

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Doroty Kostrzewy pt.: „Ekstrakcja karotenoidów z papryki ditlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych”

1. Uwagi formalne

Podstawą opracowania recenzji stanowi pismo prof. dr hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka Prodziekana ds. Nauki Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z dn. 28.06.2017 r. skierowane do mnie w sprawie dokonania oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Doroty Kostrzewy na temat: „Ekstrakcja karotenoidów z papryki ditlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych”. Opinię opracowano na podstawie egzemplarza pracy doktorskiej mgr inż. Doroty Kostrzewy otrzymanej wraz z pismem w dniu 05.07.2017 r. stanowiącej formę maszynopisu składającego się z 228 stron wraz z załącznikiem zawierającym dorobek naukowy zawarty na stronach 229-233.

2. Ogólna ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Doroty Kostrzewy pt.: „Ekstrakcja karotenoidów z papryki ditlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska ma głównie charakter empiryczny i dotyczy badań związanych z wykorzystaniem rozpuszczalnika w postaci ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym do uzyskiwania ekstraktów, głównie karotenoidów ze sproszkowanej papryki. Autorka w szerokim zakresie wykorzystwała modelowanie matematyczne do charakterystyki a następnie optymalizacji procesu ekstrakcji oraz frakcjonowania ekstraktu. Praca jest obszernym i wyczerpującym opracowaniem obejmującym studia literaturowe dotyczące poruszanego problemu, opis metod badawczych a następnie prezentację wyników badań zawierającą: charakterystykę surowca, rozpuszczalność substancji zawartych w papryce w CO₂ w stanie nadkrytycznym, ogólny opis ekstrakcji papryki ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym, optymalizację procesu ekstrakcji papryki wilgotnej (11% wody) i suszonej (7% wody), wpływ modyfikatora na proces ekstrakcji, optymalizację procesu frakcjonowania, powiększenie skali procesu wraz z walidacją uzyskanych wyników. Dodatkowym efektem przeprowadzonych badań jest wypracowanie założeń technologicznych do procesu ekstrakcji karotenoidów z papryki w skali przemysłowej oraz uproszczona analiza ekonomiczna.

Praca składa się z 8 rozdziałów, które obejmują w sumie 204 strony a z wykazem ważniejszych oznaczeń symboli i skrótów, literaturą, spisem tabel i spisem rysunków 228 stron.

Poniżej zamieszczono krótki opis zawartości pracy.

Rozdział 1 „Wstęp” zawarty jest na dwóch stronach. Autorka zwróciła w nim uwagę na znaczenie karotenoidów jako naturalnych substancji barwiących w technologii żywności i niezbędnych związków do funkcjonowania organizmu człowieka. Skierowała uwagę na paprykę, jako cenny endemiczny surowiec w regionie lubelskim. Stwierdziła, że dotychczas

ekstrakty z papryki są otrzymywane na drodze tradycyjnej ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi. Wskazała ekstrakcję nadkrytycznym ditlenkiem węgla jako metodę alternatywną, spełniającą zasady zrównoważonego rozwoju i priorytety Europejskiej Platformy Technologicznej Zrównoważonej Chemii. Wstęp zakończyła stwierdzeniem, że warunkiem koniecznym wprowadzenia ekstrakcji nadkrytycznej (sfe) jest „... efektywny odzysk ekstraktu z surowca o wysokim stężeniu karotenoidów ...”

