



UNIwersytet  
OPolski

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole  
tel. 077 452 71 00  
fax 077 452 71 01  
chemia@uni.opole.pl  
www.chemia.uni.opole.pl

Prof. dr hab. inż. Piotr P. Wieczorek  
e-mail: [Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl](mailto:Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl)

Opole, 2021-05-10

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Doroty Bajek zatytułowanej:

**Oznaczanie zawartości wybranych składników mineralnych  
w próbkach produktów spożywczych  
metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS)**

Podstawa opracowania recenzji: pismo dr. hab. Roberta Majznera, prof. UJD

Przewodniczącego Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych

i Stopni w Zakresie Sztuki

Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego

im. Jana Długosza w Częstochowie

z dnia 10 marca 2021 roku

Już w starożytności zdawano sobie sprawę z ogromnego wpływu żywności na kondycję i zdrowie człowieka. Ważną sprawą jest zatem rodzaj i jakość żywności, która zależy zarówno od warunków produkcji jak i przetwórstwa oraz stosowanych w przetwórstwie dodatków do żywności. Informacji na temat fizycznych, chemicznych i biologicznych właściwości składników żywności, dodatków do żywności oraz przemian składników żywności w trakcie przechowywania i przetwarzania surowców żywnościowych dostarcza analiza żywności. Zadaniem analizy żywności jest bowiem, oprócz oznaczania jakościowego i ilościowego podstawowych jej składników, czyli białek, lipidów, sacharydów, witamin i składników mineralnych, oznaczanie dodatków funkcjonalnych oraz wykrywanie zafałszowań i zanieczyszczeń produktów spożywczych. Z tego też powodu opracowywanie i weryfikowanie skutecznych procedur analizy żywności, w tym składników mineralnych, jest ciągle aktualną tematyką badań realizowaną w wielu ośrodkach badawczych na całym świecie. Przy czym niezwykle istotnym elementem każdej procedury analitycznej jest sposób przygotowania

próbek o złożonym składzie do analizy, a takimi są próbki żywności. W przypadku oznaczania najważniejszych składników mineralnych, takich jak wapń, magnez, potas i sód, wymagana jest wstępna mineralizacja próbki. Problem ten jest bardzo istotny, gdyż warunki przeprowadzenia mineralizacji, zarówno suchej (spopielenie) jak i mokrej (mikrofalowej) mają istotny wpływ na wyniki oznaczania tych składników z wykorzystaniem płomieniowej absorpcyjnej spektroskopii atomowej (FAAS). Autorka recenzowanej pracy doktorskiej wpisuje się w wyżej przedstawiony nurt badań. Mgr Dorota Bajek zajmuje się zatem tematyką nie tyle istotną naukowo, ile pozwalającą na praktyczne wykorzystanie rezultatów badań do weryfikacji i modyfikacji stosowanych powszechnie procedur oznaczania składników mineralnych żywności i suplementów diety. Jest to ważny problem związany zarówno z globalizującym się rynkiem żywności, jak i ciągle rosnącym rynkiem produkcji i sprzedaży różnorodnych suplementów diety. Tak więc praktyczny aspekt ocenianej pracy doktorskiej jest godny podkreślenia.

Praca doktorska została wykonana w Instytucie Chemii Wydziału Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie, pod kierunkiem prof. dr. hab. Cezarego Kozłowskiego.

Rozprawa doktorska mgr Doroty Bajek liczy 117 stron, zilustrowana jest 7 rysunkami i 25 tabelami. Napisana jest w układzie klasycznym, z podziałem na następujące rozdziały:

- wykaz stosowanych symboli i oznaczeń (2 strony)
- część literaturowa z wprowadzeniem (23 strony);
- tezy, cel i zakres pracy (2 strony);
- metodyka badań (12 stron);
- wyniki badań i dyskusja wyników badań (56 stron)
- podsumowanie i wnioski (3 strony).

