Wrocław 4.06.2017

Prof. dr hab. Wiesław Kopeć
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
Katedra Technologii Surowców Zwierzęcych
i Zarządzania Jakością

Recenzja

pracy doktorskiej pt. Ocena właściwości fizykochemicznych modelowych dressingów przygotowanych z użyciem mięsa ryb, wybranych skrobi i mąk funkcjonalnych oraz przeciwutleniaczy.

Autor: mgr inż. Katarzyna Mojka
Promotor: dr hab. inż. Grażyna Bortnowska, prof. nadzw.
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa.

Dressingi (sosy sałatkowe) i majonezy są sosami modyfikującymi i poprawiającymi smak i zapach sałat warzywnych, mieszanych i innych produktów. Stanowią one znaczącą część rynku produktów spożywczych o konsystencji półpłynnej. W odróżnieniu od bardziej kalorycznych majonezów, które są stabilizowane m. in. lipoproteidami żółtka, dressingi charakteryzują się niższą zawartością oleju i do stabilizacji wymagają dodatku hydrokoloidów ze względu na termodynamiczną niestabilność układu. W dressingach stosuje się szerokie spektrum białek rożnego pochodzenia, wśród których literatura nie wymienia białek ryb, co wskazuje na oryginalność i aktualność podjętego przez Doktorantkę tematu. Inną różnicą pomiędzy majonezami i dressingami jest obróbka termiczna stosowana często do utrwalania tych ostatnich. Kształtuje ona unikalne cechy lepkosprężyste dressingów, czemu w rozprawie poświęcono, jak najbardziej słusznie, dużo uwagi.

Gama stabilizatorów stosowanych do kształtowania cech tekstury dressingów jest bardzo szeroka (gumy, skrobie w tym modyfikowane, błonniki), powodując konieczność weryfikowania przydatności szeregu hydrokoloidów do stabilizowania emulsji, co było również przedmiotem badań. Dressingi można także rozpatrywać jako żywność o obniżonej kaloryczności (przynajmniej w porównaniu z emulsjami majonezowymi) a wprowadzone dodatki polisacharydowe, oprócz stabilizowania emulsji pełnią również funkcję mimetyków

tłuszczu. Również z tego względu należy uznać wybór tematyki badawczej, łącznie ze sposobem jej realizacji doświadczalnej, za trafny.

Istotnym czynnikiem wpływającym na jakość dressingów jest stabilność oksydacyjna tłuszczów. Poszukiwanie naturalnych źródeł antyoksydantów, w tym oprócz tokoferoli również związków polifenolowych, do utrwalania produktów zawierających dużą ilość nienasyconych kwasów tłuszczowych wychodzi naprzeciw oczekiwaniom konsumentów i jest ukierunkowane na tworzenie produktów prozdrowotnych. Zagadnieniu temu poświęcono znaczną część pracy.

Konkludując należy stwierdzić, że wybór tematyki badawczej był w pełni uzasadniony a założenia przyjęte w pracy stwarzają możliwość uzyskania istotnych informacji wnoszących nowe wartości poznawcze w zakresie problematyki stabilności i jakości układów dyspersyjnych typu emulsji przeznaczonych do stosowania w żywności.

Praca składa się ze 166 stron tekstu właściwego, 19 stron załączników (w tym 29 tabel), streszczenia polskiego i angielskiego (2 strony), spisu treści i wykazu symboli (3 strony).

Przegląd literatury (Wstęp)

