



Poznań, 28.08.2017 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Matys pt.: „**HS-SPME w ocenie jakości olejkodajnych materiałów roślinnych**”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Joanny Matys jest efektem badań przeprowadzonych przez Kandydatkę w Zakładzie Metod Chromatograficznych na Wydziale Chemii, Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Promotorem rozprawy jest Pan prof. dr hab. Andrzej L. Dawidowicz. Temat pracy wpisuje się w zagadnienia, które są aktualne zarówno z poznawczego punktu widzenia jak i mające duże znaczenie praktyczne.

Olejki eteryczne będące wieloskładnikową mieszaniną lotnych związków organicznych pozyskuje się z roślin, przy czym skład ich uzależniony jest od wielu czynników (położenie geo-klimatyczne, warunki wzrostu, sezonu czy nawet pory dnia zbioru rośliny) co powoduje, że stale wymagana jest analiza ich składu, wykonywana przez laboratoria związane z przemysłem farmaceutycznym, spożywczym czy kosmetycznym. Stosowane powszechnie procedury analityczne są materiało- i czasochłonne, a współczesna chemia analityczna dysponuje wieloma rozwiązaniami obniżającymi koszty, skracającymi czas analizy i wpisującymi się w wymogi zielonej chemii. Wykorzystanie tych zalet wymaga jednak sprawdzenia i uwierzytelnienia nowych procedur analitycznych by móc zaproponować ich zamianę.

Tym właśnie zagadnieniom poświęcona jest praca doktorska Pani mgr Joanny Matys.



Dane o pracy

Praca napisana bardzo starannie, poprawnym językiem zawarta jest na 133 stronach i obejmuje wszystkie niezbędne informacje wymagane od tego typu opracowań. Układ pracy jest klasyczny i rozpoczyna się od **Wstępu**, po którym doktorantka przedstawia na 54 stronach (**Część teoretyczna**) w bardzo kompetentny i szczegółowy a jednocześnie bardzo przystępnie przegląd danych literaturowych dotyczących głównych zagadnień, którym poświęcona jest praca: a więc występowaniu i właściwościom olejków eterycznych, procesom ekstrakcji i mikroekstrakcji ze szczególnym uwzględnieniem techniki HS-SPME.

Autorka sporo miejsca poświęciła na szczegółowe omówienie stosowanych, w odniesieniu do materiału roślinnego, technik izolacji olejków eterycznych (destylacja z parą wodną, ekstrakcja rozpuszczalnikiem z uwzględnieniem czynników wspomagających procesy ekstrakcji takich jak ultradźwięki czy mikrofały) wskazując na ich zalety jak i wady. Jest to bardzo kompetentne i wartościowe opracowanie wskazujące na bardzo dobre przygotowanie literaturowe Kandydatki do badań w tym zakresie. Część literaturowa została oparta na licznych publikacjach i odniesieniach do stron internetowych (100) dobrze wyselekcjonowanych i stanowi bezcenne źródło informacji o stanie wiedzy w obszarze dotyczącym zagadnień, którymi kandydatka zajmowała się w swojej pracy badawczej. Kolejną część pracy to **Cel Pracy**, który Doktorantka definiuje w drugim akapicie w następujący sposób: „Ze względu na to, że jakość materiału roślinnego determinuje jakość oraz ilość produktu finalnego, konieczne staje się opracowywanie procedur pozwalających na szybką i wiarygodną ocenę wykorzystywanego surowca, nie tylko pod kątem ilości pozyskiwanego olejku, ale także pod kątem poszczególnych składników...”. W tym celu Pani mgr Joanna Matys wypunktowała zagadnienia, którymi zamierzała zająć się w swoich badaniach, a które można streścić w następujący sposób. Było to:

- sprawdzenie czy prosta i tania technika izolacji HS-SPME jest równie efektywna jak powszechnie stosowana technika z destylacją z parą wodną.
- Ustalenie warunków procedury HS-SPME z wykorzystaniem układu zawierającego



zawiesinę próbki roślinnej w cieczy o takim samym charakterze fizykochemicznym co charakter włókna sorpcyjnego.

- Sprawdzenie, czy możliwe jest dobranie warunków procedury HS-SPME wykorzystującej zawiesinę próbki roślinnej w PEG i włókno Carbowax z uwagi na inny rodzaj oddziaływań (specyficzne w miejsce dyspersyjnych).
- Określenie na ile jest istotna w ilościowym oznaczeniu techniką HS-SPME różnica w prężności par poszczególnych składników.

