanie polimorfizmu tłuszczów. W osobnym akapicie rozdziału „Wprowadzenie”, podkreślono znaczenie różnych narzędzi chemometrycznych w interpretacji danych uzyskanych metodami instrumentalnymi (termicznymi, spektroskopowymi, chromatograficznymi) stosowanych do charakterystyki, kontroli

autentyczności i jakości oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia oraz olejów tłoczonych na zimno.

Mając na uwadze ochronę zdrowia konsumentów, wyjątkową jakość, aspekty ekonomiczne oraz wysoką wartość handlową olejów tłoczonych na zimno, zaproponowano metodę DSC połączoną z narzędziami chemometrycznymi do określania stabilności oksydacyjnej i autentyczności trzech olejów tłoczonych na zimno. W tym miejscu warto podkreślić wybór jasnej i zrozumiałej formy prezentacji zadań badawczych w postaci diagramu, które obejmowały: (1) kompleksową ocenę stabilności oksydacyjnej świeżych i przechowywanych olejów tłoczonych na zimno, (2) wykorzystanie profili przejścia fazowego topnienia i krystalizacji oraz zaawansowanych metod chemometrycznych do weryfikacji autentyczności, jakości olejów i zmian zachodzących podczas ich przechowywania, (3) analizę jakościową i ilościową rafinowanego oleju rzepakowego dodanego do tłoczonego na zimno oleju lnianego.

W drugim rozdziale „Materiały i metody” omówiono: (1) różne odmiany nasion lnu, lnianki siewnej i konopi, (2) warunki tłoczenia olejów z nasion oleistych i ich przechowywania, (3) dostępne w handlu oleje rafinowane, które dodawano w celu fałszowania olejów tłoczonych na zimno oraz (4) stosowane metody analityczne do oznaczania składu kwasów tłuszczowych, barwy, charakterystycznych liczb świadczących o stopniu utlenienia, aktywności wymiatania rodników DPPH (test 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl), stabilności oksydacyjnej i autentyczności za pomocą proponowanej techniki DSC, które były niezbędne do osiągnięcia założonych celów rozprawy doktorskiej. Na końcu tego rozdziału zaprezentowano narzędzia statystyczne i chemometryczne umożliwiające uzyskanie odpowiednich informacji z dużych i różnorodnych zbiorów danych, wśród których są parametry pozyskane z krzywych DSC. Należy podkreślić, że zastosowanie odpowiednich wielowymiarowych metod liniowych i nieliniowych do analizy złożonych zbiorów danych, klasyfikacji, rozpoznawania wzorców, optymalizacji i predykcji może rozwiązać wymagające problemy analityczne w zakresie jakości i bezpieczeństwa olejów tłoczonych na zimno.

Metodologia badań oraz opisy procedur analitycznych zostały przedstawione w sposób szczegółowy i wystarczający do ich powtórzenia przez innych badaczy. Dodatkowo zaproponowane metody instrumentalne należą do nowoczesnych.

W moim odczuciu to obszerne zestawienie badanego materiału i metod analitycznych w drugim rozdziale dysertacji można było pominąć, gdyż zostały one zaprezentowane w załączonych artykułach (materiały – w każdej publikacji, procedury oznaczania składu kwasów tłuszczowych – w A1, A2, A3, barwy – w A1, A2; stopnia utleniania - w A1, A2, A3, A6; aktywności przeciwrodnikowej metodą DPPH - w A2; stabilności oksydacyjnej metodą DSC - w A1, A2, A6; autentyczności na podstawie profili przejść fazowych - w A1, A3, A4, A5). Wystarczające byłoby zilustrowanie stosowanych metod analitycznych na schemacie, podobnie do planu badań i materiału badawczego przedstawionych odpowiednio na rysunkach 1 i 2.

