



Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Prof. dr hab. M. Tkacz

Tel. +(48 22) 343 3224
+(48 22) 343 20 00
Fax +(48 22) 343 33 33
+(48 22) 632 52 76
E-mail: mtkacz@ichf.edu.pl

8 kwietnia 2019

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. **Rafała Tarakowskiego**: *Mechaniczne i elektromagnetyczne metody badania degradacji oliwy z oliwek* wykonanej na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej.

Temat pracy doktorskiej wpisuje się w prowadzone od lat badania własności fizykochemicznych, w grupie badawczej prof. Siegoczyńskiego a jeszcze wcześniej w zespole prof. Rolanda Wiśniewskiego, różnych cieczy zwłaszcza cieczy o charakterze oleistym. W niniejszej pracy mgr inż. Rafał Tarakowski zajął się badaniem własności bardzo ważnego produktu żywnościowego, jakim jest oliwa z oliwek pod kątem możliwości określenia stopnia degradacji oliwy pod wpływem czasu i otaczających warunków naturalnych. Było to zadanie bardzo ambitne biorąc pod uwagę przede wszystkim różnorodność składu chemicznego badanych obiektów i jego zależności od rejonu pochodzenia określonych do badania oliw. Powszechnie wiadomo, że jakość oliwy z oliwek i jej skład chemiczny zależy od wielu czynników, takich jak sposób ich otrzymywania, regionu z jakiego pochodzą, stopnia dojrzałości owoców oliwek i wielu innych. To czyni badania i jakości i stopnia degradacji oliwy zadaniem niezwykle skomplikowanym i wymagającym wiedzy w zakresie różnych technik badawczych i ich użyteczności w konkretnych pomiarach. Dlatego uważam, że podjęcie takiej tematyki pracy doktorskiej przez mgr inż. Rafała Tarakowskiego za akt odwagi badawczej. Tym niemniej takie badania uzupełniają wiedzę na istotne aspekty dla naszego życia i rozwoju.

Poza czysto poznawczymi efektami takich badań bardzo ważny jest także cel komercyjny gdyż określenie stopnia degradacji własności zdrowotnych oliwy z oliwek pozwalałoby na opis ich wartości spożywczych a tym samym wpływało na cenę tych produktów. Uważam, więc że tematyka pracy wybrana została w sposób bardzo racjonalny.

Praca doktorska mgr inż. Rafała Tarakowskiego została przedstawiona w tradycyjnej formie z dość obszernym opisem obiektu badań i literaturowym przeglądem zarówno stosowanych metod

jak i otrzymanych wyników. W sposób schematyczny przedstawiony jest mechanizm utleniania w olejach, jako że degradacja tłuszczu w znacznej mierze polega na ich utlenianiu. Jedną z metod oceny stopnia degradacji jest analiza na zawartość nadtlenu.

Wydaje się, że rozdział 2.3.2 lepiej pasowałby do Rozdziału 4 o wynikach pomiarów i ich interpretacji.

Następnie opisuje metody badawcze zastosowane do badań degradacji oliwy z oliwek korzystając z dość szerokiej na ten temat literatury. Szczególnie interesujący jest opis techniki wysokociśnieniowej zastosowanej do badania indukowanej ciśnieniem przemiany fazowej obserwowanej w trójglicerydach i kwasach tłuszczowych. Ten obszar wiedzy jest doskonale opanowany przez Doktoranta także ze względu na już wieloletnią pracę w Zakładzie o wielkich tradycjach badań wysokociśnieniowych.

Do realizacji zadania badawczego wybrane zostały następujące techniki badawcze:

- a.) Absorpcja i fluorescencja w zakresie światła widzialnego
- b.) Rozproszenie ramanowskie
- c.) Badania przenikalności elektrycznej.

Badania prowadzono w warunkach normalnych jak i wybranych przypadkach w warunkach wysokiego ciśnienia. Moim zdaniem zwłaszcza badania wysokociśnieniowe, jako pionierskie w badaniach fizykochemicznych oliw z oliwek zasługują na szczególne wyróżnienie. Zastosowane techniki zostały właściwie wybrane i jak się okazało dały wiele nowych istotnych dla postawionego celu wyników. Wydaje się, że także badania lepkości mogłyby być pomocne w charakterystyce i utleniania wskutek ekspozycji do powietrza czy też degradacji pod wpływem światła badanych obiektów. Przypuszczam intuicyjnie, że utlenianie oliw w ogólności powinno prowadzić do istotnych zmian lepkości badanych cieczy. Rozumiem, że takich pomiarów, jako komplementarnych do innych badań nie przewidywano.

Mgr inż. Rafał Tarakowski, doświadczony w różnych badaniach wysokociśnieniowych, wybrał, jako jedną z wiodących technik badawczych właśnie badanie indukowanej ciśnieniem przemiany w oliwie z oliwek, przemiany obserwowanej w innych cieczach oleistych.

Wykonane zostały badania wysokociśnieniowe dla szeregu związków o budowie zbliżonej do badanych obiektów a więc kwasów tłuszczowych, trójglicerydów, dwuglicerydów, monoglicerydów i estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Badania te miały za zadanie dostarczyć informacji o kinetyce i spodziewanych zakresach ciśnień przemiany w oliwie z oliwek. Przemiana fazowa była obserwowana w wszystkich badanych związkach jednak jej natura nie została dostatecznie zdefiniowana, czy jest to przemiana ciecz-ciało stałe czy też przemiana ciecz-faza szklista, czyli amorficzna. Sądząc z pomiarów zmian objętości, jako funkcji ciśnienia,

skokowy spadek objętości przy wzroście ciśnienia sugeruje przemianę pierwszego rodzaju jednak w czasie zmniejszania ciśnienia nie widać powrotu do zależności przy wzroście ciśnienia.