Kolejny rozdział rozprawy to - **Część Doświadczalna**, zawarty na stronach 68-74, w ramach którego Doktorantka zamieszcza spis stosowanych odczynników i materiałów, wykorzystywaną aparaturę i opisuje w sposób bardzo dokładny procedury stosowane w prowadzonych badaniach, a także informacje dotyczące analizy statystycznej uzyskiwanych wyników.

Kolejne strony rozprawy doktorskiej poświęcone są uzyskanym wynikom i ich dyskusją. Wyniki są dobrze udokumentowane, przedstawione w postaci tabel i wykresów (nie zawsze czytelnych) z kompetentnym komentarzem.

Ta najważniejsza część pracy napisana jest z dużym wyczuciem wagi poszczególnych etapów badań, potwierdzając jednocześnie wiedzę i doświadczenie Pani mgr Joanny Matys w tym zakresie, a także konsekwencję w realizowaniu postawionych przed sobą zadań.

Rozprawę kończą: **Podsumowania** w języku polskim i angielskim – zawarte każde na dwóch stronach - omawiające wyniki przeprowadzonych badań z naciskiem na rezultaty mające wartość nowości naukowej. **Spis literatury** obejmujący 121 publikacji i odnośników do stron internetowych, a należy przy tym zaznaczyć, że dobór cytowanych prac zawiera zarówno najnowsze doniesienia jak i wcześniejsze prace mające kluczowe znaczenie w danym obszarze badań. Oddzielnie zamieszczone są trzy prace w renomowanych czasopismach o znaczącej wartości IF (takich jak Talanta, Anal. Chim. Acta i J.Sep. Sci., w których mgr Joanna Matys jest współautorką, co potwierdza wartość i ważność przeprowadzonych przez nią badań.

Rozprawę zamyka **Spis akronimów**.



Merytoryczna ocena pracy

Ocena jakości roślinnych olejków eterycznych prowadzona jest w oparciu o analizę oleju pozyskiwanego najczęściej na drodze destylacji z parą wodną. Niestety ta procedura nie spełnia oczekiwań współczesnej chemii analitycznej z uwagi na czaso- i pracochłonność, duże ilości rozpuszczalników, a tym samym nie spełnia wymogów zielonej chemii. Z tego powodu podjęte przez Panią mgr Joannę Matys badania nad zastosowaniem bezrozpuszczalnikowej techniki HS-SPME są jak najbardziej uzasadnione zarówno z poznawczego jak i praktycznego punktu widzenia. Jednak pierwsze eksperymenty wykazały, że istnieją istotne różnice ilościowe pomiędzy składnikami olejku eterycznego uzyskane „klasyczną techniką HS-SPME” a wynikami otrzymanymi z wykorzystaniem metody opartej na destylacji. W tym momencie rozpoczyna się twórcze podejście Doktorantki do rozwiązania tego problemu. Biorąc pod uwagę fakt, że ilościowe relacje pomiędzy składnikami próbki zależą od szeregu czynników, takich jak: temperatura, czas ekstrakcji czy masa próbki, przeprowadzono szereg eksperymentów na bazie ziela tymianku pospolitego oraz włókna PDMS. Potwierdziły one, że zależności takie istnieją jednak nie udało się zoptymalizować warunków analizy. W celu rozwiązania tego problemu Pani mgr Joanna Matys zastosowała nowatorskie podejście i przygotowała zawieszinę próbki w cieczy o tym samym charakterze co włókno czyli oleju silikonowym. Okazało się to dobrym rozwiązaniem, bowiem uzyskane w tym przypadku wartości analizy ilościowej były zgodne z wynikami dla obu metod, co potwierdziła analiza statystyczna. Dalszym etapem badań sprawdzającym zalety takiego postępowania były analizy innych surowców roślin olejkodajnych, takich jak: mięta, szalwia, cząber czy majeranek, dla których uzyskano również pozytywne rezultaty.