W trzecim rozdziale „Cele i hipotezy badawcze”, Doktorantka sformułowała w sposób klarowny i logiczny jeden cel główny, który zrealizowała na podstawie postawionych pięciu celów szczegółowych. Ponadto prawidłowo zweryfikowała szczegółowe hipotezy badawcze opierając się na wcześniejszych obserwacjach, badaniach i teoriach. Są one ściśle powiązane z tytułem rozprawy i określają zakres kolejnych zadań badawczych, co ułatwia ocenę ich realizacji. **Zabrakło mi jednak hipotezy głównej korespondującej z hipotezami szczegółowymi.**

Czwarty rozdział „Wyniki” podzielono na trzy podrozdziały zawierające wynik: (1) stabilności oksydacyjnej świeżych i przechowywanych olejów tłoczonych na zimno, otrzymane za pomocą testu oksydacji DSC w warunkach izotermicznych i nieizotermicznych, (2) autentyczności i stabilności olejów tłoczonych na zimno i rafinowanych na podstawie profili przejścia fazowego oraz (3) wykrywania fałszowania (obecności rafinowanego oleju rzepakowego) tłoczonego na zimno oleju lnianego przy użyciu profili topnienia i metod chemometrycznych. Uzyskane wyniki zaprezentowano umiejętnie i kompleksowo w oparciu o spójny tematycznie cykl sześciu publikacji naukowych.

Wyniki (przedstawione także w A1 i A2) wykazały, że rodzaj oleju (głównie profil kwasów tłuszczowych) oraz temperatura i szybkość ogrzewania wpływają na kształt, szerokość i wysokość pików na krzywych DSC izotermicznego i nieizotermicznego termoutleniania oraz krzywych DSC procesów krystalizacji i topnienia olejów tłoczonych na zimno z pięciu odmian nasion lnu i trzech odmian nasion lnianki. Dlatego różnice pomiędzy parametrami tj.: czas indukcji utleniania, czas zakończenia utleniania, długość i

szybkość utleniania, a także temperatura początku i końca utleniania otrzymanymi z krzywych DSC dla olejów tłoczonych z nasion lnu i lnianki pozwalają na dokładną ocenę i porównanie ich stabilności oksydacyjnej. Dodatkowo wysokie współczynniki determinacji ($R^2 = 0,90 - 0,99$) dla zależności pomiędzy parametrami odczytanymi z krzywych DSC izotermicznego i nieizotermicznego termoutleniania zimnotłoczonych olejów lniankowych potwierdzają adekwatność i przydatność wygenerowanych równań do przewidywania procesu ich utleniania. Obliczone parametry kinetyczne (energia aktywacji, połówkowy czas reakcji i stała szybkości reakcji) z wygenerowanych krzywych DSC pozwalają także na uszeregowanie olejów lniankowych tłoczonych z różnych odmian pod względem ich stabilności oksydacyjnej.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej za pomocą charakterystycznych liczb: nadtlenkowej (PV), anizydynowej (AnV) i kwasowej (AV), świadczących o obecności odpowiednio pierwotnych i wtórnych produktów utleniania oraz wolnych kwasów tłuszczowych określono również stopień utlenienia badanych olejów tłoczonych na zimno. Ponadto wyznaczono i porównano profile kwasów tłuszczowych olejów tłoczonych z różnych odmian nasion lnu i lnianki siewnej korzystając z oficjalnych procedur obowiązujących w kontroli jakości produktów tłuszczowych.

W celu zrozumienia, wizualizacji zależności, charakterystyki i wykrywania różnic pomiędzy analizowanymi zmiennymi (parametrami z krzywych DSC, chemicznymi wskaźnikami stopnia utlenienia, składem kwasów tłuszczowych, aktywnością przeciwrodnikową, parametrami barwy) wyznaczonymi dla olejów pozyskanych z różnych odmian nasion lnu i lnianki, zastosowano analizę PCA zaliczaną do liniowych metod chemometrycznych. Należy podkreślić, iż narzędzia chemometryczne i statystyczne pozwoliły na jednoznaczną selekcję składników olejów wpływających na ich stabilność oksydacyjną.

Co więcej, zaproponowane pomiary DSC w warunkach izotermicznych i nieizotermicznych umożliwiły monitorowanie procesów utleniania tłoczonych na zimno olejów lnianych, lniankowych i konopnych obniżających ich jakość podczas sześciu miesięcy przechowywania (wyniki przedstawiono również w A6). Wydłużenie czasu magazynowania olejów spowodowało obniżenie wartości parametrów DSC w przeciwieństwie do wskaźników chemicznych (PV, AnV, Totox i AV), które po tym

okresie znacząco wzrosły. Fakt ten potwierdziły ujemne wartości współczynników korelacji Pearsona obliczone dla zależności pomiędzy parametrami DSC a wskaźnikami chemicznymi oraz rozmieszczenie badanych zmiennych na wykresie PCA. Natomiast analiza LDA wyraźnie rozdzieliła oleje świeże od tych, które uległy oksydatywnej degradacji w czasie przechowywania.

