

Warszawa, 25.05.2016 r.

Prof. dr hab. Andrzej Lenart  
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego  
Wydział Nauk o Żywności  
ul. Nowoursynowska 166  
02-787 Warszawa

## RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Joanny Marii Mierczyńskiej, pt.:  
„Analiza wpływu jonów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  na właściwości reologiczne matrycy  
polisacharydowej”

Promotor: dr hab. Artur Zdunek

Promotor pomocniczy dr Justyna Cybulska

Mgr inż. Joanna Maria Mierczyńska pracę doktorską wykonała w Instytucie Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego PAN. Rozprawa została przygotowana w 2016 roku.

### Ocena formalna

Rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Marii Mierczyńskiej liczy 137 stron, w tym 31 stron przeglądu literatury. Praca zawiera 29 rysunków w tym jeden w aneksie i 18 tabel w tym 12 w aneksie. Praca ma typowy dla eksperymentalnych rozpraw doktorskich układ obejmujący: część teoretyczną i doświadczalną, w tym cel i zakres pracy, metodykę obejmującą opis materiałów, metod technologicznych i analitycznych oraz metod statystycznych, omówienie i dyskusję wyników, podsumowanie i wnioski. Rozdziałami końcowymi są: spis literatury i aneks. Proporcje udziału poszczególnych części pracy są prawidłowe. Autorka umieszczając niezbędne informacje w poszczególnych rozdziałach największej objętości pracy ( bez aneksu ) przeznaczyła na omówienie wyników badań i dyskusję (ok. 32%), część teoretyczna (ok. 25%) i na przedstawienie metodyki badań (ok. 12%). W rozprawie doktorskiej zastosowano bogatą prezentację graficzną z niezbędną ilością tabel zawierających zestawienie otrzymanych wyników. Świadczy o tym uzasadnione zamieszczenie dużej ilości rysunków w poszczególnych rozdziałach części doświadczalnej.

## Ocena merytoryczna

Składnikiem roślin o dużym potencjale technologicznym są ściany komórkowe. Zbudowane są one z szeregu polisacharydów, taki jak: celuloza, hemicelulozy oraz pektyny. W aspekcie żywieniowym są składnikami włókna pokarmowego, o właściwościach prozdrowotnych, które w praktyce żywieniowej nosi nazwę błonnik pokarmowy. Właściwości te wynikają, między innymi ze zdolności niektórych frakcji włókna pokarmowego do wiązania jonów metali. Dlatego błonnik pokarmowy stanowi potencjalny nośnik mikro- oraz makroelementów. Włókna pokarmowe oprócz licznych korzyści związanych z aspektami zdrowotnymi i poprawą fizjologicznych funkcji w organizmie wpływają również na strukturę, co często warunkuje teksturę i szeroko pojęte właściwości reologiczne produktów żywnościowych.

Jednym z aktualnych kierunków badań tak ze względów poznawczych jak i praktycznych jest analiza właściwości strukturotwórczych matryc polisacharydowych wytworzonych ze składników błon komórkowych. W celu poprawy właściwości reologicznych i prozdrowotnych matrycy, które jakże często decydują o akceptowalności produktów spożywczych przez konsumentów, zoptymalizowana mieszanina polisacharydów ścian komórkowych może być wzbogacona dodatkiem dwuwartościowych jonów wapnia, magnezu lub żelaza.

Jednymi z intensywnie badanych i analizowanych biopolimerów tworzących roślinne ściany komórkowe są pektyny, których poznanie wydaje się istotne ze względu na ich właściwości żelujące i strukturotwórcze. Większość badań, których przedmiotem są pektyny, koncentruje się na ocenie właściwości chemicznych i fizycznych tych polisacharydów. Natomiast tylko nieliczne prace dotyczą kształtowania właściwości strukturotwórczych pektyn lub matryc bogatych w ten składnik, jak np. wyłoki jabłkowe. Dlatego za w pełni uzasadniony należy uznać cel pracy dotyczący określenia wpływu jonów  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  na właściwości reologiczne matrycy polisacharydowej bogatej w pektyny pod kątem zastosowania jej jako dodatek strukturotwórczy do żywności.