Ponieważ w badaniach korzystano z komercyjnego włókna (PDMS) logicznym było sprawdzenie czy inne szeroko stosowane i dostępne włókna będą mogły zostać zastosowane w tego typu procedurze analitycznej. Mając już duże doświadczenie w tym obszarze badań Doktorantka wybrała do dalszych eksperymentów włókno Carbowax i PEG (polietylenoglikol) jako ciecz do przygotowania zawiesziny. Przeprowadzone badania dla kilku



roślin olejkodajnych – cząbrku, szalwii, mięty i tymianku wykazały przydatność takiego sposobu analizy z pewnym ograniczeniem do niskocząsteczkowych związków tlenowych. Należy zaznaczyć, że te dwa podejścia różniące się stosowanym włóknem bazują na dwóch różnych oddziaływaniach: w oleju silikonowym były to oddziaływania dyspersyjne, a w PEG oddziaływania specyficzne.

Kontynuując badania nad tymi nowymi rozwiązaniami Doktorantka sprawdziła na ile ilościowe relacje pomiędzy składnikami olejku wyznaczone techniką HS-SPME zależą od prężności pary poszczególnych składników. Uzyskane rezultaty (przeprowadzone dla mieszanin alkoholi, estrów i eterów) wskazują jednoznacznie, że dla układu Carbowax-PEG różnice te nie są tak znaczące jak dla klasycznego układu HS-SPME.

Końcowa konkluzja wynikająca z przeprowadzonych badań jednoznacznie wskazuje, że procedury oparte na nowatorskim podejściu do analizy olejków eterycznych są dużo lepsze, wydajniejsze jak i tańsze. Ponadto są mniej czasochłonne w odniesieniu do klasycznych metod z destylacją z parą wodną. Należy w tym miejscu podkreślić, że wszystkie wynikające z przeprowadzonych badań wnioski są bardzo dobrze opisane, udokumentowane i uwiarygodnione statystycznie.

W trakcie lektury tej bardzo interesującej pracy pod względem ilości wykonanych i diskutowanych eksperymentów zwróciłem uwagę na kilku drobnych błędów, których przykłady podaję poniżej:

Str. 49. 7 wiersz od góry – jest „...pobiera gazowego” zabrakło „się próbkę”

Str. 52. Ostatni wiersz – jest „...zachodzi ich rozdział” a poprawnie powinno być „zachodzi ich rozdzielenie”. Podobnie słowo „rozdział” użyte jest na stronie 70-tej i 73-ciej.

Str. 54. W ostatnim wierszu po „oraz” proponuję słowo „odpornością”.

Str. 61. Trzeci wiersz od góry – jest „...liczby odpadów”. A może powinno być „ilości odpadów”?

Str. 74. W pierwszym zdaniu Rozdziału 5.6 albo „są” albo „zostały” oba wyrazy użyte jednocześnie są błędem.

Str. 78. W tabeli jest „% pikowski” Co to znaczy?



Str. 123. Pozycja literaturowa [24] – brak jest nazwy czasopisma.

Te przykładowe uchybienia mają minimalny wpływ na wysoką ocenę pracy.

Podsumowanie

Jak wynika z wcześniej podanych informacji, podejście do rozwiązywanego zagadnienia było szerokie i wymagało od Doktorantki przyswojenia i opanowania warsztatu analitycznego we wszystkich aspektach procedury analitycznej: od przygotowania próbki, poprzez analizę próbki rzeczywistej, po opracowanie wyników i ich interpretację i ocenę statystyczną. Z zadań tych Pani mgr Joanna Matys wywiązała się, udowadniając tym samym, że jest doświadczonym, pełnym inicjatywy analitykiem posiadającym umiejętności projektowania badań. Wnioski wynikające z przeprowadzonych badań są bardzo szczegółowe i dobrze udokumentowane. Doktorantka potrafi także, w sposób przystępny i zarazem kompetentny, zaprezentować wyniki swoich badań, czego najlepszym przykładem jest jej rozprawa doktorska. Całość oceniam bardzo pozytywnie i uważam, że uwzględnia i spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Jednocześnie proponuję, by opis tych sprawdzonych i nowoczesnych procedur analitycznych, opublikować w krajowych czasopismach analitycznych tak by były dostępne dla analityków szerokiej gamy laboratoriów, związanych z analizą surowców zielarskich nastawionych na badania olejków eterycznych.

Biorąc pod uwagę wyżej wymienione cechy i walory recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Matys stwierdzam, że zostały spełnione wszystkie wymagania „Ustawy o tytule i stopniach naukowych...” i wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii, Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.