Z drugiej strony, specyficzny kształt i liczba pików na krzywych DSC procesów krystalizacji i topnienia, zależnych od szybkości chłodzenia lub ogrzewania, wystara do rozróżnienia olejów o odmiennych charakterystycznych składach kwasów tłuszczowych i triacylogliceroli. W związku z tym zaobserwowano rozbieżności pomiędzy profilami krystalizacji i topnienia, a także parametrami termodynamicznymi obliczonymi dla olejów lnianych tłoczonych na zimno z różnych odmian nasion lnu (publikacja A1).

Ponadto, wykorzystano unikalne profile topnienia do kontrolowania zmian oksydacyjnych zachodzących podczas przechowywania olejów lnianych wytłoczonych z pięciu odmian nasion lnu (publikacja A3) oraz rozróżnienia trzech olejów zimnotłoczonych (lnianego, lniankowego i konopnego) od trzech olejów rafinowanych (rzepakowego, słonecznikowego i sojowego) (publikacja A4). Interpretacja wygenerowanych kart kontrolnych \bar{X} -średnie i R na podstawie parametrów termodynamicznych pozwoliła na wyłonienie spośród nich markerów zachodzących zmian w wyniku procesów utleniania oraz markerów autentyczności oleju lnianego.

Parametry z profili topnienia poddane obróbce chemometrycznej (LDA, MARS, SVM i ANN) pomogły również w rozróżnieniu, identyfikacji i określeniu ilości (5, 10, 20, 30 i 50%) dodanego rafinowanego oleju rzepakowego do tłoczonego na zimno oleju lnianego (wyniki przedstawiono także w A5). Przesunięcia charakterystycznych pików endotermicznych na krzywych DSC oleju lnianego do wyższych temperatur oraz zmiana ich kształtu (wysokości i powierzchni pików) po wprowadzeniu rafinowanego oleju rzepakowego pozwoliła na weryfikację autentyczności zimnotłoczonego oleju lnianego. Zaproponowane modele klasyfikacyjne prawidłowo wykryły zafałszowania w testowanym zbiorze danych z dużą dokładnością (95,7 – 99,5%) i precyzją (87,1 – 98,4%), chociaż najlepszy okazał się model LDA. Natomiast model ANN przewidywał najdokładniej zawartość rafinowanego oleju rzepakowego w tłoczonym na zimno oleju lnianym (RMSE = 1,51 i $R^2 = 0,996$). Fakt ten świadczy o tym, że technika DSC w

połączeniu z metodami klasyfikacyjnymi może być niezbędnym narzędziem do zautomatyzowanej kontroli jakości zimnotłoczonego oleju lnianego.

Poza tym analizy PCA i OPLS-DA prawidłowo sklasyfikowały badane oleje ze względu na gatunek surowca, z których je otrzymano (6 klas), zastosowany proces technologiczny (2 klasy) oraz zawartość rafinowanego oleju rzepakowego w oleju lnianym (6 klas) (publikacje A4 i A5), zaś metoda regresji PLS umożliwiła z największą dokładnością określenie stężenia dodatku fałszującego w oleju lnianym tłoczonym na zimno (publikacja A5).

Dysertacja zakończona jest rozdziałem piątym zatytułowanym „Wnioski”, w którym Doktorantka zestawiała w 11 punktach wnioski z przeprowadzonych badań ujętych w cyklu sześciu publikacji stanowiących podstawę recenzowanej rozprawy doktorskiej. Najważniejsze konkluzje sformułowano w sposób jednoznaczny i klarowny opierając się na uzyskanych wynikach, co potwierdza realizację założonych zadań badawczych. Podjęto także próbę sformułowania wniosku aplikacyjnego, który podnosi rangę ocenianej rozprawy doktorskiej.

„Spis rycin”, „Piśmiennictwo” i „Słowa kluczowe” zamieszczono na końcu komentarza do monotematycznego cyklu publikacji stanowiących rozprawę doktorską jako odrębne rozdziały. Dysertację kończą kopie tych publikacji wraz z oświadczeniami wszystkich autorów o udziałach w przedstawionych dziełach naukowych.

