



Warszawa 21.08.2023 r.

Dr hab. inż. Stanisław Ptasznik, prof. IBPRS-PIB  
Pracownia Przetwórstwa Tłuszczów  
Zakład Technologii Mięsa i Tłuszczu  
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego

### **pracy doktorskiej Pani mgr inż. Moniki Fedko**

#### **pt. „Inhibicja termicznej polimeryzacji triacylogliceroli przez przeciwutleniacze pochodzenia roślinnego**

wykonanej pod kierunkiem prof. UPP dr hab. Dominika Kmiećka, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Katedra Technologii Gastronomicznej i Żywności Funkcjonalnej.

#### **Podstawa formalno-prawna opracowania recenzji**

Podstawą wykonania recenzji było pismo NZDT-4000-9/2021 z dn. 12.07.2023 r. prof. dr hab. Magdaleny Rudzińskiej, Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Technologii Żywności i Żywnienia, Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu.

Praca została zrealizowana na Uniwersytecie Przyrodniczym w Poznaniu. Recenzję wykonano zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późniejszymi zmianami, na podstawie przesłanych materiałów obejmujących rozprawę doktorską w formie elektronicznej i papierowej.

#### **Uzasadnienie wyboru podjęcia tematu**

Problematyka badawcza obejmująca obróbkę termiczną produktów spożywczych i zmiany fizykochemiczne zachodzące w medium smażalniczym (oleje i tłuszcze) jest bardzo istotna i budzi zainteresowanie w wielu ośrodkach naukowych. Obserwowane negatywne procesy w triacyloglicerolach i powstawanie niepożądanych związków chemicznych stanowi poważny problem żywieniowy i dlatego też podejmowane próby zabezpieczenia olejów przed ich degradacją stanowią cenną inicjatywę badawczą.

Wybór tematu dysertacji uważam za jak najbardziej aktualny i uzasadniony. Podjęta tematyka ma istotne znaczenie z punktu widzenia naukowo- badawczego jak i aplikacyjnego.

#### **Formalna ocena pracy**

Praca doktorska Pani mgr inż. Moniki Fedko ma charakter monografii naukowej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych oraz niepublikowanych wyników badań własnych. Praca doktorska ma typowy układ podziału





treści i zawiera: wstęp, część literaturową, cel pracy, część doświadczalną, materiał i metodykę badań, wyniki, dyskusję, wnioski i stwierdzenia, literaturę, wykaz rysunków i tabel oraz aneks (razem 163 striny). W pracy autorka przywołała alfabetycznie 293 pozycje literaturowe najnowszego piśmiennictwa światowego. Wyniki przedstawiła na 31 rysunkach oraz 9 tabelach (aneks). Doktorantka w swojej pracy nie postawiła hipotez badawczych, natomiast wyznaczyła cel główny oraz trzy szczegółowe cele badawcze.

Celem głównym pracy było zbadanie możliwości otrzymania olejów roślinnych o zwiększonej odporności na termiczną degradację w tym polimeryzację triacylogliceroli poprzez wzbogacanie rafinowanego oleju rzepakowego lipofilowymi dodatkami pochodzenia naturalnego w postaci olejów tłoczonych na zimno, olejów uzyskanych na drodze ekstrakcji nadkrytycznej CO<sub>2</sub> oraz olejku eterycznego z czarnuszki.

Cele szczegółowe:

1. Ocena wpływu wysokojednonienasyconych olejów zimnotłoczonych na proces utleniania i polimeryzacji triacylogliceroli rafinowanego oleju rzepakowego podczas ogrzewania.
2. Ocena wpływu olejów otrzymanych metodą ekstrakcji nadkrytycznej CO<sub>2</sub> na proces utleniania i polimeryzacji triacylogliceroli rafinowanego oleju rzepakowego podczas ogrzewania.
3. Ocena wpływu zimnotłoczonego oleju z nasion czarnuszki oraz olejku eterycznego z czarnuszki na proces utleniania i polimeryzacji triacylogliceroli rafinowanego oleju rzepakowego podczas ogrzewania.

Przyjęty przez Doktorantkę układ pracy doktorskiej jest logiczny i nie budzi zastrzeżeń. Stwierdzam, że praca spełnia wymagania formalne stawiane postępowaniu doktorskiemu.

