

Kraków 1.09. 2023 r.

Prof. dr hab. inż. Grażyna Jaworska
Instytut Technologia Żywności i Żywienia
Zakład Ogólnej Technologii Żywności i Żywienia Człowieka
Uniwersytet Rzeszowski w Rzeszowie

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Moniki Anny Marcinkowskiej

pt. "Lotne produkty degradacji glukozyolanów jako związki sensorycznie aktywne w warzywach kapustowatych" wykonanej w Uniwersytecie Przyrodniczym w Poznaniu na Wydziale Nauk o Żywności i Żywieniu w dyscyplinie technologia żywności i żywienia

Podstawa oceny: Recenzja wykonana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Technologia Żywności i Żywienia Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu z dnia 29 czerwca 2023 roku podpisanego przez Przewodniczącą prof. dr hab. Magdaleny Rudzińskiej.

1. Wstęp

Jednym z ważniejszych kryteriów wyboru produktów spożywczych do konsumpcji przez człowieka jest zapach. Związki zapachowe produktu spożywczego z jednej strony mogą zachęcić do jego spożycia, z drugiej jednak strony mogą powodować awersję do niej. Wybory żywieniowe konsumentów zależą od wcześniejszych doświadczeń, środowiska żywieniowego, a także czynników biologicznych, które są częściowo uwarunkowane genetycznie. Związki decydujące o aromacie żywności oraz czynniki środowiskowe i technologiczne wpływające na przemiany związków zapachowych w produktach spożywczych to wciąż temat niedostatecznie rozpoznany w dyscyplinie technologia żywności i żywienia. O ile jest sporo prac naukowych identyfikujących związki zapachowe występujące w różnych produktach spożywczych, o tyle prac empirycznych poświęconych charakterowi przemian tych związków, szczególnie związków charakterystycznych dla warzyw, w tym warzyw kapustowatych pod wpływem różnych czynników natywnych (np. enzymów) jak i technologicznych jest niewiele. Dlatego

też uważam, że podjęty temat pracy doktorskiej przez Panią mgr inż. Monikę Annę Marcinkowską, absolwentkę studiów drugiego stopnia kierunków chemia oraz analityka żywności na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu jest niezwykle ważny z punktu widzenia rozwoju chemii i analizy żywności oraz dyscypliny technologia żywności i żywienia.

2. Ocena pracy

2.1 Ocena układu pracy i wymogów formalnych

Przedłożona do recenzji dysertacja doktorska ma formę opracowania, którego podstawę stanowi jednotematyczny cykl 4 publikacji. Praca doktorska składa się z następujących zasadniczych rozdziałów: (1) Streszczenie w języku polskim i języku angielskim, (2) Wstęp, (3) Hipoteza i cel pracy, (4) Omówienie wyników pracy przeglądowej i badań, (5) Wnioski, (6) Bibliografia, (7) Aktywność naukowa, (8) Kopie publikacji naukowych wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej, (9) Pisemne oświadczenia współautorów publikacji naukowych stanowiących rozprawę doktorską. Dodać należy, że Wstęp poprzedza spis treści, wykaz stosowanych skrótów oraz słowa kluczowe. W ramach wymienionych rozdziałów na 59 stronach tekstu omówiono w sposób syntetyczny i jednoznaczny przeprowadzone badania. Konstrukcja opracowania jest zwarta, jednoznaczna, a jednocześnie typowa dla prac doktorskich opracowywanych w oparciu o cykl publikacji. Zwraca uwagę wyróżniające opracowanie pracy pod względem edytorskim. Czcionka dobrze dobrana, uwypuklone tytuły rozdziałów, w samym tekście rozprawy stwierdziłam tylko pojedyncze błędy o charakterze redakcyjnym (głównie literówki).