Recenzowana praca doktorska została starannie przygotowana z zachowaniem najwyższych standardów redakcyjnych, a załączone artykuły są spójne pod względem tematycznym i metodologicznym oraz mają wartość poznawczą. Niewątpliwie wnosi ona nowe informacje i poszerza wiedzę o możliwościach zastosowania techniki DSC wraz z narzędziami chemometrycznymi do badania stabilności oksydacyjnej i autentyczności olejów jadalnych. Język jest obszerny i spójny, a uchybienia, nieścisłości, błędy stylistyczne i gramatyczne są nieliczne i nie wpływają na zrozumienie recenzowanej dysertacji.

Niemniej jednak w trakcie recenzji nasunęło mi się kilka pytań i uwag, które należy potraktować jako wstęp do debaty naukowej, a nie krytykę. Oczywiście nie mają one wpływu na moją wysoką ocenę pracy doktorskiej. Wątpliwości przedstawiam poniżej:



Uwagi dyskusyjne:

- Strona 9. Czy wartości charakterystycznych liczb oznaczone metodami standardowymi świadczą o stabilność oksydacyjnej olejów, czy raczej wskazują na ich stopień utlenienia?
- Dlaczego do określenia stabilności oksydacyjnej badanych olejów nie zastosowano powszechnie znanego testu Rancimat lub innych znanych testów? Interesujące byłoby porównanie wyników stabilności oksydacyjnej olejów uzyskanych za pomocą tych testów z tymi otrzymanymi proponowaną metodą DSC.
- Strona 10. Proszę uzasadnić wybór metody DPPH do oznaczania aktywności przeciwutleniającej (AA) analizowanych olejów. Dlaczego ograniczono się tylko do jednej metody analitycznej i oznaczono AA tylko olejów tłoczonych z nasion lnianki siewnej (publikacja A2)? Czy AA oznaczona tylko jedną metodą analityczną pozwala zobrazować całkowity potencjał antyoksydacyjny badanych olejów? Szkoda, że nie podjęto próby analizy poszczególnych przeciwutleniaczy i produktów utleniania.
- Strona 32, publikacja A5. Czym się kierowano przy wyborze stężeń (5, 10, 20, 30 i 50%) dodanego rafinowanego oleju rzepakowego do tłoczonego na zimno oleju lnianego? Nie mogę zaobserwować żadnej tendencji w tych wartościach. Czy ilość dodanego rafinowanego oleju rzepakowego wpłynęła na zawartość pierwotnych i wtórnych produktów utleniania, wolnych kwasów tłuszczowych, profil kwasów tłuszczowych, aktywność przeciwrodnikową i barwę zafałszowanego oleju lnianego?

Drobne uwagi nie wymagające komentarza w trakcie publicznej obrony rozprawy doktorskiej:

- Strona 1. Forma prezentacji artykułów składających się na rozprawę doktorską powinna być ujednolicona, zaś wskaźnik oddziaływania (IF) zweryfikowany.
- Strona 9. Należało podać analityczną długość fali, przy której dokonywano spektrofotometrycznych pomiarów w celu oznaczenia liczby anizydynowej.



- Strony 16-17. Wartości w zdaniu: "While for camelina oils values were reduced approx. 3.5 times, spanning from 17.0 to 20.7 minutes." nie pokrywają się z danymi przedstawionymi na krzywych DSC uzyskanych w temperaturze 140°C (Rysunek 3b). Ponadto rysunek 3b w rozprawie (str. 16) różni się od rysunku 2b w publikacji A2. Dlaczego? Proszę o wyjaśnienie tych rozbieżności.
- Strona 17. W tym zdaniu: "Additionally, the rate of oxidation, reflecting the speed of the oxidation process, was calculated from the DSC oxidation curve, at 120 °C, this rate ranged from 0.02 to 0.03 W/h·min, while at 140 °C it was in the range from 0.08 to 0.09 W/h·min." nie podano nazwy oleju, którego ono dotyczy.
- Strona 18, rysunek 4. Warto zwrócić uwagę na różną liczbę cyfry znaczących w wartościach współczynników determinacji R^2 .
- Strona 20. Czy jednostka (1/min) dla parametru $t_{1/2}$ jest prawidłowa?
- Strona 20. Używanie określenia „najstabilniejsze odmiany” nie jest zbyt trafne, przecież analizowano oleje tłoczone z różnych odmian nasion Inianki siewnej.
- Strona 28. To zdanie: „Figures 10 (a–b) demonstrates control charts for main peak height and area parameters (h_2 , A_2 , and PA_2), which exhibited decreasing trend throughout the oil's shelf life.” nie jest precyzyjnie sformułowane, ponieważ rysunki 10 (a–b) przedstawiają tylko karty kontrolne dla dwóch parametrów, mianowicie wysokości głównego piku (h_2) i jego powierzchni (A_2). Karta kontrolna X-bar dla procentu powierzchni drugiego piku (PA_2) nie została umieszczona w rozprawie doktorskiej, a jedynie w publikacji A3.
- Strona 29. Zdanie: „Moreover, the ratios calculated from the DSC parameters were also analyzed using control charts, for which decreasing or increasing trends were observed as it was shown in Figures 5 and 6 of the article (A3).”, wymaga wyjaśnienia, ponieważ karty kontrolne X-bar stosunków parametrów z krzywych topnienia pokazano jedynie na rysunku 6 w artykule A3.
- Pozycje literaturowe do części opisowej powinny zostać zaprezentowane w jednolitym stylu.
- Publikacja A1, rysunek 1. Temperatuty pików z krzywych krystalizacji prezentowanych na rysunku 1 nie pokrywają się z wartościami zestawionymi w



