

### Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Królikowskiej  
pt. „*Wpływ jonów magnezu, wapnia i potasu na właściwości fizykochemiczne i reologiczne  
oktenylobursztynianu skrobiowego*”

Badania zrealizowane przez Doktorantkę wnoszą wkład do obszaru badań nad projektowaniem żywności funkcjonalnej. Badania takie prowadzone są intensywnie w wielu ośrodkach naukowych, gdyż zapotrzebowanie na produkty o dowiedzionym korzystnym wpływie na organizm człowieka, spełniające określone funkcje, ciągle wzrasta. Szczególnie istotne w tym zakresie jest wykorzystanie skrobi, badania nad metodami modyfikacji której stanowią bogaty dorobek naukowy Katedry Analizy i Oceny Jakości Żywności. Podjęcie przez mgr inż. Karolinę Królikowską w pracy doktorskiej tej tematyki badawczej uważam za cenne i uzasadnione, zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia.

W części teoretycznej rozprawy, na str. 7-39 Doktorantka przedstawiła aktualny stan wiedzy dotyczący budowy, właściwości fizykochemicznych i wybranych właściwości funkcjonalnych skrobi oraz sposoby jej fizycznej i chemicznej modyfikacji, koncentrując się w sposób szczególny na otrzymywaniu oktenylobursztynianu skrobiowego i jego zastosowaniu. Ta część pracy, kończąca się opisem roli składników mineralnych w diecie człowieka oraz ich znaczenia w projektowaniu żywności funkcjonalnej, służyła do sformułowania zadań badawczych polegających na:

- estryfikacji skrobi bezwodnikiem kwasu oktenylobursztynowego (OSA), a następnie modyfikowaniu otrzymanych preparatów jonami magnezu, wapnia i potasu,
- zbadaniu właściwości fizykochemicznych i reologicznych skrobi wyjściowych oraz modyfikowanych otrzymanych w procesach estryfikacji i wzbogacania jonami metali,
- określeniu wpływu modyfikacji składnikami mineralnymi na właściwości fizykochemiczne i reologiczne oktenylobursztynianów skrobiowych.

Część teoretyczna jest interesująca i dobrze wprowadza w tematykę pracy doktorskiej. Zabrakło mi jednakże zakończenia tej części pracy w postaci zwięzłego i treściwego podsumowania. Korzystne byłoby również umieszczenie przed rozdziałem 1 indeksu stosowanych akronimów (w pracy stosowano akronimy bez ich objaśnienia i nie przestrzegano ogólnie obowiązującej zasady jednokrotnego ich objaśnienia przy pierwszym

użyciu w tekście oraz konsekwentnego ich stosowania w dalszej części pracy). Uważam, że punkty 2.3 (*Oktenylobursztyniany skrobiowe*), 2.4 (*Zastosowanie oktenylobursztynianów skrobiowych w przemyśle*) i 2.5 (*Podwójne modyfikacje*) tematycznie związane są z treścią punktu 2.2 (*Modyfikacje chemiczne*). Wśród usterek, które zauważyłam w rozdziale 2 są nieprawidłowe nazwy chemiczne: tlenochlorek fosforanu zamiast tlenochlorek fosforu: str. 23<sub>8</sub> oraz grupy acetylowane i adypinianowe zamiast grupy acetylowe i adypinowe: str. 23<sup>5-6</sup>. Na str. 26 na rysunku 8 przedstawiony wzór związku to sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego, a nie jak błędnie podano oktenylobursztynian skrobiowy. Za niefortunne, bo mylące, uważam też sformułowanie: „hydrofobowa część skrobi typu OSA zawiera grupy kwasu karboksylowego obdarzone ujemnym ładunkiem elektrycznym”: str. 25<sub>1-3</sub>.