Rozdział 2 „Przegląd literatury” to 48 stron tekstu (strony 7-55), na których Autorka przedstawiła skład, budowę i właściwości karotenoidów. Scharakteryzowała paprykę jako surowiec zasobny w karotenoidy i opisała metody pozyskiwania tych substancji z papryki. Zaprezentowała ekstrakcję płynami w stanie nadkrytycznym, w tym przedstawiła: właściwości płynów nadkrytycznych, rozpuszczalność substancji w płynach nadkrytycznych i metody jej badania, modelowanie matematyczne rozpuszczalności, podstawowe układy procesu ekstrakcji sfe, modelowanie procesu sfe, wyszczególniła i opisała podstawowe parametry procesu (strukturę materiału, rozdrobnienie i wilgotność surowca, ciśnienie, temperaturę, natężenie przepływu rozpuszczalnika, użycie modyfikatora). Opisała również doniesienia na temat użycia metody sfe do ekstrakcji papryki. W końcowej części przeglądu literatury opisała metodykę optymalizacji ekstrakcji z wykorzystaniem metody powierzchni odpowiedzi (RSM) oraz problemy związane z adaptacją wyników badań laboratoryjnych w skali przemysłowej.

Rozdział 3 „Cel i zakres pracy” zamieszczony został na jednej 57-ej stronie. Autorka dosyć lakonicznie przedstawił cel główny pracy oraz cele szczegółowe z wyszczególnieniem celu naukowego.

Rozdział 4 „Materiały i metodyka badań” zawarty został na stronach 59-82. Autorka scharakteryzowała tutaj dobrany surowiec, odczynniki i aparaturę, metody badawcze związane z: charakterystyką surowca, ekstrakcją papryki w aparacie Soxhleta, określeniem rozpuszczalności ekstraktu w nadkrytycznym CO₂, badaniem ekstrakcji nadkrytycznym ditlenkiem węgla w skali laboratoryjnej, procedurami optymalizacyjnymi, frakcjonowaniem ekstraktu, powiększaniem skali procesu, metodami analitycznymi (oznaczanie ogólnej zawartości karotenoidów i barwy metodami spektrofotometrycznymi oraz udziału kwasów tłuszczowych).

Rozdział 5 „Rezultaty i dyskusja wyników” stanowi główną część rozprawy i zawarty jest na 100 stronach (strony 83-183). Autorka prezentuje tutaj uzyskane wyniki badań empirycznych i modelowania matematycznego.

Rozdział 6 „Założenia technologiczne procesu ekstrakcji karotenoidów z papryki w skali przemysłowej i analiza ekonomiczna” zawiera 7 stron (str. 185 – 191) i obejmuje wyszczególnienie parametrów technologicznych pracy proponowanej instalacji do ekstrakcji papryki wraz z określeniem jej wydajności, bilansu masowego i energetycznego oraz analizą ekonomiczną.

Rozdział 7 „Podsumowanie” obejmuje 9 stron (str. 193-201) zawierających: charakterystykę surowca, rozpuszczalność ekstraktu z papryki w nadkrytycznym CO₂, omówienie wyników ekstrakcji i optymalizacji z wykorzystaniem metody powierzchni odpowiedzi, wpływ modyfikatora na proces, uwarunkowania frakcjonowania ekstraktu z papryki, powiększenie skali procesu i założenia technologiczne procesu oraz analizę ekonomiczną.

Rozdział 8 „Wnioski” zamieszczony został na dwóch stronach 203 - 204, na których autorka wyszczególniła w punktach główne wyniki uzyskane w trakcie realizacji pracy.

Dopełnieniem pracy jest: „Wykaz ważniejszych symboli i skrótów” (strony: 205-206), „Literatura” (strony 207-219) obejmująca 299 pozycji, „Spis tabel” (strony 221-223), „Spis

rysunków” (strony 225- 228) oraz „Załącznik” w postaci dorobku naukowego autorki obejmującego: publikacje w czasopismach z IF, publikacje w czasopismach bez IF, współautorstwo w monografiach, inne publikacje, wystąpienia konferencyjne, przyznane patenty wnioski patentowe i nagrody.

