

Radom, dn. 05.11.2020

Dr hab. inż. Małgorzata Kowalska, prof. UTH
Wydział Inżynierii Chemicznej i Towaroznawstwa
Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pt.

Wpływ struktury molekularnej spożywczych skrobi modyfikowanych chemicznie na oddziaływania biopolimer-woda

autorstwa Pani mgr **ZUZANNY MAŁYSZEK**

Praca została wykonana pod kierunkiem naukowym promotora
Prof. UPP dr hab. **HANNY M. BARANOWSKIEJ**

Podstawą przygotowania recenzji jest pismo z dnia 12 października 2020 roku, podpisane przez Profesora dr hab. Artura H. Świergiela, Dyrektora Instytutu Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im prof. Wacława Dąbrowskiego w Warszawie, dotyczące przygotowania recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr Zuzanny Małyszek.

Uzasadnienie podjęcia tematu badawczego

Ostatnie lata pokazują, że na rynku żywnościowym mamy różnorodność produktów spożywczych. Obecność tych produktów wynika zarówno z potrzeb konsumentów jak również większych możliwości technologicznych. Często nowymi produktami spożywczymi są produkty funkcjonalne, produkty ekologiczne, produkty o obniżonych zawartościach niektórych składników. Te trendy pojawiania się takich produktów są często związane z kierowanymi działaniami mającymi zadanie prewencyjne czy lecznicze. Zastąpienie, redukcja niektórych składników żywności czy wprowadzenie zmian w konsystencji poprzez dodatek modyfikatorów lepkości czyni żywność bardziej atrakcyjną nie tylko z żywieniowego punktu widzenia, ale również zdrowotnego i również spełniającego preferencje potencjalnego konsumenta. Jednym z takich składników znanym od wielu lat jest skrobia. W przemyśle spożywczym skrobia natywna, skrobia modyfikowana fizycznie a także hydrolizaty skrobiowe są włączane do składników żywności, natomiast produkt powstający w wyniku modyfikacji chemicznej skrobi jest określany jako dodatek do żywności. Generalnie wykorzystanie modyfikowanych postaci skrobi w przemyśle spożywczym koncentruje się głównie na wprowadzeniu zmian reologicznych dotyczących zmian teksturotwórczych poprzez wiązanie wody w produktach żywnościowych. Skrobię uważa się i traktuje się jako stabilizatora i emulgatora układów dyspersyjnych. Dzięki jej zastosowaniu układy dyspersyjne (emulsje, czy zawiesiny) są bardziej trwałe i odporne na czynniki zewnętrzne. W celu poprawienia właściwości funkcjonalnych skrobi natywnych stosuje się liczne modyfikacje, prowadzące do uzyskania zmodyfikowanych skrobi o szerszym stopniu działania stabilizującego. Najczęściej stosowaną modyfikacją w przemyśle spożywczym jest

reakcja sieciowania jak i acetylacji. Sieciowane preparaty skrobiowe są stosowane w różnych procesach spożywczych. Wiedza na temat ich właściwości funkcjonalnych pozwala technologom żywności wykorzystać je optymalnie i nadać odpowiednie cechy reologiczne nowym produktom bądź dopracować teksturę produktów już istniejących na rynku. Z punktu widzenia oceny jakości emulsji zasadniczym działaniem jest zachowanie jej trwałości przez jak najdłuższy czas. Na stabilność układów emulsyjnych ma wpływ wiele czynników między innymi: zastosowanie odpowiedniego stabilizatora czy emulgatora, czas i rodzaj homogenizacji, wielkość cząstek fazy rozproszonej, stosunek faz i wiele innych czynników które w mniejszym bądź większym stopniu mają za zadanie przeciwdziałać zmianom do których dąży termodynamicznie niestabilny układ. Zastosowanie odpowiedniego emulgatora czy stabilizatora wydłuża czas życia produktu emulsyjnego ale również pozwala często uzyskać produkt o poprawionych (zmodyfikowanych) właściwościach reologicznych. Wprowadzenie tego rodzaju modyfikatorów lepkości do produktów spożywczych wymaga często długiego czasu i doświadczenia aby określić ilość, rodzaj i stopień modyfikacji tego składnika które ostatecznie pozwolą uzyskać trwałą i spełniającą preferencje konsumentów produkt żywnościowy.