We wstępie obejmującym 21 stron podano ogólną charakterystykę dressingów i ich podstawowych składników. Przegląd jest oparty o aktualną literaturę (326 pozycji, w tym 24 polskie głównie monografie, przeważają opracowania publikowane po 2010 r.) i prezentuje nowoczesne poglądy na zagadnienia tworzenia i stabilizacji układów dyspersyjnych, szczególnie emulsji spożywczych. Myślę, że nieco zbyt rozbudowane jest wprowadzenie do mechanizmów oksydacji i ten podrozdział można by skrócić o 25%. Do pozostałych części wstępu literaturowego nie mam uwag. Jest to dobry, krytyczny przegląd piśmiennictwa w zakresie wszechstronnej charakterystyki surowców przeznaczonych do tworzenia układów dyspersyjnych typu dressing, w tym: olejów roślinnych emulgatorów, białek mięsa ryb, stabilizatorów i zagęstników (głownie wielu form polisacharydów). Dobra i zwięzła jest część opisująca właściwości reologiczne z umiejętnie dobranym materiałem charakteryzującym złożone układy emulsji spożywczych. Omówiono również stan wiedzy nt. dressingów wskazując na kierunki badań zakładanych przez Autorkę w układzie doświadczenia.

Cel pracy sformułowano jasno, założenia przedstawione w hipotezach badawczych wynikają z przeglądu literatury.

Materiał a szczególnie metody opisano dokładnie i precyzyjnie (12 stron). Zabrakło mi natomiast schematycznego układu doświadczenia, w mniejszym stopniu do części wstępnej związanej z charakterystyką surowców i oceną ich przydatności do tworzenia planowanych układów dyspersyjnych; natomiast byłby on przydatny do części głównej, dotyczącej dressingów modelowych. Nie mam żadnych zastrzeżeń, co do metod (chociaż np. stabilność rozproszonej fazy olejowej FHC nie różnicującą właściwości dressingów można było pominąć). Brakuje mi natomiast oceny smaku, jednak rozumiem, że przyjęto metody bez oceny poprzez spożycie czy mastyfikację produktów modelowych. Generalnie użyto bardzo dużo metod, co wskazuje nie tylko na ogrom pracy wykonanej przez Doktorantkę, ale także na Jej wysokie kwalifikacje badawcze. Wysoko oceniam takie dostosowanie metod oceny tekstury i ogólnie reologicznych, które umożliwiło interpretację uzyskanych wyników nawiązującą do cech sensorycznych. Ciekawe jest w tym kontekście zastosowanie oceny tekstury metodą ekstruzji wstecznej i takie przeprowadzenie pomiarów reologicznych, które umożliwiło interpretację wyników ukierunkowaną na ocenę jakości dressingów.

Opis wyników (Wyniki wg oryginału)

W części pierwszej (wstępnej) doświadczeń Autorka dokonała oceny przydatności mięsa czterech gatunków ryb (w tym dwóch morskich) ocenianej poprzez wydajność emulgowania zależną od dodatku fosforanu dipotasowego i NaCl oraz okresu zamrażalniczego przechowywania. Oceniano także przydatność 3 komercyjnych koncentratów białek i pięciu emulgatorów dopuszczonych do stosowania w przemyśle spożywczym. Ponadto w wielowariantowym układzie doświadczenia analizowano użycie różnych stabilizatorów (zagęstników polisacharydowych) oraz barwników. Na tej podstawie wybrano mięso śledzia bałtyckiego do tworzenia modelowych dressingów z udziałem szeregu stabilizatorów polisacharydowych (żelujących, z różnym udziałem amylozy itd.) oraz naturalnych barwników i aromatów spożywczych (również wywarów z warzyw) i przeciwutleniaczy.

Wyniki są omawiane na podstawie przeprowadzonej analizy wariancji; precyzyjnie wskazano zależności i wpływ poszczególnych zmiennych na badane parametry. W prezentacji wyników często stosowano wskaźniki będące różnicą wartości parametrów, co ułatwia zrozumienie zachodzących zjawisk również w ujęciu ilościowym (np. różnice wynikające z ilości dodanych zagęstników). W części dotyczącej cech fizykochemicznych bardzo bogata jest charakterystyka reologiczna, przeprowadzona zarówno metodami statycznymi (psedoplastyczność, tiksotropia) i dynamicznymi (charakterystyka cech lepkosprężystych). Istotne jest warunkowanie zmian charakterystyk reologicznych w zależności od temperatury,

ponieważ układy tego typu mogą być poddane działaniu ciepła i trzeba wiedzieć kiedy i w jakim stopniu zaczną „płynąć". Pozytywnym przykładem wykorzystania wyników analiz cech reologicznych do dalszego wnioskowania jest interpretacja cech lepkosprężystych układu skrobi KWN z mąkami funkcjonalnymi na podstawie parametrów równania Bohlina, będących bardziej syntetycznym wskaźnikiem związku cech reologicznych i strukturalnych niż wartości odpowiednich modułów. Korzystne dążenie do syntezy dotyczy też wykorzystania cech opisowych uzyskanych metodą ekstruzji wstecznej (zwartość, spójność, konsystencja itd.)

