

Prof. dr hab. Antoni Golachowski  
Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa  
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Recenzja pracy doktorskiej  
mgr inż. Karoliny Królikowskiej

pt.: „ Wpływ jonów magnezu, wapnia i potasu na właściwości fizykochemiczne i reologiczne oktenylobursztynianu skrobiowego”

Produkcja skrobi na świecie cały czas rośnie i w bieżącym roku osiągnąć może poziom ok. 70 mln. ton. Wzrost produkcji związany jest z coraz większym wykorzystaniem tego produktu w przemyśle, przy czym używane są przetwory skrobiowe – hydrolizaty i modyfikaty, a nie skrobia natywna. Największe możliwości zmiany właściwości skrobi stwarzają modyfikacje chemiczne. Poprzez reakcje utleniania, estryfikacji i eteryfikacji można uzyskiwać preparaty o właściwościach diametralnie różniących się od naturalnej skrobi – od pęczniejących w zimnej wodzie do niekleikujących nawet w wysokich temperaturach, od mało lepkich do tworzących trwałe kleiki o wysokich lepkościach, od niechłonących wodę do superabsorbentów. Modyfikacje chemiczne pozwalają na wytworzenie modyfikatów obdarzonych ładunkiem elektrycznym (np. skrobia „kationowa”), skrobi nie ulegającej hydrolizie enzymatycznej (skrobi odpornej) czy skrobiowych zamienników tłuszczu. Modyfikaty skrobiowe są ciągle doskonalone i dostosowywane do wytwarzania nowych produktów żywnościowych, np. o obniżonej kaloryczności czy wzbogacanych w substancje błonnikowe i inne składniki prozdrowotne.

W ten kierunek badań – czyli doskonalenia i wzbogacania przetworów skrobiowych – wpisuje się recenzowana praca doktorska mgr inż. Karoliny Królikowskiej pt. „ Wpływ jonów magnezu, wapnia i potasu na właściwości fizykochemiczne i reologiczne oktenylobursztynianu skrobiowego”.

Praca liczy 155 stron (łącznie z aneksem), 14 tabel w tekście i 33 w aneksie, 32 rysunki i zdjęcia. Cytowanych jest 223 pozycji literatury. Praca podzielona jest na następujące rozdziały: wstęp, przegląd literatury, materiał badawczy, metodyka badań, wyniki badań i dyskusja, wnioski, streszczenie, literatura, aneks.

Pierwszy rozdział to jednostronicowe „ Streszczenie”, po którym następuje „Przegląd literatury”, liczący 32 strony. Pierwszej części „Przeglądu” Autorka opisuje budowę skrobi oraz jej wybrane właściwości, m.in. wodochłonność i rozpuszczalność, kleikowanie i retrogradację. W tej części jest również podrozdział „Stabilizowanie układów emulsyjnych” (str. 16 i 17), gdzie właściwościom emulgującym skrobi poświęcone jest tylko jedno zdanie .

Dru ga część przeglądu traktuje o skrobiach modyfikowanych. Opisane zostały m. in. rodzaje skrobi modyfikowanych chemicznie dopuszczonych do stosowania w żywności, ze szczególnym uwzględnieniem oktenylobursztynianu skrobiowego, jak również możliwości wielokrotnej modyfikacji skrobi, w celu nadania jej nowych, unikalnych właściwości. W ostatnim podrozdziale zatytułowanym „ Wzbogacanie żywności w składniki mineralne” Autorka opisuje znaczenie żywieniowe wybranych

pierwiastków w diecie i potrzebę suplementacji żywności w składniki mineralne, co stanowi nawiązanie i uzasadnienie celu podjęcia badań.

Przegląd literatury zdaniem recenzenta jest nieco obszerny, lecz stanowi starannie opracowane kompendium wiedzy o skrobi i modyfikatach skrobiowych w oparciu o aktualną literaturę naukową. Podczas lektury tego rozdziału zauważyłem błąd w pisowni wyrażenia „quantum satis” (str. 19) oraz pomyłkę w zdaniu „ W każdej reszcie glukozowej w łańcuchu skrobi znajdują się dwie, a w punktach rozgałęzień trzy wolne grupy hydroksylowe (-OH) ulegające reakcjom chemicznym (str. 20). We wstępie, jak i w innych częściach pracy, zauważyłem błędy interpunkcyjne (np. ostatnie zdanie na str. 16).

Rozdział „Cel pracy” składa się z krótkiego uzasadnienia potrzeb badań nad możliwościami stosowania skrobi modyfikowanych jako nośników składników mineralnych, przedstawienia hipotezy badawczej oraz planowanych zadań badawczych. Rozumiejąc i akceptując hipotezę badawczą, nie jest dla mnie jasna część jej sformułowania „jeśli istnieją różnice we właściwościach fizykochemicznych i reologicznych pomiędzy oktenylobursztynianami skrobiowymi oraz ich odpowiednikami modyfikowanymi jonami metali, to są one spowodowane nie tylko czynnikami natury chemicznej, ale także rodzajem wbudowanego pierwiastka”. Proszę o wyjaśnienie, jakie „czynniki natury chemicznej” różnicują oktenylobursztyniany skrobiowe wzbogacone lub nie w dany pierwiastek.