2.2. Ocena cyklu publikacji

Pani mgr inż. Monika Marcinkiewicz zaprezentowała cykl publikacji, składających się z następujących 4 artykułów naukowych:

1. **Marcinkowska, M.**; Jeleń, H.H. Role of sulfur compounds in vegetable and mushroom aroma. *Molecules* **2022**, 27, doi:10.3390/molecules27186116. IF = 4.927,
2. **Marcinkowska, M.**; Jeleń, H.H. Determination of the odor threshold concentrations and partition coefficients of isothiocyanates from Brassica vegetables in aqueous solution. *LWT* **2020**, 131, doi:10.1016/j.lwt.2020.109793. IF = 6.056,

3. **Marcinkowska, M.**; Jeleń, H.H. Inactivation of thioglucosidase from *Sinapis alba* (white mustard) seed by metal salts. *Molecules* **2020**, *25*, doi:10.3390/molecules25194363. IF = 4.927,
4. **Marcinkowska, M.**; Frank, S.; Steinhaus, M.; Jeleń, H.H. Key odorants of raw and cooked green kohlrabi (*Brassica oleracea* var. *gongylodes* L.). *J. Agric. Food Chem.* **2021**, *69*, 12270–12277, doi:10.1021/acs.jafc.1c04339. IF = 5.895.

Wszystkie w/w publikacje zostały opublikowane w liczących się w dyscyplinie technologia żywności i żywienia czasopismach naukowych, znajdujących się na liście czasopism MEiN, o najwyższej randze w dyscyplinie technologia żywności i żywienia. Ukazały się w latach 2020-2022 w takich czasopismach naukowych jak LWT, Journal of Agricultural and Food Chemistry oraz Molecules (2 prace). Zgodnie z listą wykazu czasopism naukowych MEiN z 2021 r. (również z 2023 r.) 2 podane wyżej czasopisma wycenione zostały na 140 pkt, a jedno na 100 pkt. Przytoczyć w tym miejscu należy sumaryczne wskaźniki naukowometryczne. Tak więc sumaryczny Impact Factor prac, liczony według wartości dla roku wydania wynosi 21,805, a łączna wartość punktów wg listy wykazu czasopism MEiN 520 pkt.

Trzy publikacje z cyklu prac są pracami eksperymentalnymi a jedna jest pracą przeglądową. Zaprezentowane w cyklu publikacje są pracami zespołowymi, trzy z nich opracowane zostały przez 2 autorów, natomiast 1 przez 4, w tym 2 przedstawiciele świata nauki spoza Polski. We wszystkich pracach Doktorantka jest pierwszym autorem. Ponadto we wszystkich pracach współautorem jest również promotor rozprawy, prof. dr hab. inż. Henryk Jeleń. W przesłanych materiałach zamieszczono oświadczenia współautorów poszczególnych publikacji, w których deklarowali sposób uczestniczenia w ich realizacji. Stwierdzam, że udział mgr inż. Moniki Marcinkiewicz w powstawaniu w/w publikacji był wiodący. Była współautorem naukowej koncepcji badań, wykonawcą eksperymentów przedstawionych w pracach oraz współautorem opisu i interpretacji uzyskanych wyników oraz sformułowanych wniosków z przeprowadzonych badań. Co należy podkreślić badania, z których uzyskano wyniki do opublikowanych prac były realizowane w ramach programu Harmonia 7 „Kluczowe związki odpowiedzialne za zapach i smak wybranych warzyw z rodziny kapustowatych. Tworzenie i przemiany w procesach technologicznych” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (nr grantu 548 2015/18/M/NZ9/00372), kierowanego przez prof. dr hab. inż. Henryk Jelenia.

2.3. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska ma charakter empiryczny i dotyczy badań poświęconych wpływowi lotnych produktów degradacji glukozydów na aromat warzyw kapustowatych. Badania zostały przeprowadzone w czterech etapach, czego odzwierciedleniem są cztery opublikowane prace naukowe.

W pierwszym etapie dokonano przeglądu literatury dotyczącego roli związków siarki w kreowaniu aromatu warzyw, w tym głównie warzyw kapustowatych. W pracy tej podsumowano informacje na temat podstawowych funkcji związków siarki oraz przedstawiono ich udział w tworzeniu ogólnego aromatu żywności głównie w warzywach i grzybach. Omówiono również wpływ przetwarzania żywności na związki siarki oraz drogi powstawania związków aktywnych sensorycznie. Studia literaturowe opublikowano w pracy nr 1. Uważam dokonany przegląd literaturowy za bardzo dobre opracowanie, stanowiące cenną teoretyczną podstawę prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej badań.