Stabilność fizyczną badanych emulsji testowano również pod wpływem czynników przyspieszających ich rozdział, tj. ogrzewania i mrożenia. Wykazano, że w układach ze skrobią KWN i przy 6% dodatku mąki dressingi są stabilne termiczne oraz przynajmniej w dużym stopniu oporne na zamrażanie Natomiast w tym obszarze badań dyskusyjne jest dla mnie zwiększenie pH do wartości 9 (może tu wystąpić zmydlanie tłuszczów).

Nowoczesnym trendem jest wykorzystanie naturalnych przeciwutleniaczy do ochrony antyoksydacyjnej nienasyconych tłuszczów, chociaż nie zawsze są one efektywne, dyskutuje się również o spektrum ich działania w różnych matrycach produktów żywnościowych. W swoich badaniach Autorka analizowała możliwość wykorzystania naturalnych antyoksydantów (w tym: tokoferol, resweratrol, ekstrakty rozmarynu, kawy i herbaty zielonej) do zabezpieczenia dressingów przed utlenianiem tłuszczów, porównując je z działaniem syntetycznego BHT. Wykazano, że stabilność oksydacyjna (TBARS) rośnie ze wzrostem udziału skrobi a niektóre spośród wykorzystanych przeciwutleniaczy naturalnych (rozmaryn, tokoferol) mają podobne działanie jak syntetyczny BHT. Znalazło to większe odbicie w ocenie aktywności przeciwrodnikowej (ABTS, DPPH), gdzie wartości dla resweratrolu, ekstraktów rozmarynu, kawy i herbaty były wyższe niż dla BHT.

Kolejnym, istotnym wyróżnikiem jakości dressingów była barwa. Ważna jest obserwacja, że dodatki naturalnych wywarów z warzyw tj. dyni i marchwi (ten w większym stopniu) kształtowały barwę modelowych dressingów podobnie jak barwniki, mogą być, więc zamiennie z nimi stosowane. Przy użyciu wywarów uzyskano min. jednoznaczny wzrost nasycenia barwy, natomiast użyte barwniki (oleorezyna kurkumy i papryki, β karoten) bardziej zmieniały parametry barwy. Mam w tym kontekście pytanie: Czy zmiana barwy (wartość a (-) ujemna) i przyrost wartości kąta tonu barwy, jeśli użyto oleorezynę kurkumy, była postrzegana jako odchylenie w kierunku barwy zielonej?

Istotną kwestią dla dressingów wytworzonych z surowca rybnego jest ocena zapachu, w tym osłabienie nuty zapachu rybiego. Wyciąg z tymianku dość dobrze maskuje zapach rybi

i jest to zależne od stężenia aromatu. Ciekawa jest interakcja z barwnikami, np. z koncentratem ß-karotenu wpływająca na poprawę pożądalności zapachu; nie wiemy jednak czy całe wrażenie było korzystne, czy polegało to na obniżeniu intensywności nuty zapachu rybiego ?.

Omówienie wyników (rozdział obejmujący posumowanie wyników i dyskusję)

Bardzo dobra jest dyskusja w zakresie reologii od strony 128, którą czytałem z przyjemnością. Autorka bardzo sprawnie porusza się wśród zagadnień związanych z pseudoplastycznością badanych układów zmienną w czasie i bardzo dobrze rozumie współzależności, posługując się m. in. wartością Ar, czy równaniem Wellmana. Bardzo dobra jest też interpretacja cech lepkosprężystych ze zdefiniowaniem dressingów jako słabych żeli.