Następnie opisany jest surowiec użyty do badań (rozdział „Materiał badawczy”) i metodyka wytwarzania oktenylobursztynianów skrobiowych oraz sposób wzbogacania (wysycania) jonami magnezu, potasu i wapnia.

Kolejny rozdział to „Metodyka badań”, w której szczegółowo opisano poszczególne oznaczenia badanych cech skrobi i preparatów skrobiowych. Na podkreślenie zasługuje szeroki zakres podjętych badań oraz zastosowanie nowoczesnych technik analitycznych, takich jak spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), chromatografia żelowa (GPC) czy laserowa analiza wielkości cząstek (LSA).

W rozdziale tym nie została podana metodyka oznaczania zawartości fosforu w preparatach (tabela A.1. w aneksie). Zwracam uwagę, że dane zawarte w tej tabeli, odnośnie skrobi kukurydzianej rzędu 0,002 mg P/100 g skrobi budzą zastrzeżenia.

Wyniki oznaczeń zostały poddane obliczeniom statystycznym – analizie wariancji doświadczenia jednoczynnikowego, dla poszczególnych cech i poziomów podstawienia skrobi modyfikowanych. Na podstawie rezultatów tych obliczeń przeprowadzone zostało omówienie i dyskusja wyników. Przeprowadzono również analizę wariancji doświadczenia dwuczynnikowego, których wyniki podano w aneksie (tabela A 8 – A 37). Odnosząc się do tych tabel, zajmujących 6 stron stwierdzam, że nie było konieczne podawanie sumy kwadratów (SS) ilości stopni swobody (df), średnich kwadratów odchyłeń (MS) i innych danych zawartych w tych tabelach. Znacznie bardziej czytelne byłyby wskazanie istotnego wpływu badanych czynników i ich interakcji np. gwiazdkami lub w inny sposób, ułatwiającymi czytelnikowi zorientowanie się we wpływie danego czynnika na omawianą właściwość skrobi.

W rozdziale traktującym o obliczeniach statystycznych nie ma informacji na temat wyznaczanych korelacji między wybranymi właściwościami skrobi, o których Autorka wspomina na str. 92.

Największym objętościowo rozdziałem jest rozdział „Wyniki badań i dyskusja” liczący 68 stron. Podzielony został na podrozdziały:

- analiza efektywności prowadzonych procesów modyfikacji,
- analiza właściwości fizykochemicznych,
- charakterystyka właściwości reologicznych.

W pierwszej części Autorka podaje i komentuje wartości stopnia podstawienia skrobi ziemniaczanej i kukurydzianej modyfikowanej różnymi ilościami kwasu oktenylobursztynowego. Stopień podstawienia określony został metodą miareczkową a fakt przyłączania kwasu oktenylobursztynowego do skrobi potwierdzony został w badaniach FT-IR. Szkoda, że stopień podstawienia nie został przeliczony na procentową zawartość grup oktenylobursztynowych w skrobi. Wówczas byłaby możliwość porównania ilości tego związku w wytwarzanych preparatach z ilością kwasu oktenylobursztynowego dopuszczoną w rozporządzeniu Ministra Zdrowia.

W dalszej części tego podrozdziału Autorka omawia zawartość pierwiastków - magnezu, wapnia i potasu skrobi wyjściowej, skrobi modyfikowanej OSA i skrobi wysycanej w/w pierwiastkami. Wyraźnie brakuje oznaczenia zawartości sodu, który najprawdopodobniej jest głównym składnikiem mineralnym skrobi modyfikowanej kwasem oktenylobursztynowym, a nazywanych w pracy skrobią 3%OSA i 9% OSA. Przypuszczam, że preparaty te to sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego, czyli skrobia modyfikowana o symbolu E 1450.

Porównując zawartość pierwiastków w preparatach Autorka stwierdza, że „suplementacja skrobi w jeden składnik mineralny wpłynęła na zmniejszenie zawartości pozostałych pierwiastków w modyfikowanych preparatach”. Istotne statystycznie zmiany ilości pierwiastków zauważyłem jedynie przypadku magnezu w skrobi ziemniaczanej 9% OSA. Również tłumaczenie, że obniżenie ilości pierwiastków w skrobi następuje na skutek przemywania wodą destylowaną( str.56) wydaje mi się kontrowersyjne.

Druga część omawianego rozdziału to „Analiza właściwości fizykochemicznych”. Autorka przedstawia w nim zmiany średniej liczbowej i średniej wagowej masy cząsteczkowej preparatów, ich zdolność wiązania wody i rozpuszczalność, podatność na hydrolizę alfa amylazą, zmianę napięcia powierzchniowego, stabilność emulsji i wielkość cząstek emulsji. Dane przedstawione zostały w tabelach i wykresach, omówione i skonfrontowane z danymi literaturowymi. Załączone mikrofotografie emulsji (rys. 17a, 17b, 18a, 18b) bardzo wyraźnie ilustrują różnice między emulsjami świeżo wytworzonymi i po ich 10 dniowym przetrzymywaniu. Rozdział czyta się dobrze a przedstawione rezultaty badań są bardzo interesujące.