Występowanie histerezy byłoby dowodem na przemianę pierwszego rodzaju. Ścisłość fazy po przejściu fazowym, czyli w fazie stałej wydaje się być podobna do fazy ciekłej, ale zakres badania fazy stałej jest stosunkowo mały, aby dokonać ilościowego porównania.

Czy zamierzenia badawcze przyniosły efekty pozwalające na pełną charakterystykę procesu degradacji oliwy z oliwek w sposób jakościowy? Niewątpliwie wykazano, z pomocą pomiarów wysokociśnieniowych, że procesy utleniania powodują znaczne spowolnienie przemiany fazowej obserwowanej w badanych próbkach oliw. Powodowane jest to mnogością procesów i ilością związków będących produktami utlenienia. Porównanie wartości ciśnień przemian fazowych badanych próbek i kinetyka tych przemian dają pewne informacje jakościowe, ale w moim przekonaniu ilościowe określenie stopnia degradacji nadal pozostaje nierozwiązane. Także pomiary transmisji i rozproszenia światła obserwowane w trakcie przemian fazowych, chociaż interesujące z punktu widzenia mechanizmów przemiany w sposób bezpośredni nie pozwalają na w pełni ilościowe charakterystyki. Podobne wnioski można wyciągnąć z pomiarów absorpcji i fluorescencji, w których obserwowano pasma pochodzące od luteiny i chlorofilu jednakże otrzymane wyniki są bardzo trudne do interpretacji ze względu na złożoność mechanizmów degradacji. Najbardziej obiecujące wyniki badań w świetle widzialnym otrzymano przy pomiarach rozproszenia światła, w których próbki zdegradowane wykazywały wyraźnie ilościowe wzmocnienie rozproszenia. Bardzo ciekawe wyniki otrzymano w pomiarach spektroskopii impedancyjnej, w których obserwowano zmiany parametrów próbek świeżych i zdegradowanych o kilka rzędów wielkości. Badania własności elektrycznych wymagały znajomości konstrukcji odpowiednich kondensatorów, w których pomiar impedancji oliwy dałby wskazówki dotyczące zmian badanej zmiennej, jako funkcji degradacji oliwy. Okazało się, że proces utleniania oliwy ma istotny wpływ na charakterystyki impedancyjne próbek a największe zmiany dotyczyły próbek poddanych działaniu światła. To potwierdza znaną od lat konieczność przechowywania oliwy w ciemnych szklanych naczyniach.

Technika rozproszenia Ramana jest uważana za niezwykle istotną w identyfikacji związków organicznych. Jej efektywność niestety gwałtownie spada w sytuacji mieszanin o bliskim składzie chemicznym, co powoduje nakładanie się pasm i w efekcie trudności w interpretacji otrzymanych widm. Dla pomiarów o charakterze ilościowym byłoby niezbędne wykonanie całego szeregu próbek o zmieniającym się składzie, aby w identycznych warunkach pomiaru można porównywać obecność i intensywność pasm Ramanowskich. Pomimo stosowania zaawansowanych technik komputerowych i nowoczesnych baz danych widm Ramana trudno jest o jakościowe wyniki. To

zadanie dla badania tak złożonych obiektów jak oliwy z oliwek jest praktycznie niewykonalne. Oczywiście uzyskane wyniki dają pewne podstawy do oceny degradacji i takie wyniki w recenzowanej pracy uzyskano, co uważam za duże osiągnięcie tej pracy. Część wyników przedstawionych w pracy doktorskiej mgr inż. R. Tarakowskiego została opublikowana w dwóch pracach:

1. VIS spectroscopy and pressure induced phase transitions – Chasing the olive oils quality, Journal of Food Engineering 122 (2014) 28–32, R. Tarakowski, A. Malanowski, R. Kościeszka, R.M. Siegoczyński,

2. The Ultrasonic Investigation of Phase Transition in Olive Oil up to 0.7 GPa
Journal of the American Oil Chemists' Society 90(6):813-818, 2013

Aleksander Jerzy Rostocki, R. Tarakowski, P. Kieleczyński, S. Ptasznik i inni.

W samej pracy brak jest bezpośredniego odniesienia, które z wyników są już opublikowane a które są nowe. Odnośniki do tych prac zamieszczone w podpisach rysunków byłyby pomocne do właściwej oceny, jako że opublikowane prace były już recenzowane przez specjalistów z tej dziedziny. Brak też jest deklaracji odnośnie publikacji nowych wyników badań.

Mam też kilka uwag odnośnie prezentacji graficznych wyników pomiarów. Mnogość widm czy też krzywych pomiarowych na jednym rysunku utrudnia ocenę i same rezultaty zwłaszcza przy braku przedstawienia błędów pomiarowych. Kilka wykresów nie zawiera opisu osi lub jest przedstawione mało czytelnie.

Te kilka uwag krytycznych nie zmienia mojej wysokiej oceny przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej mgr inż. Rafała Tarakowskiego, w której wykazał się dobrą znajomością tematyki, ogromnym warsztatem badawczym i umiejętnością interpretacji otrzymanych wyników.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. **Rafała Tarakowskiego** zatytułowana: „*Mechaniczne i elektromagnetyczne metody badania degradacji oliwy z oliwek*”

spełnia kryteria określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr, 65/2003 poz. 595).

Stawiam więc wniosek o jej przyjęcie i dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Marek Tkacz