Przedstawiony w pracy Pani mgr Zuzanny Małyszek problem badawczy dotyczący określenia wpływu stopnia usieciowania oraz stopnia podstawienia grupami acetylowymi skrobi ziemniaczanej na oddziaływania biopolimer – woda w kleikach i emulsjach stał się podstawą interesująco zaprojektowanego eksperymentu badawczego będącego podstawą dysertacji na stopień naukowy doktora nauk rolniczych, w dyscyplinie – *Technologia żywności i żywienie*.

Charakterystyka i ocena pracy

Przedłożona do recenzji praca jest napisana na 110 stronach maszynopisu w ogólnie przyjętym dla prac doktorskich układzie zawierającym: wstęp, przegląd piśmiennictwa (skrobie modyfikowane, właściwości reologiczne kleików skrobiowych, molekularne właściwości skrobi, emulsje skrobiowe), cel pracy i zakres pracy, materiał doświadczalny i metody badań, wyniki i ich dyskusja, stwierdzenia i wnioski, spis literatury oraz aneks w tym spis tabel (30), rysunków (14), wykresów (22). Praca zawiera wykaz cytowanego piśmiennictwa obejmujący 128 pozycji w tym 80 prac opublikowanych w zagranicznych czasopismach. 30% wszystkich pozycji literaturowych pochodzi z ostatniej dekady.

W części literaturowej Pani mgr Z. Małyszek starannie przygotowała charakterystykę i budowę skrobi. Szczegółowo zaprezentowała sposoby modyfikacji skrobi, czynniki modyfikujące oraz zmiany jakie zachodzą w cząsteczkach skrobi pod wpływem działania tych czynników. Celowość prowadzenia modyfikacji skrobi Doktorantka poparła zasadnością wykorzystania jej w takiej postaci w przemyśle spożywczym. Uzupełnieniem tych informacji było również przedstawienie przez Doktorantkę właściwości reologicznych kleików skrobiowych oraz krótka charakterystyka emulsji z zastosowaniem skrobi. Powyższa część pracy właściwie i wyczerpująco wprowadza do celu i zakresu pracy jaki został założony. Należy również zaznaczyć, że przegląd piśmiennictwa jest oparty na aktualnej i trafnie dobranej literaturze, co w mojej opinii może stanowić materiał do przygotowania pracy przeglądowej.

W kolejnym rozdziale przedstawiono cel, zakres oraz tezy pracy. Nadrzędnym zadaniem w pracy było określenie wpływu stopnia usieciowania oraz stopnia podstawienia grupami acetylowymi skrobi ziemniaczanej na oddziaływania biopolimer – woda w kleikach, emulsjach. Osiągnięcie celu pracy wymagało przeprowadzenia syntezy i charakterystyki modyfikatorów skrobiowych, charakterystyki reologicznej kleików skrobiowych, określenia dynamiki molekularnej wody w kleikach skrobiowych. W

części badawczej Doktorantka zajmowała się również wytworzeniem i oceną stabilności emulsji na bazie modyfikowanych skrobi. Materiał doświadczalny stanowiły trzy preparaty otrzymane na bazie skrobi ziemniaczanej (fosforan diskrobiowy - otrzymany w wyniku modyfikacji usieciowania skrobi przy udziale trójmetafosforanu sodowy; acetylowany fosforan diskrobiowy - otrzymany w wyniku usieciowania skrobi przy udziale trimetafosforanu sodowego i dodatkowo poddany procesowi acetylacji (0,5%; 1%; 2,5%); acetylowany adypinian diskrobiowy - otrzymany w wyniku modyfikacji różnymi zawartościami środka sieciującego przy różnych poziomach acetylacji bezwodnikiem kwasu octowego. W kolejnym etapie pracy opisano szczegółowo metodykę poszczególnych oznaczeń oraz zastosowane metody statystyczne. Należy podkreślić, że w pracy wykorzystano nowoczesne metody analizy instrumentalnej tj. badanie dynamiki molekularnej metodą niskopolewego NMR, metody analityczne (wilgotność skrobi, stopień podstawienia grupami acetylowanymi i adypinowymi) fizykochemiczne (reologiczne, tekstualne, badania stabilności emulsji). Wykorzystane w pracy przez Doktorantkę techniki, metody oraz sposoby przeprowadzenia doświadczeń zostały opisane w sposób dokładny i zrozumiały, zostały właściwie i trafnie dobrane. Wykorzystana w pracy statystyczna analiza danych (jednoczynnikowa analiza wariancji – ANOVA) oraz TEST Tukeya są prawidłowe i pozwalają na czytelne opracowanie wyników.