Statystycznie około 21% pracy poświęcone jest studiom problemowym i przeglądowi literatury, a około 79% prezentacji i omówieniu wyników. Opracowanie zawiera szereg cennych i oryginalnych wyników badań a analizowany problem stanowi bardzo interesujące zagadnienie naukowe o ogromnym potencjale użytkowym. Na rynku obecnie brakuje ekstraktów z papryki uzyskiwanych technologią sfe. Trzeba stwierdzić, że w literaturze istnieje literatura źródłowa poświęcona badaniu procesu ekstrakcji papryki ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym. Niemniej brakuje szeregu danych szczegółowych związanych z wieloma problemami dotyczącymi realizacji tego procesu w warunkach praktycznych a w szczególności określenia optymalnych warunków realizacji procesu. Analizowana praca stanowi uzupełnienie tej wiedzy i jest opracowaniem na tyle cennym, że może stać się podstawą wdrożenia proponowanej technologii do produkcji przemysłowej. Zawiera przy tym nie tylko wyniki badań procesowych, ale i uproszczoną analizę ekonomiczną oraz badania związane z przechowywaniem badanego produktu.

Do znaczących osiągnięć uzyskanych przez doktorantkę w rozprawie, należy zaliczyć:

- przeprowadzenie badań rozpuszczalności ekstraktów z papryki w nadkrytycznym ditlenku węgla w szerokim zakresie ciśnienia (20-50 MPa) i temperatury (313,15 – 333,15 K);
- określenie wpływu parametrów charakteryzujących surowiec (struktura, rozdrobnienie, zawartość wody, skład chemiczny papryki) na wydajność procesu;
- wyznaczenie wpływu podstawowych parametrów procesowych (ciśnienie, temperatura, natężenie przepływu ditlenku węgla) na wydajność procesu i skład chemiczny otrzymywanych ekstraktów;
- przeprowadzenie szeroko rozumianego procesu optymalizacji pozwalającej dobrać najlepsze parametry prowadzenia procesu ekstrakcji i wydzielenia ekstraktów (frakcjonowania) z uwzględnieniem składu chemicznego uzyskiwanych produktów;
- wykonanie analizy uwzględniającej zmianę skali procesu z laboratoryjnej na produkcyjną;
- wypracowanie założeń technologicznych procesu ekstrakcji karetonoidów z papryki w skali przemysłowej w warunkach technicznych Instytutu Nowych Syntez Chemicznych w Puławach;
- przeprowadzenie analizy ekonomicznej związanej z efektywnością ekonomiczną wdrożenia analizowanej technologii do produkcji.

Paca stanowi kompletne opracowanie umożliwiające wdrożenie technologii otrzymywania karetonoidów z papryki w warunkach zastosowania nadkrytycznego ditlenku węgla w praktyce produkcyjnej. Jest to szczególnie cenna wartość pracy, którą trudno przecenić.

3. Uwagi krytyczne o charakterze merytorycznym

Niemniej po zapoznaniu się z treścią ocenianej rozprawy recenzentowi nasunęło się kilka uwag krytycznych, które zostały wyszczególnione poniżej. Zostały one podzielone na dwie grupy: uwagi krytyczne o charakterze merytorycznym oraz drobne zastrzeżenia szczegółowe związane głównie z redakcją i formatowaniem pracy.

Recenzent czytając pracę, miał wrażenie że jest ona raportem z przeprowadzonych badań a nie rozprawą doktorską. Sposób redagowania pracy i przedstawiania wyników jest charakterystyczny właśnie dla sprawozdań, czy też raportów z badań. Na taki odbiór składa się szereg drobnych uchybień redakcyjnych a w szczególności:

1. Przegląd literatury nie został zakończony wyeksponowaną krytyczną analizą stanu aktualnego wiedzy na temat ekstrakcji papryki ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym. Aczkolwiek „skondensowane” podsumowanie znalazło się w punkcie 2.3.7, jako ostatnie dwa akapity.
2. W pracy nie sformułowano w sposób jednoznaczny hipotezy badawczej, która była weryfikowana w trakcie badań a w zastępstwie wskazano: główny cel badań, cele szczegółowe oraz cel naukowy. Cel naukowy przedstawiony na stronie 57 stanowi zbiór kilku problemów naukowych związanych z procesem. Wśród celów naukowych zabrakło optymalizacji procesu, została ona wymieniona jako jeden z celów szczegółowych. Tymczasem to właśnie optymalizacja procesu zdaniem recenzenta wydaje się głównym zagadnieniem naukowym, jednoczącym wszystkie cele czy też problemy szczegółowe w poruszanej pracy.
3. W rozprawie brakuje również jednoznacznie sformułowanych założeń badawczych, które przyjęła autorka w realizacji badań i ich opracowaniu. Wyeksponowanie założeń badawczych znacznie ułatwiłoby analizę obszernego materiału badawczego. Niemniej nie znaczy to, że tych założeń nie ma w tekście pracy. Pojawiają się one w metodyce oraz opisie wyników badań.
4. W opisie metodyki badawczej nie wyszczególniono wielu informacji o realizacji eksperymentów. Brakuje tutaj np. metodyki badania stabilności karotenoidów w ekstrakcie papryki w trakcie przechowywania, czy też opisu metodyki analizy ekonomicznej. Wszystkie te informacje znalazły się przy prezentacji wyników. Analiza ekonomiczna została przedstawiona „po macoszemu”.
5. Wnioski przedstawiono w dosyć „suchy” sposób przez ich wypunktowanie nie wskazując np. ich hierarchii.

Jednym z bardzo istotnych zagadnień warunkujących efektywność procesu oraz jakość otrzymanych ekstraktów jest zawartość wody w surowcu - papryce. To zawartość wody w znacznej mierze determinuje przebieg procesu ekstrakcji nadkrytycznym ditlenkiem węgla. Należy zaznaczyć, że zawartość wody w produktach spożywczych nie jest parametrem definiującym jej stan związania. Do zdefiniowania stopnia związania wody używa się parametru określanego mianem aktywności wody i definiowanego, jako stosunek prężności pary wodnej nad danym produktem we wzorcowych warunkach do prężności pary wodnej nad czystą wodą. Wydaje się, że identyfikacja tego parametru w badaniach mogłaby dostarczyć dodatkowej wiedzy na temat interakcji zachodzących w ekstrahowanym złożu rozpuszczalnikiem w stanie nadkrytycznym. Niestety w pracy nie weryfikowano wartości tego parametru w surowcu i produkcie oraz wyciekach poekstrakcyjnych.

W pracy wielokrotnie wskazuje się na istnienie zależności pomiędzy zawartością karotenoidów w papryce a barwą surowca (str. 87, str. 166-167, str. 183). Zdaniem recenzenta te parametry są ze sobą skorelowane tzn. istnieje zależność funkcyjna $B_e=f(C_k)$ lub odwrotnie $C_k=f(B_e)$. Jeżeli tak rzeczywiście jest to wystarczy określić barwę ażeby poznać zawartość karotenoidów. Upraszcza się wówczas proces optymalizacji (są to parametry zależne) oraz

zmniejsza ilość niezbędnych oznaczeń. Warto to sprawdzić czy taka zależność występuje, jest to materiał na publikację.

4. Uwagi o charakterze redakcyjnym

W pracy zidentyfikowano szereg drobnych błędów, czy też nieporadności, które dotyczą formatowania, posługiwania się interpunkcją, tzw. literówki, błędy stylistyczne lub też inne nieścisłości związane z redagowaniem treści i opisem wyników. Ważniejsze z nich wyszczególniono poniżej:

1. Nieprofesjonalny jest sposób odnoszenia się w tekście do tabel i rysunków poprzez podawanie pełnego słowa i numeru rysunku z dużej litery (lub tabeli) np. „Tabela 5.40” (str. 173), „Rysunek 2.11” (str. 51), itd.
2. W pracy znajdują się puste strony (dziury), na których nie zapisano numerów, ale którym przyporządkowano numer. Są to puste strony: 56, 58, 88, 106.
3. Autorka na str. 174 pisze: „Uzyskane wyniki potwierdzają wcześniej postawioną tezę, że ze wzrostem ciśnienia i spadkiem temperatury pierwszego stopnia separacji rośnie rozpuszczalność kwasów tłuszczowych”. Gdzie znajduje się postawiona teza? Czy to zdanie jest zapisane poprawnie? Zdanie zwiera skrót myślowy.
4. Czy schemat instalacji przemysłowej przedstawiony na rys. 6.1. jest oryginalną koncepcją autorki, zmodernizowaną czy też istniejącą w INSC?
5. W zestawieniu kosztów przedstawionym w tab. 6.2 i opisie obliczeń trudno zidentyfikować sposób wyliczenia np. kosztów obsługi instalacji, opakowań, itd. a zostały one wyliczone z dokładnością do jednego grosza.

5. Analiza dorobku naukowego dr inż. Doroty Kostrzewy

Analiza dorobku doktoranta nie jest obligatoryjnie wymagana. Niemniej w istotny sposób pozwala ocenić aktywność naukową, zaangażowanie w pracę oraz poziom prowadzonych badań. I na tym polu mgr inż. Dorota Kostrzewa wypada bardzo dobrze. Jest współautorką: 11 publikacji z *Impact Factorem*, 2 publikacji w czasopismach bez IF, współautorką 8 rozdziałów w monografiach, z których 5 zostało opublikowanych w języku angielskim, 37 innych publikacji, 6 wystąpień konferencyjnych, 3 przyznanych patentów i dwóch zgłoszeń patentowych.

Dorobek publikacyjny jednoznacznie wskazuje, że autorka rozprawy doktorskiej jest aktywnym pracownikiem naukowym, zaangażowanym badawczo i realizującym badania na wysokim poziomie naukowym.

4. Wnioski końcowe

Reasumując stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska pt. „Ekstrakcja karotenoidów z papryki ditlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych” autorstwa Pani mgr inż. Doroty Kostrzewy jest oryginalnym opracowaniem aktualnego problemu naukowego w oparciu o opracowanie technologiczne dotyczące ekstrakcji z użyciem rozpuszczalników

w stanie nadkrytycznym o dużym znaczeniu dla nauki i praktyki w dyscyplinie technologia chemiczna. Autorka pracy wykazała się wiedzą teoretyczną na wysokim poziomie oraz umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Praca opiera się na obszernym materiale źródłowym związanym z tematyką pracy. Pomimo uwag krytycznych związanych głównie ze stroną redakcyjną opracowania należy uznać, że jej struktura jest właściwa a autorka sprostała zadaniu napisania rozprawy w sposób poprawny. Autorka wykazała się znajomością wiedzy ogólnej i szczegółowej z analizowanego zagadnienia, pokazała również umiejętnościami praktycznego organizowania i prowadzenia badań. Można więc przyjąć, że spełniony został warunek podstawowy dla rozpraw doktorskich zgodnie z art.13.ust.1 Ustawy z dn. 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” Dz.U. 2003 Nr 65 poz. 595. (z póź. nowelizacjami z dn. 18 marca 2011 roku). Jednocześnie należy stwierdzić, że praca przygotowana przez Panią mgr inż. Dorotę Kostrzewę charakteryzuje się szczególnymi cechami. Stanowi kompleksowe opracowanie na obszernym materiale badawczym, które zostało sprawdzone (przeprowadzono walidację wyników optymalizacji) również w skali póltechnicznej. Autorka opanowała posługiwanie się złożonymi technikami badawczymi w szerokim zakresie, również modelowaniem matematycznym. Wyniki badań mogą być wdrożone do praktyki produkcyjnej praktycznie bez ryzyka technologicznego. Uruchomienie produkcji ekstraktu papryki uzyskiwanego za pomocą ekstrakcji nadkrytycznej zwiększa potencjał gospodarczy Polski.

Wnoszę więc o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony oraz jej wyróżnienie.