W dalszej części rozdziału rozważane są uwarunkowania stabilności dressingów związane z charakterystyką zagęstników. Istotne jest wskazanie przez Autorkę na związek pomiędzy ich charakterystyką (udział amylozy, temperatury kleikowania) a możliwością zapobiegania rozdziałowi emulsji w najbardziej niekorzystnych warunkach (zamrażanie) poprzez dobór surowca mało podatnego na retrogradację.

Natomiast dość ostrożna jest dyskusja nt. porównania efektywności przeciwutleniającej stosowanych naturalnych antyoksydantów z BHT (ekstrakty rozmarynu, kawy zielonej), pomimo tego, że zarówno działanie obniżające ilość wtórnych produktów jak i przeciwrodnikowe są takie same jak dla BHT lub nawet dodatki naturalne są bardziej aktywne (Autorka konkluduje to dopiero we wniosku 6).

Wnioski odpowiadają ustaleniom i obserwacjom przedstawionym w omówieniu wyników i dyskusji. Są zredagowane poprawnie, odpowiadają na kwestie poruszane w hipotezie badawczej. Dokonałbym jednak zmiany w redakcji wniosku nr 3, ponieważ wydaje się, że należało oczekiwać zależności parametrów reologicznych od stężenia polisacharydów w powstałym układzie. Sugeruję wskazanie od jakiego poziomu (stężenia) zależność ta była największa.

Uwagi szczegółowe

Słowo „procesowanie" nie podoba mi się, szczególnie sformułowanie „bez procesowania".

Str. 9 14 jeśli modyfikowano to była to już lizofosfatydylocholina

Str 10_{14} w cieczy „międzykomórkowej" białka sarkoplazmatyczne występują głównie w sarkoplazmie, a więc cieczy wewnątrzkomórkowej, bo komórką jest włókno

Str 12 czy białka sarkoplazmatyczne zwiększają żelowanie? Jest dużo dowodów, że nie!

Str 13 $_{19}$ styl zdania zaczynającego się od „Biorąc „ należy poprawić

Str 14 czy skrobia ma „odmiany botaniczne" ?

Str. 28 p 4 „warunki procesowania" słowo „przypuszczalnie" można usunąć

Str. 44 Jak uzasadnić, że woda i składniki s.s. były ujemnie skorelowane z czasem przechowywania?

Str. 47 czy białko koncentratów odpowiadało ilościowo białku mięsa ryb?

Str. 62 siła jonowa 100 – 400 brak danych co się na nią składa

Str. 77 4.4.1.1. tytuł Wpływ procesu wytwarzania? Chyba zależność od składu surowców lub czasu przechowywania!

Str 129 brakuje mi odniesienia obserwowanych zjawisk do kształtowania cech plastycznych produktów żywnościowych

Str. 133 $^{1-3}$ a może przyczyną wzrostu wartości modułów jest po prostu efekt wzrostu stężenia amylopektyny ?

Str. 133_{5-10} zdanie niejasne, należy przeredagować

Str. 148/149, 149^{6} nie opisano zależności dla produktów wtórnych TBARS, ponadto część naturalnych przeciwutleniaczy działa tak samo jak BHT (patrz str. 109)

Ocena końcowa

Przedstawione uwagi w zasadniczej części są subiektywne a ich zadaniem było zachęcenie do dyskusji i w żadnej mierze nie obniżają wartości merytorycznej pracy, opartej o wielowątkowe doświadczenia z wykorzystaniem szeregu nowoczesnych technik analitycznych i pomiarowych, w których wykorzystaniu Autorka dysertacji jest bardzo biegła. Poprawna interpretacja wyników oraz umiejętność dyskusji pozwala na stwierdzenie, że Pani mgr inż. Katarzyna Mojka jest ukształtowanym pracownikiem naukowym. W konkluzji uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa Pani mgr inż. Katarzyny Mojki spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim, zawarte w Ustawie z dn. 14 marca 2003 roku "O stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki" Dz. U.03, nr 65, poz. 595 (z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

prof. dr hab. Wiesław Kopeć

W. Kopeć