W ramach cyklu trzech prac empirycznych jako pierwsze zaprezentowano badania cech sensorycznych wybranych izotiocyjanianów, opublikowane w pracy nr 2. Podstawowym celem tej pracy było uzupełnienie biblioteki danych sensorycznych (deskryptora zapachu, progu wyczuwalności sensorycznej w wodzie) dla dziewiętnastu izotiocyjanianów metodą analizy profilu smakowo-zapachowego. Wyniki uzyskano w oparciu o przeszkolony panel sensoryczny. Z uzyskanych danych dla każdego izotiocyjanianu wyznaczono krzywą Webera-Fechnera, czyli wykres zależności średniej intensywności zapachu od logarytmu stężenia i obliczono próg wyczuwalności sensorycznej w roztworze wodnym każdego z badanych związków. Szczególnie interesujące w podjętej pracy było określenie zachowania izotiocyjanianów w układzie faz gaz/ciecz i wyznaczenie współczynników podziału dla różnych matryc (woda, bufor ślinowy, sztuczna ślina, ludzka ślina, powietrze). Zebrane pozwalają na ocenę stopnia powinowactwa izotiocyjanianów do różnych matryc, w tym śliny. W tej pracy po raz pierwszy wykazano, że współczynniki podziału gaz/ślina ludzka różnią się od wyników uzyskiwanych w pozostałych badanych matrycach. W pracy tej próbowano określić mechanizm powstawania i odbierania różnych aromatów izotiocyjanianów przez człowieka.

Druga praca empiryczna (publikacja nr 3) poświęcona została blokowaniu natywnego enzymu, mirozynazy, przez zastosowanie nieorganicznych soli metali. Badania wstępne przeprowadzone w układzie modelowym wykazały, że zastosowanie soli z jonami żelaza(II), żelaza(III), srebra(I), nasyconego roztworu chlorku wapnia oraz bezwodnego siarczanu(VI) sodu powoduje skuteczne zablokowanie reakcji enzymatycznej w kierunku tworzenia

izotiocyjanianów. W badaniach podstawowych zweryfikowano skuteczność soli metali w blokowaniu natywnego enzymu występującego w kalarepie. W badaniach uwzględniono również wpływ czynnika blokującego na lipooksygenazę. Stwierdzono, że najsilniejszym czynnikiem ograniczającym tworzenie izotiocyjanianów były jony: żelaza(II), żelaza(III), srebra(I), roztwór nasyconego roztworu chlorku wapnia oraz bezwodny siarczan(VI) sodu. Z przyczyn toksykologicznych oraz zmiany ścieżki degradacji wykluczono związki żelaza i srebra i w związku z tym za optymalny czynnik blokujący uznano bezwodny siarczan(VI) sodu, który ostatecznie zastosowano w dalszych badaniach związków lotnych odpowiedzialnych za aromat kalarepy.

Badania zaprezentowane w publikacji nr 4 dotyczą charakterystyki związków lotnych wyizolowanych z kalarepy surowej i gotowanej z dodatkiem inhibitora mirozynazy (bezwodnej soli siarczanu(VI) sodu) oraz rozpuszczalnika organicznego (dichlorometanu). Zidentyfikowane związki aktywne zapachowo występujące w kalarepie podzielono biorąc pod uwagę ich prekursorów i mechanizm powstawania na kilka grup, związanych ze szlakiem metabolicznym lipidów i aminokwasów. Na uwagę zasługuje fakt, że zidentyfikowano w kalarepie wcześniej nieznanne związki aktywne zapachowo takie jak: okt-1-en-3-on, 2-izopropyl-3-metoksypirazyna, disiarczek 2-metylo-3-furylu metylu, kwas heksanowy, *trans*-4,5-epoksy-(*E*)-2-dekenal i 3-hydroksy-4,5-dimetylofuran-2(*5H*)-on (sotolon). Ustalono także związki najbardziej aktywne zapachowo (o najwyższej wartości OAV w kalarepie). Co więcej, stwierdzono, że izotiocyjaniany stanowiące główny produkt degradacji glukozyolanów, występują w surowym oraz gotowanym warzywie w wysokich stężeniach i osiągają wysokie OAV. Wykazano także, że proces gotowania generalnie zmniejsza udział związków aktywnych zapachowo. Wyjątkiem jest 3-fenylpropanonitryl, którego OAV wskutek gotowania wzrosła.