Rozdział „Wyniki i dyskusja” został podzielony na sześć podrozdziałów. Pierwsze trzy m.in. dotyczą wpływu obróbki chemicznej na stopień podstawienia grupami acetylowanymi, adypinowymi, określenia właściwości reologicznych kleików skrobiowych, analizę tekstury kleików skrobiowych. W czwartym podrozdziale przedstawiono opracowanie statystyczne wyników analiz kleików skrobiowych.

Podrozdział piąty dotyczył możliwej aplikacji zsyntezowanych skrobi o zaprogramowanych właściwościach jako stabilizatorów układów emulsyjnych. Podstawowym determinantem jakości emulsji jest stabilność tych układów zatem takie oznaczenie zostało przeprowadzone. Uzupełnieniem pełnej charakterystyki utworzonych emulsji była ocena reologiczna oraz ocena dynamiki molekularnej emulsji. Analiza statystyczna oparta na uzyskanych wynikach właściwości fizykochemicznych emulsji została przeprowadzona w ostatnim zamykającym tą część podrozdziale.

W mojej opinii takie zaplanowanie eksperymentu pozwala na otrzymanie informacji, która ma charakter użyteczny i poszerza wiedzę w zakresie tworzenia nowych produktów mogących pełnić rolę modyfikatora lepkości, stabilizatora czy emulgatora. Autorka ze zrozumieniem dokonała interpretacji wszystkich uzyskanych przez nią wyników co pozwoliło jej na sformułowanie ważnych i użytecznych wniosków.

Autorka potwierdza, że proces syntezy acetylowanych adypinianów diskrobiowych wpływa na proces kleikowania, ale w mniejszym stopniu niż proces sieciowania, natomiast w przypadku dwóch pozostałych substancji czyli fosforanów diskrobiowych oraz acetylowanych fosforanów diskrobiowych obserwuje się odmienny skutek. Kolejne wnioski są bardzo szczegółowe i odnoszą się do kolejno po sobie przeprowadzanych oznaczeń w pracy, jednak ważnym osiągnięciem jest to, że udało się Doktorantce wskazać, że skrobia usieciowana acetylowana (acetylowany fosforan diskrobiowy) może być wykorzystana jako emulgator. Aczkolwiek Autorka pracy sugeruje, że należy przeprowadzić acetylację tak aby uzyskać możliwie duże podstawienie grupami acetylowanymi. Zatem w jej opinii korzystniejsze, z molekularnego punktu widzenia jest usieciowanie skrobi ziemniaczanej na niższym poziomie.

Generalnie, praca została wykonana prawidłowo pod względem metodycznym, a otrzymane wyniki omówiono i zanalizowano na właściwym poziomie naukowym. Charakter prac wykazuje na duże zaangażowanie w przeprowadzone badania. Ze względu na dużą ilość prób związaną ze zmiennością czynników praca jest szczegółowa a czytanie jej wymaga dużego skupienia.