W przeglądzie literatury pracy obejmującym 6 podrozdziałów, obszernie i wyczerpująco przedstawiono aktualne informacje o komórkach roślinnych, ścianach komórkowych, polisacharydach roślinnych występujących w ścianach komórkowych,

blonniku komórkowym, dodatkach do żywności i znaczeniu reologii w przemyśle spożywczym. Mgr inż. Joanna Maria Mierczyńska w części teoretycznej krytycznie przeanalizowała aktualne informacje o polisacharydach roślinnych występujących w ścianach komórkowych oraz o znaczeniu reologii w przemyśle spożywczym uwypuklając znaczenie doboru źródła pochodzenia blonnika pokarmowego, możliwości jego modyfikacji dla uzyskania efektywności kształtowania właściwości reologicznych matrycy polisacharydowej.

Cel i zakres pracy zostały generalnie poprawnie określone. Dla podkreślenia przejrzystości naukowej rozprawy wskazane byłoby ściślejsze skorelowanie tytułu z celem i zakresem pracy. Chociażby z zapisu zakresu pracy i wniosków wynika szerszy zakres pracy niż z tytułu i celu opracowania.

W części doświadczalnej natomiast przedstawiono obszerną charakterystykę badanych materiałów roślinnych, związków metali dwuwartościowych oraz zaprezentowano przygotowanie i ekstrakcję pektyn owocowych i warzywnych oraz technologię przygotowania i metody charakterystyki matryc polisacharydowych. Otrzymane matryce poddano charakterystyce chemicznej i ocenie właściwości reologicznych.

Matrycę polisacharydową wytworzoną z wytlóków jabłkowych scharakteryzowano na podstawie właściwości chemicznych, taki jak: zawartość frakcji włókna pokarmowego i kwasu galakturonowego, kwasowość, pH oraz zawartość ekstraktu. Określono również cechy reologiczne matrycy polisacharydowej wzbogaconej dwuwartościowymi jonami metali. Oznaczono: lepkość, efekt tiksotropowy, moduły zachowawczy oraz stratności, krzywe lepkości, krzywe płynięcia, które opisano modelem potęgowym Ostwalda de Waele'a.

Wykazano, że jony magnezu nie wpływają korzystnie na tworzenie żeli i zagęszczanie zawiesin utworzonych z matrycy polisacharydowej. Dodatek jonów  $Mg^{2+}$  powodował często zmniejszenie lepkości i obniżenie konsystencji zawiesin, przyczyniając się do obniżenia zdolności strukturotwórczej tej matrycy. Dodatek jonów magnezu do zawiesin matrycy polisacharydowej powodował obniżenie wartości analizowanych parametrów reologicznych i oddziaływał odwrotnie niż dodatek jonów wapnia i żelaza. Wykazanie i uzasadnienie, że jony magnezu działają jak czynnik

blokujący żelowanie polisacharydów jest ważnym i oryginalnym osiągnięciem Autorki pracy.

Opracowanie i przygotowanie zoptymalizowanej mieszaniny polisacharydów roślinnych ścian komórkowych wchodzących w skład matrycy polisacharydowej poprzedziły analizy pektyn roślinnych (owocowych i warzywnych) otrzymanych w wyniku ekstrakcji przy użyciu kilku różnych roztworów rozpuszczalników. Zbadano również wpływ stopnia dojrzałości surowca na właściwości chemiczne i reologiczne wyizolowanych z niego pektyn.

Wykazano, że największą zawartością kwasu galakturonowego charakteryzują się pektyny otrzymane z jabłek. Na podstawie analizowanych parametrów reologicznych stwierdzono, że pektyny uzyskane z wymienionych surowców metodą ekstrakcji w kwasie cytrynowym prezentują podobne właściwości reologiczne. Krzywe lepkości, krzywe płynięcia oraz parametry modelu Ostwalda de Waele'a są podstawą do ważnego naukowego stwierdzenia, że każdy z analizowanych roztworów to ciecz nienewtonowska o przepływie pseudoplastycznym. Roztwory pektyn charakteryzują się obecnością efektu tiksotropowego o różnym zakresie. Największy uzyskano dla pektyn otrzymanych ze śliwki węgierki. Ponadto cechowały się one największą lepkością.

Analizując wpływ dojrzałości surowca na przykładzie marchwi wykazano zróżnicowanie zawartości kwasu galakturonowego w poszczególnych frakcjach przy wzroście czasu przechowywania. Ważnym osiągnięciem tej części pracy jest wykazanie istotnego wpływu rozpuszczalnika na skład chemiczny i właściwości reologiczne pektyn wyekstrahowanych z marchwi. Wskazano również, że analizowane pektyny w wodnych roztworach wykazują cechy przepływu pseudoplastycznego bądź dylatacyjnego w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika oraz terminu przechowywania.