### **Merytoryczna ocena pracy**

Doktorantka szeroko omówiła zagadnienie teoretyczne związane z lipidami zwracając szczególną uwagę na znaczenie lipidów w żywieniu i technologii żywności.

Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania wybranych lipofilowych dodatków w ograniczaniu polimeryzacji oraz innych procesów degradacji olejów podczas obróbki termicznej. Jako dodatki wybrano oleje o wysokiej zawartości jednonienasyconych kwasów tłuszczowych lub/i wysokiej zawartości substancji o działaniu przeciwutleniającym.

Doktorantka bardzo szeroko opisała w części teoretycznej charakterystykę olejów roślinnych wymieniając poszczególne związki w nich występujące – triacyloglicerole, sterole, tokocholestanole, związki fenolowe, karotenoidy, fosfolipidy, terpeny, terpenoidy oraz składniki tzw. olejków eterycznych. W dalszej części omówiła metody otrzymywania olejów – tłoczenie, ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym, ekstrakcję w stanie nadkrytycznym. Istotnym zagadnieniem jest opisanie procesu smażenia i przemian degradacyjnych zachodzących w oleju roślinnym wywołanych wysoką temperaturą, dlatego też temat ten został szczegółowo przedstawiony. Doktorantka następnie omówiła aspekty zdrowotne procesu smażenia, sensoryczne i technologiczne. Nawiązując do zachodzących przemian w czasie procesu smażenia zostały przedstawione substancje przeciwutleniające i antypolimeryzujące możliwe do zastosowania w medium smażalniczym.





W części doświadczalnej Doktorantka prawidłowo opisała materiał badawczy, metody badań oraz przedstawiła uzyskane wyniki badań w postaci tabel i wykresów i do ich oceny zastosowała analizę statystyczną.

Badania podzieliła na trzy etapy. W I etapie sporządziła mieszanki zawierające dodatek 5 i 25% zimnotłoczonego oleju z nasion rzepaku, z nasion kolendry oraz z pestek moreli. W II etapie zastosowała dodatek 5 i 25% olejów z nasion łubinu i czarnuszki otrzymanych metodą ekstrakcji CO<sub>2</sub> w stanie nadkrytycznym (SFE). W III etapie przygotowała mieszanki z dodatkiem 10 i 20% zimnotłoczonego oleju z czarnuszki oraz oleje wzbogacone dodatkiem 0,1 i 0,2% olejku eterycznego z czarnuszki, który otrzymała poprzez hydrodestylację zimnotłoczonego oleju z czarnuszki. Przygotowane zostały również próby rafinowanego oleju rzepakowego bez dodatków (tzw. negatywna próba kontrolna) oraz rafinowanego oleju rzepakowego z dodatkiem TBHQ (pozytywna próba kontrolna). Wszystkie mieszanki i oleje ogrzewano w cienkiej warstwie w temperaturze 170°C oraz 200°C. Uzyskane próbki oceniono pod względem profilu kwasów tłuszczowych, liczby jodowej, zawartości tokochromanoli, zawartości fitosteroli, zawartości związków polarnych oraz zawartości utlenionych monomerów i dimerów triacylogliceroli.

Uzyskane wyniki badań Doktorantka szczegółowo przedstawiła w rozdziale „Wyniki” i wskazała kolejno na zamiany zachodzące pod wpływem wysokiej temperatury (170 °C i 200 °C) w kwasach tłuszczowych, tokochromanolach, fitosterolach, zawartości związków polarnych i utlenionych monomerów oraz dimerów triacylogliceroli. Do oceny statystycznej została zastosowana analiza głównych składowych (PCA).

Analizując wyniki profilu kwasów tłuszczowych, na wszystkich trzech etapach pracy, Doktorantka stwierdziła, że w wyniku ogrzewania (170°C i 200 °C) nastąpiło zwiększenie udziału jednonienasyconych (MUFA) i nasyconych (SFA) kwasów tłuszczowych przy jednoczesnym zmniejszeniu wielonienasyconych (PUFA) kwasów tłuszczowych (Tabele 5, 8, 13). *Proszę o naukowe wyjaśnienie tych przemian.*

W przypadku oceny zawartości tokochromanoli oraz ich stabilności proces ogrzewania spowodował straty tokochromanoli, a w niektórych przypadkach ich całkowitą degradację. Badania zawartości i stabilności fitosteroli podczas ogrzewania w 170°C i 200°C spowodowały obniżenie ich zawartości.