Pytania do pracy

1. Strona 20 – poproszę o wyjaśnienie przesłania następującego zdania z uwzględnieniem wytłuszczenia w zdaniu „*Jedną z ról jaką pełnią skrobie modyfikowane w przemyśle spożywczym, to spełnienie funkcji emulgatora, ale również środków nadających **cechy olejoodporności***”?
2. Poproszę o wskazanie na jakiej podstawie, z czego wynikało ustalenie ilości czynnika sieciującego i ilości bezwodnika w syntezie?
3. W pracy do oznaczenia wilgoci wykorzystano dość długą znormalizowaną metodę badania. Czy Doktorantka nie rozważała przeprowadzenia tego oznaczenia za pomocą metody wagosuszarkowej? – metody która po przeprowadzonej walidacji mogłaby dać wynik zdecydowanie krótszy, dokładny i precyzyjny?
4. Czy pomiar NMR był wykonywany przez 24h i tyle trwał? Czy może dotyczył przeprowadzenia badania po 24h od sporządzenia kleików i emulsji?
5. Strona 44, Jaki był poprawny stosunek oleju rzepakowego i kleiku, czy (3:3)? Czy przeprowadzona homogenizacja była mechaniczna czy ultradźwiękowa?
6. Na jakiej podstawie Doktorantka ustaliła procedurę postępowania w oznaczeniu stabilności emulsji? Czy podaje ją jakaś norma?
7. Poproszę o szersze rozwinięcie myśli – „*Z uwagi na fakt, że nie ma w ofercie rynkowej odpowiednich skrobi modyfikowanych w **pełnej gamie stopni podstawienia**, w niniejszych badaniach wykorzystano skrobie otrzymane w warunkach laboratoryjnych*”
8. Poproszę o sprecyzowanie co oznacza „*efektywność podstawienia grupami skrobi*”?
9. (Tabela 14) Poproszę o odniesienie się do wartości temperatury kleikowania dla próbki E1422 10, dlaczego tak odbiega od pozostałych, dlaczego jest taka niska? Próbką zawiera najwięcej środka sieciującego a Autorka pracy wskazuje, że wzrost usieciowania powoduje wzrost temperatury kleikowania.
10. Strona 58. Co Doktorantka rozumie jako stabilność **reologiczna**? - pojęcie często występujące w pracy.
11. Strona 68: Autorka deklaruje, że uzyskane metodą LF-NMR rezultaty mają charakter nowatorski. Poproszę o rozszerzenie tej wypowiedzi.
12. Strona 70: Poproszę o uszczegółowienie następującej wypowiedzi: „*Parametr adhezyjności, który odpowiedzialny jest za **niekorzystne odczucia** wśród konsumentów.*”.- czyli jakie odczucia?
13. W jakim okresie życia (czasu wytworzenia) badano emulsje? Skąd wiadomo, że emulsje były o/w? Czy potwierdzono to badaniami?
14. Strona 77 - Poproszę o wyjaśnienie sformułowania: „*20, 25 i 30% zawartości **oleju rzepakowego w kleiku skrobiowym***”?
15. Strona 79: Poproszę o odniesienie się do sformułowania: „*Jako istotne należy zaznaczyć, że sam proces sieciowania nie był wystarczający do utworzenia emulsji. Stabilność została*

osiągnięta dzięki zastosowaniu bezwodnika kwasu octowego” – Czy proces sieciowania ma związek z wytwarzaniem emulsji? Jaka role w wytwarzaniu emulsji miał bezwodnik?

16. Strona 79: Zdanie; „*Ilość oleju zastosowana do utworzenia emulsji także wpływała na jej dalszą stabilność*” – co Doktoranta miała na myśli wskazując dalszą stabilność?

Sugestie, uwagi do pracy

17. Strona 4 –spis treści: emulsje skrobiowe – w mojej opinii lepiej określić jako „emulsje na bazie skrobi” albo „zawierające skrobię”

18. Strona 13 - zagęstniki (sosy i dressingi) – rozumiem, że Autorka miała na myśli, że w sosach i dressinach występują zagęstniki a nie, że zagęstniki są sosami..itd?

19. W pracy często pojawia się sformułowanie „właściwości zagęszczające” – proponuję bardziej adekwatną formę jako „właściwości modyfikujące lepkość” .