Następnie Autorka zamieszcza spis cytowanej literatury (80 pozycji) oraz wykaz rysunków i tabel. Dysertacja kończy się wykazem dorobku naukowego oraz wykazem szkoleń i seminariów, w których uczestniczyła.

Na początku Doktorantka przedstawiła streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń, a następnie krótkie wprowadzenie czytelnika w tematykę badań. Kolejna część to, licząca 23 strony część literaturowa z 80 cytowanymi pozycjami literaturowymi, po której następuje cel pracy.

Omówienie literatury przedmiotu Autorka rozpoczyna od opisu źródeł występowania składników mineralnych w żywności ze szczególnym uwzględnieniem wapnia, magnezu, potasu i sodu, oraz ich roli w funkcjonowaniu organizmu człowieka. Następnie krótko przedstawia zalecenia ustawowe dotyczące wzbogacania żywności w składniki mineralne oraz opisuje metody oznaczania tych składników w próbkach żywności, w tym technik spektroskopowych. Po czym omawia techniki przygotowania próbek żywności do oznaczania tych składników. Wreszcie dosyć szczegółowo opisuje sposób walidacji metodyki oznaczania składników mineralnych w żywności. Część literaturową kończy krótkie omówienie wpływu rodzaju matrycy na dokładność oznaczania tych składników. Tę część pracy oceniam jako poprawną, chociaż mam kilka istotnych uwag:

- Po pierwsze Autorka omówiła jedynie 80 prac z zakresu realizowanej pracy i nie uwzględniła niektórych istotnych publikacji z tej tematyki, na przykład: *Microwave assisted sample preparation in sequentil injection: Spectrophotometric determination of magnesium, calcium and iron in food* (Oliveira, C. C. i inni, *Analytica Chimica Acta*, 413 (2000), 41-48), czy *Determination of metals in medicinal plants highly consumed in Brazil* (Leal, A. S. i inni *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 49 (2013), 599-607).
- Po drugie duże fragmenty tej części, to w zasadzie krótkie streszczenia prac bez niezbędnego komentarza i krytycznej analizy. Dotyczy to szczególnie omówienia technik przygotowania próbek do badań i wpływu rodzaju matrycy na oznaczanie zawartości składników mineralnych.
- Po trzecie wreszcie, brakuje mi przedstawienia wniosków wynikających z danych dostępnych w literaturze, które wyraźniej uzasadniałyby celowość podjętych badań.

Po tej części mgr D. Bajek przedstawia tezy, cel i zakres realizowanej pracy doktorskiej. Podstawowym celem pracy było określenie wpływu stosowanych warunków mineralizacji próbek żywności na wyniki analiz metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS). Aby zrealizować założony cel pracy konieczne było oznaczenie wybranych składników mineralnych w próbkach różnych produktów spożywczych zmineralizowanych mikrofalowo i poddanych suchemu spopieleniu. Następnie

przeprowadzenie walidacji metody z wykorzystaniem próbek rzeczywistych wzbogaconych roztworami wzorcowymi oznaczanych pierwiastków oraz certyfikowanego materiału odniesienia. Wreszcie określenie wpływu sposobu mineralizacji i stanu skupienia próbek żywności na wyniki oznaczeń.

W kolejnym rozdziale zatytułowanym „Metodyka badań” Autorka zamieściła informacje na temat stosowanych materiałów, odczynników i roztworów, wykorzystanego materiału badawczego, którym były próbki różnego rodzaju żywności, między innymi surowego mięsa, produktów zbożowych, mleka i mleka dla niemowląt, owoców, napojów niegazowanych, soków oraz suplementów diety. Szczegółowo omówiła wykorzystywane sposoby mineralizacji próbek i warunki ich przeprowadzenia, podając jednocześnie wielkości odważek i poziomy wzbogacenia poszczególnych pierwiastków w próbkach poddanych danej mineralizacji. Tę część kończy opis sposobu wykonania krzywych wzorcowych oraz obliczenia zawartości danych pierwiastków w próbkach.