W procesach wysokotemperaturowego smażenia powstają w różnych ilościach związki polarne. Wyniki badań dotyczące poszczególnych prób wykazały istotny statystycznie wzrost TPC, zarówno pod wpływem ogrzewania w 170°C jak i w 200°C.

Ważnym fragmentem badań, poszerzającym wiedzę w tym obszarze, jest ocena wpływu ogrzewania na zawartość utlenionych monomerów (oxTAG) oraz dimerów triacylogliceroli. Ogrzewanie w 170°C i 200°C spowodowało istotny statystycznie wzrost zawartości oxTAG we wszystkich próbach. Występowanie dimerów TAG stwierdzono jedynie w próbach ogrzewanych w 200°C.

W podsumowaniu pracy Autorka sformułowała wnioski i stwierdzenia, które potwierdzają zrealizowanie postawionych celów badawczych.

Doktorantka wykazała, że oleje zimnotłoczone oraz otrzymane przez ekstrakcję CO<sub>2</sub> w stanie nadkrytycznym z zastosowaniem współrozpuszczalnika efektywnie ograniczały utlenianie i polimeryzację triacylogliceroli podczas obróbki termicznej.





Czynnikami wpływającymi na stabilność termiczną mieszanek był profil kwasów tłuszczowych, sposób pozyskiwania olejów oraz zawartość tokochromanoli i fitosteroli. Istotne znaczenie miał także skład substancji czynnych. Znaczna przewaga  $\gamma$ -tokoferolu w składzie tokochromanoli wpływała na lepszą odporność na utlenianie oraz polimeryzację triacylogliceroli. Można to tłumaczyć mechanizmem, w którym  $\gamma$ -tokoferol w warunkach wysokiej temperatury rozkłada się do dwóch substancji o właściwościach przeciwutleniających. Ograniczenie utleniania oraz polimeryzacji TAG można również powiązać z wysoką zawartością rzadko występującego w olejach lupeolu, obecnego w oleju z łubinu SFE, który może wykazywać właściwości przeciwutleniające, dzięki występowaniu w jego bocznym łańcuchu nienasyconego wiązania w pozycji C-21.

Doktorantka podkreśliła znaczenie aktywności dodatków na bazie czarnuszki w ograniczaniu utleniania triacylogliceroli, która ujawnia się w 200°C i może wynikać z wyższej aktywności  $\Delta 5$ -stigmasterolu w wyższych temperaturach. Podobny mechanizm mógłby tłumaczyć działanie olejku eterycznego z czarnuszki, którego składniki w podwyższonej temperaturze są nietrwałe, ale mogą ulegać przekształceniu do innych bardziej stabilnych form wykazujących właściwości ochronne.

### Uwagi Recenzenta

Jako recenzent chciałbym zwrócić uwagę na drobne niedociągnięcia a mianowicie:

- wykaz akronimów mógł być rozszerzony o inne symbole występujące w pracy, np. WWA

- str. 12, 13 - doktorantka używa w pracy symboli odnośnie rodziny kwasów tłuszczowych „ $\omega$ -3,  $\omega$ -6,  $\omega$ -9“, „C18:1  $\omega$ -9“, co nie jest zgodne z właściwie przyjętą nomenklaturą IUPAC, czyli rodzina **n-3, n-6, n-9**. np. kwas oleinowy, *cis*-9-oktadecenowy C 18:1(9c), kwas linolowy, *cis, cis*-9,12-oktadekadienowy C 18:2 (9,12)