20. Strona 27 – zamiast „upodobań konsumenta” – proponuje „preferencji konsumenckich”.

21. W mojej opinii niepoprawny jest tytuł - „Wpływ obróbki chemicznej na **oznaczenie** stopnia podstawienia grupami acetylowanymi, adypinowymi”.

22. W tabelach 11-16 Doktorantka podaje wyniki dla zawiesin zawierających skrobię o określonym stężeniu, natomiast w pracy nigdzie nie odnalazłam, że takie układy były przygotowane.

23. Strona 57: „funkcje zagęszczające” – w mojej opinii lepiej używać: skrobie modyfikowane pełnią rolę, funkcje modyfikatorów lepkości (reologii).

24. Strona 66: Wykres 8 – brak jest na wykresie próbki zerowej (5%).

25. Sugestia do pracy: Stabilność emulsji to cecha złożona. Nie można za pomocą jednego badania stwierdzić, że układ jest stabilny. Można stwierdzić, że układ przeszedł pozytywnie badanie co może wskazywać na jego określoną stabilność. I tak bym się odniosła do przeprowadzonego w pracy oznaczenia na stabilność emulsji. Zespół innych skojarzonych ze sobą oznaczeń (badań) i uzyskanie spójnych, zgodnych wyników potwierdza dopiero, że układ emulsyjny jest stabilny.

26. Strona 79: Zdanie: „*Niemniej jednak zbyt wysokie stężenie powodować może utrudnione mieszanie i tworzenie prawidłowej struktury emulsji*” - w mojej opinii powinno być „nieprawidłowej” struktury emulsji.

27. Strona 84: Zadanie: „*Jedynie przy najmniejszej zawartości oleju w emulsjach zastosowanie obu skrobi o najwyższym stopniu Ujemna tiksotropie stwierdzono w emulsjach o najwyższej zawartości tych skrobi w kleiku*” – zdanie gdzieś zgubiło sens.

28. Tabela 28. Poproszę o weryfikację wartości **1022** ostatni wiersz T11 (ms) czy jest poprawna ?

29. Tabela 30. Zamiast stężenie kleiku powinno być stężenie oleju.

30. Tabele 24-29 Brak zakończenia podpisu w tabelach”o stężeniu 4%, 5%” czego, jakiej substancji?

Wniosek końcowy

Przedstawiona dysertacja dotyczy tematyki aktualnej i interesującej. Ma znaczenie poznawcze i naukowe wzbogacające wiedzę w obszarze chemii i technologii skrobi modyfikowanych. Praca została napisana w sposób logiczny i przejrzysty. Zaplanowany cel i zakres pracy został osiągnięty. Metody wykorzystane w pracy zostały właściwie dobrane, co pozwoliło na przeprowadzenie eksperymentu w sposób prawidłowy. Wykonane badania i przeprowadzona ich analiza przekonują, że Doktorantka wykazała się umiejętnościami planowania eksperymentu, zaangażowania i prowadzenia pracy badawczej. Wyniki uzyskane w pracy zostały przedyskutowane w oparciu o literaturę krajową i zagraniczną. W mojej opinii Doktorantka trafnie dotarła do prac najważniejszych autorów publikacji uznawanych za specjalistów z obszaru dotyczącego stabilności układów dyspersyjnych.

Oceniam uzyskane rezultaty pracy za ważne i ciekawe tym samym uważam, że przedstawione wyniki są materiałem na publikację w renomowanym czasopiśmie naukowym.

Przedstawione w recenzji sugestie, uwagi nie są uwagami merytorycznymi tym samym nie wpływają na ocenę końcową pracy. Aczkolwiek mogą być wykorzystane podczas przygotowywania materiału naukowego na publikację.

Podsumowując ocenę pracy doktorskiej mgr Zuzanny Małyszek pt. „*Wpływ struktury molekularnej spożywczych skrobi modyfikowanych chemicznie na oddziaływanie biopolimer-woda*” stwierdzam, że spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jedn.: Dz.U. z 2017 r. poz. 1789) stąd wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im prof. Wacława Dąbrowskiego o dopuszczenie Pani mgr Zuzanny Małyszek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.