Z obowiązku recenzenta muszę zwrócić uwagę na niewłaściwe tytuły tabeli 8 i 9, sugerujące, że w tabelach tych podawane są średnie średnice skrobi, a nie cząsteczek emulsji wytworzonych na bazie skrobi. Również w podpisach rysunków A6a, A6b, A7a i A7b jest błąd. Niezależnie od tego, ilustrowanie na wymienionych rysunkach cechy, która się nie zmienia w czasie, uważam za zbędne.

Ostatnia część rozdziału „Wyniki badań i dyskusja” to omówienie właściwości reologicznych badanych preparatów skrobi. Wyniki oznaczeń pomiarów lepkości granicznej, charakterystyki kleikowania, parametrów krzywych płynięcia, testów ekstruzji wstecznej i podatności na retrogradację zostały właściwie skomentowane i skonfrontowane z literaturą. Mam wątpliwości, czy oznaczenie stopnia retrogradacji wchodzi w skład właściwości reologicznych skrobi. Uważam za nieprawidłowe następujące komentarze „Spośród zastosowanych do modyfikacji pierwiastków jedynie kompleksowanie w wapń oktenylobursztynianu skrobiowego na wyższym stopniu podstawienia wpłynęło na zwiększenie pola powierzchni pętli histerezy, ale zmiana ta nie była istotna

statystycznie” str. 104 czy „Obecność składników mineralnych w łańcuchu skrobi 9% OSA przyczyniła się do zmniejszenia wskaźnika płynięcia względem niekompleksowanego oktenylobursztynianu skrobiowego, ale jedynie w przypadku modyfikacji jonami magnezu zaobserwowana zmiana była istotna” str. 106. Jeśli bowiem nie ma istotnych statystycznie różnic nie można mówić o zmianach cech.

Rezultaty badań zostały przedstawione w postaci 11 szczegółowych wniosków. Zastrzeżenie mam odnośnie drugiej części wniosku nr 1, do słów „co świadczy o efektywności przeprowadzonego procesu estryfikacji” i będę prosił o wyjaśnienie co Autorka rozumie poprzez „efektywność procesu estryfikacji”. Brakuje ogólnego podsumowania rezultatów pracy.

W pracy, jak wspominałem na początku recenzji, przedstawiono i cytowano aż 223 pozycje literatury. Literatura jest aktualna i prawidłowo cytowana, ale ilość wydaje mi się zbyt duża.

Ostatnia część pracy to aneks, w którym przedstawiono część wyników w postaci tabel i rysunków oraz tabele z dwuczynnikową analizą wariancji. Nie wiem, jakimi kryteriami kierowała się Autorka część wyników zamieszczając w rozdziale „Wyniki badań i dyskusja” a część w „Aneksie”.

W dotychczas przedstawianej recenzji pracy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Królikowskiej wiele uwagi i miejsca poświęciłem omówieniu niedoskonałości pracy a jej zalety zbywając kilkoma słowami. Chciałbym, by moje uwagi posłużyły jako wskazówki przy przygotowaniu tej pracy do opublikowania, bowiem zarówno sama idea doświadczeń, wykonanie badań, ich opracowanie i skomentowanie zasługują na opublikowanie tej pracy w postaci 2-3 artykułów we wiodących międzynarodowych czasopismach naukowych. Chciałbym również zwrócić uwagę, że wytworzony został preparat oktenylobursztynianu skrobiowego wysyconego jonami potasu o bardzo dobrych właściwościach emulgujących, działający nawet przy niskim stopniu podstawienia. Sądzę, że preparat ten powinien zostać opatentowany i wdrożony do produkcji.

Podsumowując recenzję pracy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Królikowskiej „Wpływ jonów magnezu, wapnia i potasu na właściwości fizykochemiczne i reologiczne oktenylobursztynianu skrobiowego” stwierdzam, że spełnia wymagania stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym. Autorka wykazała się wiedzą teoretyczną z zakresu technologii skrobi, umiejętnością przeprowadzenia badań, inwencją naukową i zorientowaniem w literaturze naukowej, wobec czego przedkładam Radzie Wydziału Technologii Żywności Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie wniosek o przyjęcie rozprawy Pani mgr inż. Karoliny Królikowskiej i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Równocześnie uważam, że praca doktorska Pani mgr inż. Karoliny Królikowskiej, mimo pewnych niedociągnięć wynikających z braku doświadczenia Doktorantki, ze względu na szerokie spektrum badań, poziom wykonania i osiągnięte rezultaty zasługuje na wyróżnienie.

/ prof.dr hab. Antoni Golachowski /