tabeli 3 i opisanymi w tekście (podrozdział 2.3.). Czy rysunek 1 jest przygotowany prawidłowo?

- Publikacja A1. Tytuł podrozdziału 2.5. nie jest właściwy.
- Publikacja A2, rysunki 3b i 6b. Umieszczono nieprawidłową legendę; powinno być „OET” i „T_{end}”.
- Publikacja A3, podrozdział 3.1.2. Brakuje jednostek dla wyników PV i AV.
- Publikacja A5, strony 9 i 13. Akapity dotyczące opisu modelu ANN są identyczne. Czy można było uniknąć tych powtórzeń?

4. Ocena końcowa dysertacji

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska prezentuje bardzo wysoki poziom naukowy. Doktorantka udowodniła, że rozumie aktualny stan wiedzy w podjętym obszarze badawczym dotyczącym chemii i technologii tłuszczów oraz potrafi samodzielnie prowadzić badania, co jest jednym z głównych wymogów uzyskania stopnia doktora. Wykazała się umiejętnościami niezbędnymi do radzenia sobie z redukcją, analizą, modelowaniem i interpretacją danych. Wszystkie starannie przeprowadzone doświadczenia zostały dobrze zaplanowane, a metody analityczne prawidłowo zastosowane. Wyniki eksperymentów są przedstawione w sposób przejrzysty wraz z odpowiednią analizą chemometryczną i statystyczną. Metodologia jest rzetelna i spełnia standardy dobrej praktyki naukowej. Szczególnie podkreślam praktyczny aspekt tej pracy, co znacząco podnosi jej rangę. Proponowana metoda DSC w połączeniu z chemometryczną obróbką danych może być z powodzeniem wykorzystywana przez przykładowe laboratoria przemysłu tłuszczowego do kontroli jakości olejów i tłuszczów oraz produktów powstałych na ich bazie.

Wniosek końcowy

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pod względem wartości merytorycznej uzyskanych wyników, jak i ich sposobu prezentacji, spełnia wymogi zawarte w art. 187 ust. 1-4 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r., Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U 2018 poz. 1668 z późn. zm.) i z całym przekonaniem stawiam wniosek Radzie Naukowej Dyscypliny Technologia Żywności

i Żywienia Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Mahbuba Islam do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wniosek o wyróżnienie

Biorąc pod uwagę oryginalność przeprowadzonych badań, a przede wszystkim: (1) wysoki poziom merytoryczny i nowość naukową w zakresie prezentowanej tematyki; (2) wyniki o znaczeniu praktycznym, uzyskane niedestrukcyjną techniką DSC, pozwalającą na analizę jakościową i ilościową z dobrą powtarzalnością; (3) zastosowanie metod chemometrycznych do rozwiązywania problemów klasyfikacji i przewidywania wyników; (4) wysoką jakość naukową rozprawy doktorskiej potwierdzoną 6 publikacjami w czasopismach z listy JCR (sumaryczny IF = 25,5, i MEiN = 700 pkt.); (5) imponujące osiągnięcia naukowe (współautorka 13 publikacji, w 8 z nich była pierwszą autorką, sumaryczny IF = 49,5 i MEiN = 1460), przedstawiam Wysokiej Radzie Naukowej Dyscypliny Technologia Żywności i Żywienia Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Mahbuba Islam.

Prof. dr. hab. Aleksandra Szydłowska-Czerwik