- str 53, jest „Celem głównym pracy było zbadanie otrzymania olejów roślinnych o zwiększonej odporności na termiczną degradację.....“, w moim przekonaniu należałoby zmienić zapis na bardziej precyzyjny np. „*Celem głównym pracy było zbadanie otrzymanych kompozycji (mieszanek) olejów roślinnych pod kątem zwiększenia odporności na termiczną degradację....*“. Cel w streszczeniu „Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania wybranych lipofilowych dodatków w ograniczaniu polimeryzacji oraz innych procesów degradacji olejów podczas obróbki termicznej. Jako dodatki wybrano oleje o wysokiej zawartości jednonienasyconych kwasów tłuszczowych lub/i wysokiej zawartości substancji o działaniu przeciwutleniającym.“ *Proszę o wyjaśnienie i sprecyzowanie ujednoczonego celu pracy.*

- str. 54, materiał badawczy, nieprecyzyjne określenia producentów olejów zastosowanych do badań – Kujawski, Kruszwica (powinno być - Bunge sp. z o.o.), Olini ?, SEMCO ?

- str. 67 Tabela 4, jest C16 i C18, powinno być C:16 i C 18:0, - str. 103 Tabela 13, jest „!6“, „18“ powinno być 16:0 i 18:0

Powyższe uwagi nie pomniejszają znaczenia i wartości naukowej pracy, a mam nadzieję, że posłużą jako wskazówki w dalszej pracy naukowej.





## Propozycja wyróżnienia pracy

Problem zmian fizykochemicznych w olejach i tłuszczach wywołanych wysokimi temperaturami jest istotnym i trudnym badawczo zagadnieniem. Podjęcie tego tematu w określonych układach badawczych jest nowym zagadnieniem i daje pogląd na zachodzące zmiany dotyczące triacylogliceroli, kwasów tłuszczowych, fitosteroli, tokochochromanoli, związków polarnych. Kompleksowe podejście do tematu daje pełen obraz wymienionych przemian. Wyniki badań zaprezentowane w tabelach i na wykresach umożliwiają wnikliwe spojrzenie na zachodzące przemiany jak również stwarzają możliwości opracowania optymalnego „tłuszczu“ do zastosowań w wysokich temperaturach. Należy podkreślić dobrze opracowane rozpoznanie literaturowe tematu, duży zakres przeprowadzonych badań oraz właściwą interpretację uzyskanych wyników. Przedstawiona dyskusja wyników badań wskazuje na dobre przygotowanie doktorantki do pracy naukowo-badawczej i znajomość omawianego zagadnienia.

W dotychczasowych sześciu publikacjach Doktorantki, opublikowanych w czasopiśmie z listy JCR, w dwóch z nich występuje ona jako pierwszy współautor (IF - 6,843).

**Fedko, M.; Kmieciak, D.; Siger, A.; Kulczyński, B.; Przeor, M.; Kobus-Cisowska, J.** (2020). Comparative characteristics of oil composition in seeds of 31 Cucurbita varieties, J. Food Meas. Charact. 2020, 14, 894-904. Doi:10.1007/s11694-019-00339-6. IF:2,4321:40 pkt

**Fedko, M.; Kmieciak, D.; Siger, A., & Majcher, M.** (2022) The Stability of Refined Rapeseed Oil Fortified by Cold-Pressed and Essential Black Cumin Oils under a Heating Treatment. Molecules, 27(8), 2461. doi.org/10.3390/molecules27082461. IF: 4.412; MNiSW: 140 pkt.

W moim przekonaniu rozprawa doktorska spełnia warunki niezbędne do jej wyróżnienia i wnioskuję o wyróżnienie do Komisji Doktorskiej.

## Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedłożona do recenzji praca doktorska stanowi szczegółowe opracowanie problemu naukowo-badawczego, wskazującego na możliwości ograniczenia niekorzystnych przemian zachodzących w kompozycjach olejowych, podczas obróbki wysokotemperaturowej. Przeprowadzone badania oraz sposób prezentacji wyników świadczą o dużej wiedzy teoretycznej oraz bardzo dobrym przygotowaniu Doktorantki do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Praca doktorska Pani mgr inż. Moniki Fedko pt. „Inhibicja termicznej polimeryzacji triacylogliceroli przez przeciwutleniacze pochodzenia roślinnego“ spełnia wymagania Ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późniejszymi zmianami).

Niniejszym wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Technologia Żywności i Żywienia Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr inż. Moniki Fedko do dalszych etapów przewidzianych procedurą o nadanie stopnia naukowego doktora.