Jako cel pracy Doktorantka przyjęła zweryfikowanie tezy badawczej, że różnice we właściwościach fizykochemicznych i reologicznych pomiędzy oktenylobursztynianami skrobiowymi oraz ich odpowiednikami modyfikowanymi jonami metali są spowodowane nie tylko czynnikami natury chemicznej, ale też rodzajem wbudowanego pierwiastka. Uzasadnienie celu wypływa z danych literaturowych przedstawionych w poszczególnych rozdziałach części teoretycznej, jednak nie jest wystarczająco zrozumiałe, co kryje się pod sformulowaniem „czynniki natury chemicznej”, a co pod „rodzajem wbudowanego pierwiastka”.

Aby zrealizować założony cel, Doktorantka użyła otrzymane przez siebie laboratoryjnie preparaty soli sodowej oktenylobursztynianu skrobiowego, a następnie wzbogaciła je jonami Mg, Ca lub K. Jakie były założenia do podjęcia estryfikacji skrobi OSA w stężeniu 9%, skoro według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 23 grudnia 2010 r. w sprawie specyfikacji i kryteriów czystości substancji dodatkowych, zawartość grup oktenylobursztynowych w skrobi powinna wynosić nie więcej niż 3%?

Badając właściwości otrzymanych preparatów, Doktorantka opanowała liczne i różnorodne metody badawcze, które wyczerpująco opisała na str. 44-51, w sposób umożliwiający powtórzenie badań. Obecność nowych grup funkcyjnych w cząsteczce skrobi wykazała metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), stopień podstawienia grupami oktenylobursztynowymi wyznaczyła metodą miareczkową, a zawartość pierwiastków Mg, Ca i K określiła metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA). W opisie metod analitycznych nie znalazłam jednak informacji, w jaki sposób oznaczono zawartość fosforu w skrobiach wyjściowych i tych zestryfikowanych OSA, a wyniki takich oznaczeń znajdują się w aneksie w tabeli A1.

Właściwości fizykochemiczne skrobi natywnych i modyfikowanych Doktorantka zbadała uwzględniając ich zdolność wiązania wody, rozpuszczalność w wodzie w różnych

temperaturach i podatność na hydrolizę enzymatyczną oraz wyznaczając ich profil rozkładu mas cząsteczkowych metodą chromatografii żelowej (GPC). Badanie właściwości funkcjonalnych obejmowało pomiar napięcia powierzchniowego kleików skrobiowych i stabilności emulsji typu o/w, laserową analizę rozkładu cząstek oraz określenie właściwości reologicznych, tj. wyznaczenie lepkości granicznej, krzywych płynięcia, charakterystyki kleikowania oraz właściwości żeli przy pomocy testu ekstruzji wstecznej i podatności kleików na retrogradację metodą turbidymetryczną. Taki dobór technik pomiarowych jest odpowiedni i wystarczający do przeprowadzenia oceny porównawczej estrów skrobi modyfikowanej jonami różnych metali i świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu metodycznym Doktorantki.

Mgr inż. Karolina Królikowska w pełni zrealizowała wszystkie zaplanowane zadania. Wyniki badań, stanowiące bardzo obszerny materiał porównawczy, są bardzo dobrze udokumentowane w przejrzystości opracowanych 48 tabelach i na 34 rysunkach (część z nich została zamieszczona w aneksie). Moim zdaniem, korzystne byłoby zamieszczenie po ważniejszych akapitach krótkich podsumowań, co umożliwiłoby czytelnikowi (jak i Autorce) wyrobienie sobie poglądu na to, jak wykonane prace zmierzają do potwierdzenia tezy badawczej.

Uzyskane rezultaty badań są wartościowe zarówno pod względem naukowym, jak i praktycznym. Szczególnie pozytywnie oceniam praktyczny aspekt rozprawy, jakim było

- otrzymanie preparatu oktenylobursztynianu skrobiowego o dobrych właściwościach emulgujących, wzbogaconego w składnik mineralny – Doktorantka wykazała wzrost stabilności emulsji otrzymanej na bazie oktenylobursztynianu skrobiowego ze skrobi ziemniaczanej po włączeniu w jego strukturę K.