Rozdział zatytułowany „Wyniki badań i dyskusja wyników badań” został podzielony na trzy podrozdziały. W pierwszym (10.1) Doktorantka skoncentrowała się na prezentacji wyników badań dotyczących optymalizacji stosowanej procedury analitycznej, w tym optymalizacji wielkości naważki, optymalizacji warunków mineralizacji oraz ocenie skuteczności zastosowania modyfikatorów matryc. Na tej podstawie dobrała odpowiednie wielkości próbek dla danego rodzaju żywności. Dobrała optymalne temperatury i czasy dla poszczególnych sposobów mineralizacji oraz wykazała, że uzyskane odzyski dla obydwu sposobów mineralizacji są na wymaganym poziomie i mieszczą się w zakresie 90%-110%. Oceniała również skuteczność dodatku modyfikatorów matryc przy oznaczaniu wybranych składników mineralnych w próbkach żywności.

W drugim podrozdziale (10.2) opisuje wyniki oznaczeń zawartości wapnia, magnezu, potasu i sodu w próbkach żywności i próbkach materiałów certyfikowanych po spopieleniu suchym i mineralizacji mikrofalowej uzyskane w określonych wcześniej optymalnych warunkach procedury analitycznej. Następnie omawia wyniki oznaczania tych pierwiastków w próbkach materiału kontrolnego przeprowadzonych w ramach badań biegłości. Przy czym oznaczenia tych pierwiastków w ramach badań biegłości (Program QBS; Quality in Beverages Scheme) organizowanych przez LGC Standards, przeprowadzono wykorzystując sok pomarańczowy. W przypadku oznaczania tych pierwiastków w soku pomarańczowym uzyskano zadowalające wyniki dla wapnia, potasu i magnezu. Natomiast dla sodu wyniki

uzyskane przez różne laboratoria różniły się znacząco, w związku z czym organizator badań biegłości nie wyznaczył wartości przypisanej i nie określił parametru reszty standaryzowanej (z lub z'). W tym miejscu mam następujące uwagi i pytania:

- Omówienie wyników oznaczeń poszczególnych składników mineralnych w próbkach CRM po mineralizacji mikrofalowej jest niejasne i niejednoznaczne (str. 60). Brak wyjaśnienia powodu dużego rozrzutu wyników, większego niż 50%, i jak to się ma do stwierdzenia Autorki na końcu tej strony: „Zawartość magnezu oznaczona w próbkach zmineralizowanych mikrofalowo po uwzględnieniu granic niepewności pomiaru odbiega od wartości certyfikowanej.” Proszę o wyjaśnienie.

- Dlaczego dla naważek 1,0 g nie uwzględniono wyników średniej zawartości wapnia w próbkach soku pomarańczowego zmineralizowanych mikrofalowo, jak i spopielonych w piecu muflowym? (Tabela 10.8 str. 62)

- Jaki był powód nieuwzględnienia wyników średniej zawartości potasu w próbkach soku pomarańczowego zmineralizowanych w piecu muflowym? (Tabela 10.10, str. 64)

Natomiast w podrozdziale trzecim (10.3) Autorka przedstawia i omawia wyniki obliczeń parametrów walidacyjnych stosowanej procedury analitycznej, takich jak selektywność i specyficzność, granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ), zakresy liniowości, poprawność metody, zakresy robocze i precyzję metody, wreszcie szacowanie niepewności. Do tej części również mam kilka pytań i uwag:

.- Dla jakiej matrycy (próbki) wyznaczone zostały granice wykrywalności i oznaczalności (Tabela 10.14 str.70);

- Ile wykonano oznaczeń, z których uwzględniono po 6 wyników dla każdego poziomu wzbogacenia i dla jakiej matrycy, jakiej próbki żywności (str. 72);

- Jakiego rodzaju była próbka „środka specjalnego przeznaczenia żywieniowego” (str. 82).