Wykazano, że dodatek jonów wapnia i żelaza powoduje wzrost lepkości – wraz ze wzrostem stężenia jonów tych metali, natomiast przeciwny efekt wystąpił w przypadku wzrostu stężenia jonów magnezu. Podobne zróżnicowanie wystąpiło w przypadku analizy modułu zachowawczego i modułu stratności. Dodatek jonów wapnia i żelaza powodował wzrost wartości obu modułów, gdy dodatek jonów magnezu wywoływał obniżenie ich wartości.

Znaczącym osiągnięciem w pracy jest wykazanie, że dodatek jonów wapnia i żelaza, wywołuje wzrost wartości współczynnika konsystencji, o czym świadczy obniżenie wartości wskaźnika płynięcia przy jednoczesnym wzroście ich lepkości. Podobny efekt wzrostu konsystencji przy jednoczesnym uwypukleniu pseudoplastyczności przepływu zauważono w przypadku dodatku jonów magnezu, jednak wartości tych parametrów są znacznie niższe w porównaniu do dodatku wapnia i żelaza.

Dodatek każdego z trzech analizowanych jonów metali wywoływał wzrost efektu tiksotropowego. Najwyraźniejszy wzrost pola powierzchni pętli histerezy określającej wielkość tego efektu, wystąpił w przypadku dodatku jonów wapnia.

Na podstawie całości wyników pomiarów reologicznych wykazano, że dodatek jonów wapnia i żelaza poprawia właściwości reologiczne matrycy polisacharydowej, natomiast dodatek jonów magnezu obniża, co wpływa na pogorszenie właściwości żelujących i strukturotwórczych matrycy polisacharydowej.

Całość przeprowadzonych badań jednoznacznie wskazuje, że zaproponowana przez Autorkę matryca polisacharydowa na bazie wytlóków jabłkowych po wzbogaceniu jonami wapnia jak i żelaza może stanowić dodatek strukturotwórczy dla wielu produktów spożywczych.

W końcowej części pracy podsumowano wyniki badań oraz wyciągnięto wnioski, które jednoznacznie związane są z celem i zakresem pracy oraz znajdują podstawy w uzyskanych wynikach badań poddanych merytorycznej analizie.

Materiał badawczy, aparatura technologiczna jak i stosowane procedury analityczne są poprawnie merytorycznie dobrane. Metodyka dotycząca części technologicznej i analitycznej jest bardzo szczegółowo opisana, co stwarza warunki do powtórzenia badań i pomiarów.

Recenzowana praca doktorska stanowi oryginalne i w dużym stopniu nowatorskie opracowanie naukowe z zakresu agronomii, w tym fizyki i inżynierii żywności.

Praca mgr inż. Joanny Marii Mierczyńskiej stanowi nowy, oryginalny wkład do wiedzy o właściwościach strukturotwórczych matryc polisacharydowych..

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań chemicznych i reologicznych pektyn, matryc polisacharydowych na bazie wytlóków jabłkowych bez i z dodatkiem

wybranych jonów metali dwuwartościowych. Wykazano znaczące korzyści wynikające z zastosowania matrycy polisacharydowej do kształtowania właściwości strukturalnych produktów spożywczych. Praca ma charakter doświadczalny.

Na wyróżnienie zasługuje bardzo obszerny, ale trafny dobór wskaźników do analizy właściwości reologicznych i strukturotwórczych matryc polisacharydowych.

Całość pracy świadczy o kompleksowym podejściu do rozwiązywanego problemu oraz o dużej systematyczności i inwencji badawczej Autorki. Część technologiczna, jak i analityczna zostały poprawnie zaplanowane, a metody badawcze właściwie dobrane. Bogata merytorycznie dyskusja wyników została odniesiona w sposób krytyczny do wyników, stwierdzeń i wniosków opublikowanych w innych opracowaniach. Wnioskowanie jest jednoznacznie związane z celem i zakresem pracy. Pełna ocena wskazuje na wysoką merytoryczną wartość opracowania w agronomii tak dla badań podstawowych jak i w zakresie badawczo-rozwojowym.

Niniejszym stwierdzam, że opracowanie mgr inż. Joanny Marii Mierczyńskiej w pełni odpowiada wymaganiom stawianym pracom na stopień naukowy doktora i przedkładam tym samym wysokiej Radzie Naukowej Instytutu Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego PAN wniosek o przyjęcie pracy doktorskiej i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.

M. Jędrak