Wszystkie prace naukowe wchodzące w skład cyklu publikacji oceniam bardzo wysoko. Merytorycznie są na wysokim poziomie, o czym świadczy dobór metod badawczych, umiejętność interpretacji wyników, także przy wykorzystaniu metod statystycznych. Opublikowane prace mogą przyczynić się do rozwoju badań w dyscyplinie technologia żywności i żywienia.

2.3.3. Ocena wstępu pracy

Wstęp teoretyczny bardzo dobrze wprowadza w istotę podjętych badań. Doktorantka w sposób bardzo syntetyczny w oparciu o najnowszą literaturę (zacytowane prace pochodzą głównie z ostatnich 10 lat) uzasadniła cel podjętych badań, wskazując na najważniejsze problemy dotyczące analityki związków zapachowych i potencjalnych czynników, które

decydują o przemianach tych związków, szczególnie w warzywach kapustowatych. Oceniam ten rozdział bardzo dobrze, a sposób opracowania tego rozdziału świadczy o dużych umiejętnościach doktorantki dotyczących syntetycznej analizy baz danych literaturowych. Rozumiejąc analityczne podejście Doktorantki do przedstawienia podstaw teoretycznych problemu moim zdaniem w rozdziale tym niedostatecznie omówiono temat wpływu różnych czynników na przemiany związków zapachowych, choć zauważam, że problem ten jest omawiany przy okazji charakterystyki publikacji nr 1 i nr 3. W związku z tym mam pytanie jakie enzymy obecne w warzywach, szczególnie w warzywach kapustowatych wpływają na przemiany związków aromatycznych (czy tylko mirozyna – opisana szerzej w dysertacji) i w jakich warunkach te enzymy są szczególnie aktywne.

2.3.4. Ocena celu pracy

W rozdziale „Hipoteza i cel pracy” sformułowano jednoznacznie hipotezę badawczą i na tej podstawie określono 4 cele rozprawy doktorskiej. W kontekście lektury całej dysertacji należy stwierdzić, że cele zostały zredagowane prawidłowo, jednoznacznie i zwięźle. Pewną uwagę mam do celu 1 „przegląd literaturowy dotyczący związków sensorycznie aktywnych w warzywach ze szczególnym uwzględnieniem prekursorów, biosyntezy oraz sposobu przetwarzania”; który jednak nie jest precyzyjnym odzwierciedleniem studiów literaturowych służących opublikowaniu pracy nr 1 nt. „Role of sulfur compounds in vegetable and mushroom aroma”.

2.3.2. Ocena warsztatu badawczego

W każdej z załączonych publikacji empirycznych szczegółowo i bardzo dobrze przedstawiono metodykę badań. Lektura metodyki badań w przedłożonych pracach zwraca uwagę na perfekcyjnie zorganizowany warsztat badawczy. Analiza zamieszczonych metod pozwala także na stwierdzenie, że Autorka dysertacji operuje różnymi metodami analitycznymi (chromatografia gazowa, analiza olfaktometryczna (AEDA), analiza profilu smakowo-zapachowego (FPA)) i umiejętnie je łączy w celu osiągnięcia założonych celów badawczych. Na wyróżnienie zasługuje, że w sposób zaawansowany posługuje się najnowocześniejszymi metodami analizy przy wykorzystaniu chromatografii gazowej, w tym chromatografią GC-MS. Wykorzystane metody analityczne pozwalają na uzyskanie rzetelnych i miarodajnych wyników.

