

prof. dr hab. Rafał Głowacki
Katedra Chemii Środowiska Wydziału Chemii UŁ
90-236 Łódź, ul. Pomorska 163
rafal.glowacki@chemia.uni.lodz.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Angeliny Rosiak pt:

Badania pozostałości organicznych w ceramice pradziejowej

wykonanej pod kierunkiem dr. hab. inż. Joanny Kałużnej-Czaplińskiej, prof. PŁ
w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej

Techniki separacyjne są od wielu lat niekwestionowanym liderem w obszarze wykorzystania nowoczesnej analizy instrumentalnej. Trudno sobie wyobrazić współczesną analitykę bez chromatografii cieczowej, chromatografii gazowej czy kapilarnej elektroforezy. O ile sprawą powszechnie znaną jest ich wykorzystywanie w badaniach klinicznych, środowiskowych, farmaceutycznych czy kryminalistycznych, o tyle badania archeologiczne nie kojarzą się na ogół z „rozdzielaniem w kolumnie chromatograficznej”. Okazuje się jednak, że zakres aplikacyjności wspomnianych technik obejmuje także istotne elementy badań archeologicznych, a współczesna chemia analityczna jest nieocenionym narzędziem nie tylko w przypadku datowania znalezisk ale także przypisywania im określonych funkcji. Innymi słowy, dzięki współczesnej analityce poznajemy zwyczaje, i to nie tylko żywieniowe, naszych przodków.

Głównym celem pracy doktorskiej Pani Angeliny Rosiak było określenie źródła pozostałości organicznych zachowanych w nieszkliwionej ceramice pradziejowej. Tematyka ta stanowi znakomity przykład badań interdyscyplinarnych, tak charakterystycznych w ostatnich latach. Do jego realizacji Doktorantka wykorzystwała technikę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Był to wybór jak najbardziej słuszny i podyktowany m.in. charakterem chemicznym badanych analitów, tj. kwasów tłuszczowych. To z kolei determinowało wybór odpowiedniej metody przygotowania próbki do analizy.

Układ przedstawionej do recenzji pracy jest tradycyjny i zawiera czterdziestostronicowy wstęp literaturowy, poprzedzony dodatkowo krótkim wprowadzeniem. Bezpośrednio przed nim umieszczono tabelę z wykazem skrótów i akronimów. Część literaturowa została skonstruowana poprawnie i jest proporcjonalna pod względem objętości w stosunku do zgromadzonego materiału eksperymentalnego. Sprawnie wprowadza czytelnika w tematykę pracy i w znakomitej większości zawiera istotne informacje, co świadczy o dokładnym przeglądzie aktualnego stanu wiedzy. Uważam jednak, że rozdział 1.4 dotyczący kwasów tłuszczowych powinien być przedstawiony w nieco bardziej skondensowanej formie, a to ze względu na fakt, iż zawiera dużo informacji ogólnodostępnych, wręcz podręcznikowych.

Po części literaturowej wyraźnie zarysowano cel pracy. W dalszej części (*Część doświadczalna*) zawarto szczegółowy opis stosowanych materiałów, narzędzi i metod oraz obszerny rozdział, w którym przedstawiono uzyskane wyniki analiz chromatograficznych oraz ich dyskusję. Kolejny rozdział części doświadczalnej poświęcono opisowi tzw. badań uzupełniających oraz badań masy ceramicznej. W eksperymentach Autorka wykorzystwała tym razem spektroskopię w podczerwieni (FTIR), dyfrakcję rentgenowską (XRD) oraz analizę termiczną. W oddzielnym punkcie zamieściła wyniki dotyczące walidacji procedury oznaczania kwasów tłuszczowych. W mojej opinii lepszym rozwiązaniem byłoby umieszczenie tego rozdziału bezpośrednio po doborze warunków rozdzielania i oznaczania kwasów tłuszczowych (rozdział 7.4). W sumie część doświadczalna obejmuje 62 strony. Na końcu pracy umieszczono krótkie podsumowanie, streszczenie, spis literatury oraz dorobek naukowy Autorki. W sumie dysertacja obejmuje 135 stron i zawiera 50 rysunków, 22 tabele oraz spis 167 odnośników literaturowych, głównie z ostatnich 10-ciu lat.

Przeprowadzone badania obejmowały analizę 204 fragmentów naczyń glinianych pochodzących z różnych okresów z terenu praktycznie całej Polski. Metodologie przygotowania próbki do analizy jak również warunki rozdzielania chromatograficznego Autorka opracowała w oparciu o dane literaturowe. Na etapie przygotowania próbki wykorzystwała metodę jej pobierania z całej objętości, a następnie zastosowała ekstrakcję mieszaniną dichlorometanu i metanolu w aparacie Soxhleta. Anality zawarte w ekstrakcie poddała derywatywacji (sililacji) wykorzystując do tego celu mieszaninę N,O-bis(trimetylosililo)trifluoroacetamidu z trimetylochlorosilanem (BSTFA/TMCS). Ten etap badań, choć w głównej mierze oparty o dane literaturowe, został przeprowadzony poprawnie i świadczy o gruntownej analizie danych źródłowych. Uchroniło to Autorkę przed często popełnianym błędem polegającym na tzw. „wywarzaniu otwartych drzwi”. Uważam, że praca zyskałaby jednak gdyby zawarto w niej

więcej szczegółów z tego etapu, jako że dane literaturowe stanowią jedynie punkt wyjściowy na żmudnej drodze optymalizacji przygotowania próbki do analizy chromatograficznej. Do rozdzielania analitów Autorka wykorzystwała kolumnę HP-5MS z niepolarną fazą stacjonarną oraz gradient temperatury na etapie rozdzielania, czyli warunki typowe dla tego rodzaju analiz. Podobnie wyglądała sytuacja w przypadku parametrów detekcji, gdzie Autorka zastosowała standardowe wielkości. Swoistym uwiarygodnieniem uzyskanych wyników było zamieszczenie w pracy przez Autorkę widm mas badanych analitów.