Pomimo wymienionych wyżej uwag, muszę zaznaczyć, że jestem pod wrażeniem przedstawionego w recenzowanej pracy materiału, który jest bardzo obszerny. Myślę, że

tysiące wyników oznaczeń przedstawionych w pracy było powodem pewnych trudności w opisie i interpretacji uzyskanych wyników.

Po omówieniu wyników badań i dyskusji wyników badań następuje rozdział zatytułowany „Podsumowanie i wnioski”, w której Autorka przedstawiła wnioski ogólne dobrze uzasadnione przedstawionymi wynikami badań.

Na podstawie analizy wyników i zaprezentowanych wniosków za najważniejsze dokonania Doktorantki uznaje:

- szczegółową weryfikację i zoptymalizowanie procedury oznaczania wybranych składników mineralnych w różnych próbkach żywności;

- wykazanie wpływu warunków mineralizacji na wielkość stosowanej naważki próbki żywności;

- wykazanie, że sposób mineralizacji próbek ma niewielki wpływ na wyniki oznaczeń, a granice wykrywalności i oznaczalności są zbliżone dla obydwu metod mineralizacji, przy czym osiągają nieco wyższe wartości przy suchym spopieleniu próbek;

- wykazanie, że wyniki oznaczeń zawartości wapnia, magnezu, potasu i sodu w próbkach żywności zależą przede wszystkim od stanu skupienia i jednorodności próbek.

Podsumowując opisane powyżej elementy stwierdzam, że Pani mgr Dorota Bajek zrealizowała bardzo interesujący i mający duże znaczenie aplikacyjne program badawczy i co ważne osiągnęła postawione sobie cele badań. Niestety czuję pewien niedosyt związany, moim zdaniem, z nie do końca wykorzystanych możliwości interpretacji i wnioskowania z tak ogromnej liczby wyników analiz.

Recenzowana rozprawa zawiera trochę błędów gramatycznych, stylistycznych i redakcyjnych oraz niefortunnnych lub żargonowych sformułowań, których część przedstawiam poniżej.

Streszczenie: powtórzenie „...zawartości wapnia, magnezu, potasu i sodu.”

str. 8: znowu powtórzenie, dwa razy : „...fosfor...”

str. 9: powinno być: „...czynności serca...” i dalej „...przepuszczalności naczyń” jakich?

str. 13: powinno być: „...ze źródła.....”

str. 22: „...liofilizacji i homogenizacji mineralizacji mikrofalowej” ?

str. 41 i w wielu innych miejscach np. str. 67, czy 70, 71: „...krzywe wzorcowania ..”? powinno być „krzywe wzorcowe”

str. 61 i inne: brak informacji o liczbie powtórzeń

str.65: powinno być: „...zadowalające...”

str. 66: „...przy czym metoda ta może być stosowana tylko wtedy, gdy nie powoduje obniżenia czułości metody...”?

str. 80: powinno być: „... we wzbogaconych...”

str. 100: powinno być: „...reprezentatywne ilości próbek.”

str. 102: powinno być: „... 1,92 i 3,04 %...” i dalej tak samo

Te usterki redakcyjne i drobne błędy nie utrudniają jednak zrozumienia tekstu i nie wpływają na moją pozytywną ocenę recenzowanej rozprawy.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska zawiera pewne elementy nowości naukowej. Zakres badań, zawarte w niej wyniki doświadczalne, sposób interpretacji oraz wnioski wskazują, że mgr Dorota Bajek wykazała podstawową umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych i wniosła istotny wkład w rozwój badań z chemii analitycznej, w zakresie oznaczenia wybranych składników mineralnych w próbkach różnych produktów spożywczych. Po zapoznaniu się z rozprawą mgr Doroty Bajek **stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia podstawowe wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

*P. Aliżonka*