2.3.5. Umiejętność interpretacji i dyskusji uzyskanych wyników

W rozdziale „Omówienie wyników pracy przeglądowej i badań” oraz w każdej publikacji empirycznej analizowano wyniki uzyskane w kolejnych etapach pracy badawczej wchodzących w cykl publikacji.

Uważam, że rozdział „Omówienie wyników pracy przeglądowej i badań” jest bardzo dobrą syntezą uzyskanych w doświadczeniu wyników i uważam, że jest wyróżniająco opracowany. Autorka konsekwentnie prezentuje i omawia uzyskane w kolejnych doświadczeniach wyniki, starając się je w miarę możliwości odnieść do najnowszej literatury przedmiotu. Umiejętnie uwypukla również najcenniejsze z uzyskanych wyników badań. Analizuje przy tym wyniki w taki sposób, że po lekturze rozdziału otrzymuje się odpowiedzi na wszystkie postawione cele pracy.

Stwierdzam także, że w poszczególnych pracach naukowych wchodzących w skład cyklu stanowiącego podstawę ubiegania się o stopień doktora rzeczowo i precyzyjnie omówiono wyniki badań, konfrontując je z literaturą źródłową. Uzyskane na potrzeby opublikowania prac naukowych wyniki są obszerne, niemniej zwraca uwagę ich umiejętne przedstawienie za pomocą tabel i rycin. Wszystkie wyniki w pracy zostały opracowane za pomocą dobrze dobranych metod statystycznych.

Dodać należy, że zarówno syntetyczny opis uzyskanych wyników jak również wszystkie prace w języku angielskim są napisane bardzo dobrym językiem naukowym, co pozwala na stwierdzenie, że Autorka z dużą umiejętnością posługuje się naukowym językiem do opisu wyników badań.

2.3.6. Ocena wnioskowania

W dysertacji doktorskiej, stanowiącej charakterystykę cyklu publikacji zamieszczono 4 wnioski, które odpowiadają uzyskanym rezultatom badań i wszystkim założonym celom pracy. Stanowią one także podsumowanie konkluzji zawartych w poszczególnych pracach wchodzących w skład cyklu publikacji. Wnioski są bardzo dobrze zredagowane, oddają istotę przeprowadzonych badań. Zamieszczone są w logicznej kolejności, zgodnie z kolejnością omawiania poszczególnych etapów badań.

2.3.7. Ocena streszczenia pracy

Streszczenie pracy w języku polskim i angielskim zamieszczono na początku dysertacji. Oczywiście w każdej pracy z cyklu publikacji jest także Abstract. Streszczenie jest zredagowane na niecałych 2 stronach maszynopisu. Lektura streszczenia wprowadza w istotę

wykonywanych badań w ramach pracy. Jak cała praca także streszczenie pracy jest bardzo dobrze zredagowane, obejmuje krótkie wprowadzenie w istotę tematu, cel badań i najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań empirycznych i ze studium literatury. Abstrakty w poszczególnych pracach są także bardzo dobrze opracowane, oddają istotę omawianych badań w publikacjach.

2.3.8. Ocena wykorzystanej bibliografii

W przedłożonym omówieniu cyklu publikacji skorzystano z 112 pozycji literatury. Doktorantka zacytowała głównie oryginalne prace twórcze, opublikowane w renomowanych w dyscyplinie technologia żywności i żywienia czasopismach naukowych. W spisie bibliograficznym znalazły się głównie najnowsze pozycje literaturowe, z ostatnich 10 lat, było ich bowiem około 80%. Źródła literaturowe dobrano trafnie i wykorzystano je odpowiednio. Także w poszczególnych pracach cyklu zwraca uwagę bogata literatura źródłowa, w liczbie od 28 do 48 pozycji w pracach empirycznych i 147 pozycje w pracy monograficznej. W każdej pracy jest bardzo dobrze dobrana, są to także najnowsze pozycje, głównie oryginalne prace twórcze.