Praca jest napisana starannie, a Autorka posługuje się zrozumiałym, łatwym w odbiorze językiem. Opinia ta dotyczy zarówno przejrzystości opisu eksperymentów, poprawności wyciąganych wniosków jak również szaty graficznej. Szczegółowa lektura pracy ujawnia niewielką liczbę błędów literowych, interpunkcyjnych i edytorskich oraz pewnych nieścisłości, co w przypadku tego rodzaju opracowań jest zjawiskiem dość trudnym do wyeliminowania. Nomenklatura stosowana w pracy jest zgodna z wytycznymi dla dziedziny.

Przykładem swoistego „zapętlenia” może być następujące zdanie (str. 81): „Przy opracowaniu wzięto pod uwagę zgodność minimum trzech proporcji dla danego typu pożywienia, przy czym rozróżniono dwie kategorie występowania dodatkowych składników: jeśli jednocześnie taka sama liczba proporcji (3 lub 4) wskazywały na kilka typów pożywienia w opisie zawarto słowo „oraz”; w pozostałych przypadkach w opisie zawarto zidentyfikowane typy pozostałości wymieniając je od tego, który miał największą liczbę zgodnych proporcji”.

Poniżej zamieszczam kilka przykładowych uwag szczegółowych:

1. w wykazie skrótów i akronimów niepotrzebnie zamieszczono wzór chloroformu (CHCl_3) oraz HPLC,
2. Autorka jest niekonsekwentna odmieniając lub nie, nazwiska zagranicznych autorów, np. str. 37: raz w dopełniaczu pisze „Craiga”, następnie dla innego autora pisze „Cramp”,
3. na stronie 98 Autorka pisze: „Parametry pracy aparatu zostały dobrane na podstawie literatury”, jednak nie zamieszcza stosownego odnośnika.

Chciałbym również uzyskać odpowiedź na dwa pytania.

1. Czy porównywała Pani uzyskane wyniki dla tych samych próbek naczyń ale pobranych w inny sposób lub z innego miejsca naczynia ? Co zdecydowało o tym, konkretnym wyborze ?
2. Dlaczego nie wykorzystwała Pani próbek pochodzących z replik naczyń, skoro wcześniej napisała Pani, że ograniczeniem na etapie optymalizacji etapu przygotowania próbki była mała ilość materiału ?

Powyższe, niekiedy dyskusyjne uchybienia nie wpływają jednak w mojej opinii na ogólną bardzo dobrą ocenę pracy. Uważam, że na szczególne uznanie zasługuje zakres przeprowadzonych badań oraz trafność doboru technik i procedur badawczych. Godnymi podkreślenia są odpowiednia interpretacja wyników, rzeczowa dyskusja (niełatwa dla chemika w kontekście badanego materiału) i trafne formułowanie wniosków.

Za najważniejsze osiągnięcia Autorki rozprawy należy w mojej opinii uznać:

1. zoptymalizowanie procedury przygotowania próbek ceramiki do badań techniką GC,
2. dobranie odpowiednich parametrów analizy chromatograficznej oraz detekcji MS,
3. oznaczenie zawartości wybranych kwasów tłuszczowych w materiale archeologicznym,
4. oszacowanie charakterystycznych proporcji pomiędzy poszczególnymi kwasami i wyciągnięcie krytycznych wniosków na temat ich potencjalnego pochodzenia,
5. wykonanie tzw. badań uzupełniających, w tym badania masy ceramicznej technikami spektroskopii w podczerwieni, dyfrakcji rentgenowskiej oraz analizy termicznej.

Analiza wyników jak i sposobu ich prezentacji wskazuje, że Autorka jest bardzo sprawnym eksperymentatorem, a przedstawiona do oceny praca stanowi przykład ciekawego, interdyscyplinarnego i, co ważne, kompleksowego podejścia. Prowadzenie badań w ścisłej współpracy z grupą archeologów świadczy o umiejętności koordynowania działań w zespole oraz znacznej dojrzałości naukowej Autorki rozprawy. Biorąc pod uwagę powyższe fakty można stwierdzić, że założony przez Doktorantkę cel pracy został w pełni zrealizowany. Mgr inż. Angelina Rosiak jest współautorką 5 publikacji, w tym 2 z *listy filadelfijskiej* (Critical Reviews in Analytical Chemistry) i 6 rozdziałów w monografiach. Jej aktywność w upowszechnianiu wyników badań obejmuje także 33 doniesienia konferencyjne, w tym 6-cioкратно były to wystąpienia ustne.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca pt. „**Badania pozostałości organicznych w ceramice pradziejowej**” spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez stosowną ustawę (Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku; Dz.U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Wnoszę zatem o dopuszczenie Pani mgr inż. Angeliny Rosiak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