Za interesujące i istotne naukowo uważam też

- poznanie właściwości fizykochemicznych preparatów skrobiowych różniących się pochodzeniem botanicznym skrobi i stopniem podstawienia grupami oktenylobursztynowymi, a także ustalenie wpływu modyfikacji solami Ma, Ca i K na właściwości tych preparatów.

Cenne jest również określenie wpływu składników mineralnych na zmiany parametrów reologicznych i parametrów charakterystyki kleikowania, a także porównanie wyników testów ekstruzji wstecznej i podatności na retrogradację.

Uzyskane rezultaty są szczegółowo omówione i poprawnie przedyskutowane. Zauważone w rozprawie niedociągnięcia zaznaczyłam w tekście recenzowanego egzemplarza rozprawy. Poniżej przedstawiam kilka pytań i komentarzy jakie nasunęły mi się podczas czytania tekstu rozprawy.

1. Szkoda, że ustalając ilość nowych grup funkcyjnych w skrobi modyfikowanej OSA Doktorantka nie przeliczyła stopnia podstawienia na procentową zawartość tych grup. Umożliwiłoby to porównanie otrzymanych wyników z zalecaną w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia zawartością grup oktenyloburszynowych w skrobi, wyrażoną właśnie w %.
2. W pracy pojawia się określenie *skrobia estryfikowana/modyfikowana na poziomie 3 i 9% lub 3% oktenylobursztynian skrobiowy* (np. str. 54<sup>3</sup>, 54<sub>5</sub> lub 116<sub>4-5</sub>), które wprowadza czytelnika w błąd.
3. Ułatwieniem interpretacji wyników zawartych w tabeli 3 i 4 (str. 55 i 57) mogłoby być określenie zawartości Na we wszystkich zbadanych preparatach skrobiowych.
4. Wprawdzie na str. 56<sub>7-8</sub> znajduje się następujące zdanie, cyt. „Suplementacja skrobi w jeden składnik mineralny wpłynęła na zmniejszenie zawartości pozostałych pierwiastków w modyfikowanych preparatach.”, jednak w pracy nie znalazłam dowodu na to, by wzbogacenie skrobi w jeden z pierwiastków spowodowało zmniejszenie zawartości innych.

Pracę kończy 11 wniosków logicznie wynikających z przeprowadzonych badań. Brakuje mi w nich jednego ogólnego wniosku, czy przeprowadzone badania potwierdziły słusność postawionej tezy.

Od strony graficznej praca wykonana jest starannie. Została opracowana na podstawie bogatego piśmiennictwa, obejmującego 223 pozycje, opublikowane głównie w ostatnich 10 latach.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Królikowskiej zawiera dużą ilość wartościowych wyników, które poszerzają dotychczasową wiedzę o wpływie modyfikacji chemicznej skrobi na jej właściwości fizykochemiczne i reologiczne, w kontekście wykorzystania otrzymanych preparatów jako nośniki składników mineralnych. Wyniki te mają przede wszystkim walory poznawcze, ale także aplikacyjne i stanowią cenne uzupełnienie wyników uzyskanych przez innych autorów. Doktorantka wykazała się umiejętnością dobrego planowania doświadczeń i prawidłowej interpretacji wyników. Jest ona dobrze przygotowana do samodzielnej pracy naukowej. Uwagi przedstawione w recenzji nie umniejszają poziomu merytorycznego rozprawy, który jest wysoki.

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Królikowskiej spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Składam wobec tego wniosek o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Równocześnie przedstawiam Radzie Wydziału Technologii Żywności Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Królikowskiej. Praca zasługuje na wyróżnienie z następujących powodów:

- wybrany temat jest aktualny i obejmuje zagadnienia związane z wpływem modyfikacji skrobi w procesach estryfikacji i wzbogacania w składniki mineralne na jej właściwości fizykochemiczne i reologiczne,
- zakres prowadzonych badań był bardzo szeroki,
- wyniki badań mogą mieć zastosowanie aplikacyjne.