2.4. Charakterystyka dorobku naukowego Doktoranta

Analiza dorobku publikacyjnego doktoranta nie jest obligatoryjnie wymagana. Niemniej jest wyznacznikiem aktywności naukowej oraz wagi podejmowanych problemów badawczych. Pani mgr inż. Monika Anna Marcinkowska poinformowała o swoim dorobku naukowym. Łącznie z publikacjami zamieszczonymi w cyklu publikacji Pani Magister legitymuje się 7 pracami opublikowanymi w czasopismach naukowych oraz 7 komunikatami naukowymi prezentowanymi na konferencjach naukowych. Była wykonawcą w dwóch projektach naukowych (Harmonia 7 i Opus 18) finansowanych przez NCN. Odbyła także 6 miesięczny staż naukowy w Leibniz Institute for Food Systems Biology at the Technical University of Munich (LSB).

Dorobek naukowy jednoznacznie pokazuje, że Autorka rozprawy doktorskiej jest aktywnym pracownikiem naukowym, podejmującym istotne zagadnienia naukowe i realizującym badania na wysokim poziomie naukowym.

Wniosek końcowy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska w postaci cyklu 4 publikacji naukowych jest oryginalnym opracowaniem aktualnego problemu naukowego w dyscyplinie technologia żywności i żywienia. Doktorantka w oparciu o zaawansowane techniki badawcze zaplanowała, wykonała i opublikowała wyniki badań o dużym znaczeniu dla nauki i praktyki związanej z technologią żywności i żywienia. Autorka pracy wykazała się wiedzą teoretyczną oraz umiejętnościami pracy samodzielnej i w zespołach badawczych i stanowi wyróżniające opracowanie naukowe, świadczące o doskonałym przygotowaniu merytorycznym i warsztatowym Doktorantki. Na podkreślenie zasługuje wybór tematu, jednoznaczne określenie hipotezy badawczej i konsekwentne prowadzenie badań naukowych w celu weryfikacji postawionej hipotezy badawczej. Wszystkie prace wchodzące w skład cyklu są na wysokim poziomie naukowym, co pozwoliło na ich opublikowanie w bardzo dobrych czasopismach naukowych, o uznanej renomie w dyscyplinie technologia żywności i żywienia.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska w postaci cyklu publikacji Pani mgr inż. Moniki Anny Marcinkowskiej spełnia wymagania stawiane dysertacjom doktorskim określone w art. 187. Ust.1-4 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Technologia Żywności i Żywienia Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy

Ze względu na wysoki poziom merytoryczny badań zaprezentowanych w pracy doktorskiej, doskonały warsztat badawczy i wyróżniające opracowanie uzyskanych wyników badań w postaci cyklu 4 bardzo dobrych prac naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych o uznanej pozycji w dyscyplinie technologia żywności i żywienia wnioskuję również o przyznanie Pani mgr inż. Monice Annie Marcinkowskiej wyróżnienia za rozprawę doktorską pt. „Lotne produkty degradacji glukozyolanów jako związki sensorycznie aktywne w warzywach kapustowatych”.

Rozprawa zasługuje na wyróżnienie w szczególności ze względu na wykazanie, że:

1. Lotne związki siarki powstające podczas procesów enzymatycznych mają istotny wpływ na profil zapachowy warzyw kapustowatych, przy czym ich analiza jakościowa i ilościowa jest problematyczna, ze względu na niskie progi detekcji.
2. Wyznaczenie stężeń progowych zapach dla 19 izotiocyjanianów,
3. Wyznaczenie współczynników podziału dla różnych matryc, w tym wody i śliny i określenie izotiocyjanianów, które mają większe powinowactwo w stosunku do fazy ciekłej (w tym śliny) i do fazy gazowej, co ma istotny wpływ na kształtowanie profilu zapachowego warzyw.
4. Wyznaczenie ośmiu kluczowych związków odpowiedzialnych za aromat surowej i gotowanej kalarepy, przy czym trzy z nich to izotiocyjaniany, a jeden to produkt ich degradacji,
5. Zidentyfikowano 6 związków lotnych i aktywnych zapachowo, których obecność w kalarepie nie była wcześniej znana.



Prof. dr hab. inż. Grażyna Jaworska