

**Załącznik nr 2**

do wniosku o przeprowadzenia postępowania habilitacyjnego

**AUTOREFERAT PRZEDSTAWIAJĄCY OPIS DOROBKU  
NAUKOWEGO I OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH,  
ZE SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM OSIĄGNIĘĆ  
OKREŚLONYCH W ART. 16 UST.2 Z DNIA 14 MARCA 2003  
R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM  
ORAZ STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI**

**dr inż. Marzena Włodarczyk-Stasiak**

Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie  
Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii  
Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności

Lublin 2019

**Autoreferat w języku polskim**

## 1. DANE OSOBOWE

### 1.1. Imię i Nazwisko:

Marzena Włodarczyk-Stasiak

### 1.2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

**2006**      **dr nauk rolniczych w zakresie technologii żywności i żywienia,**  
Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie,  
rozprawa doktorska nt "Badanie struktury ekstrudatów skrobiowych  
z zastosowaniem metod sorpcyjnych".

**2000**      **mgr inż. technologii żywności i żywienie człowieka; specjalność analiza  
żywności,**  
Akademia Rolnicza w Lublinie,  
tytuł pracy magisterskiej „Modyfikacja chemiczna właściwości  
funkcjonalnych izolatów białkowych koagulowanych z grochu  
polielektrolitami”

### 1.3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 2010**      **obecnie: adiunkt** w Katedrze Analizy i Oceny Jakości Żywności,  
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie.  
Będąc zatrudniona na stanowisku adiunkta przebywałam na urlopie  
macierzyńskim w okresie 28.07.2010-28.12.2010.
- 2007-2010**      **asystent** w Zakładzie Analizy i Oceny Jakości Żywności, Uniwersytet  
Przyrodniczy w Lublinie.
- 2006-2007**      **starszy technik** w Zakładzie Analizy i Oceny Jakości Żywności,  
Akademia Rolnicza w Lublinie.
- 2001-2005**      **doktorantka** w Zakładzie Analizy i Oceny Jakości Żywności, Akademia  
Rolnicza w Lublinie.  
Będąc doktorantką przebywałam na urlopie macierzyńskim w okresie  
21.08.2003-21.01.2004.

## **2. OSIĄGNIĘCIE WYNIKAJĄCEGO Z ART. 16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (Dz.U.Nr 65, poz. 595, ze zm. W Dz.U. z 2005 r. Nr 164, poz. 1365 oraz w Dz.U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455)**

Podstawę o ubieganie się stopnia doktora habilitowanego stanowi cykl 5 oryginalnych publikacji z lat 2016-2019.

### **2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego**

Cykl publikacji naukowych pod tytułem

**„ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI FUNKCJONALNYCH I STRUKTURALNYCH SKROBI MODYFIKOWANYCH FIZYKOCHEMICZNIE”**

### **2.2. Publikacje wchodzące w skład Osiągnięcia**

- O1.** Sujka M., Sokołowska Z., Hajnos M., & **Włodarczyk-Stasiak M.** (2016). Characterization of pore structure of rice grits extrudates using mercury intrusion porosimetry, nitrogen adsorption and water vapour desorption methods. *Journal of Food Engineering*, 190,147-153 (**40 pkt., IF = 3,199, liczba cytowań wg WoS = 6 wg Scopus =7**).

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na analizie i opracowaniu części wyników z analizy porowatości ekstrudatów metodą sorpcji pary wodnej. Mój udział procentowy szacuję na 20%.*

- O2.** **Włodarczyk-Stasiak M.**, Mazurek A., Kowalski R., Pankiewicz U., & Jamroz J.(2017) Physicochemical properties of waxy corn starch after three-stage modification. *Food Hydrocolloids*, 62, 182-190 (**45 pkt., IF = 5,089, liczba cytowań wg WoS =6, wg Scopus =1**).

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na tworzeniu koncepcji przeprowadzenia i wykonaniu większości badań, zebraniu literatury, opracowaniu i analizie wyników oraz ich dyskusji, pełnieniu roli autora korespondencyjnego. Mój udział procentowy szacuję na 70%.*

- O3. Włodarczyk-Stasiak M., Mazurek A., Jamroz J., Hajnos M., & Sokołowska Z.** (2017) Influence of physico-chemical modification of waxy corn starch on changes in its structure. *Food Hydrocolloids*, 70, 201-210 (**45 pkt., IF = 5,089, liczba cytowań wg WoS =1, wg Scopus =6**).

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na tworzeniu koncepcji przeprowadzenia i wykonaniu większości badań, zebraniu literatury, opracowaniu i analizie wyników oraz ich dyskusji, pełnieniu roli autora korespondencyjnego. Mój udział procentowy szacuję na 70%.*

- O4. Włodarczyk-Stasiak M., Mazurek A., & Jamroz J.** (2017). Effects of operative conditions on products obtained of starch-oil mixtures by single-screw extrusion. *Acta Sci. Polish Technol. Aliment.*, 16, 2, 191-198 (**15 pkt., IF = 0, liczba cytowań wg WoS =0, wg Scopus =0**).

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na tworzeniu koncepcji przeprowadzenia i wykonaniu większości badań, zebraniu literatury, opracowaniu i analizie wyników oraz ich dyskusji, pełnieniu roli autora korespondencyjnego. Mój udział procentowy szacuję na 80%.*

- O5. Włodarczyk-Stasiak M., Mazurek A. Jamroz J., Pikus S., & Kowalski R.** (2019): Physicochemical properties and structure of hydrothermally modified starches. *Food Hydrocolloids*, 95, 88–97 (**45 pkt., IF = 5,089, liczba cytowań wg WoS = 0, wg Scopus =0**).

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na tworzeniu koncepcji przeprowadzenia i wykonaniu większości badań, zebraniu literatury, opracowaniu i analizie wyników oraz ich dyskusji. Mój udział procentowy szacuję na 70%.*

**Sumaryczne zestawienie dorobku wchodzącego w dzieło, na dzień 20 kwietnia 2019:**

**Impact Factor – 18,466\***

**Punkty MNiSW - 190\***

**Liczba cytowań – wg WoS = 13**

**wg Scopus =14**

\*obowiązujące w roku wydania publikacji.

Pełne teksty publikacji wchodzących w skład Osiągnięcia naukowego zamieszczono w **Załączniku 3**. Oświadczenia współautorów prac o ich indywidualnym wkładzie w powstanie przedkładanych publikacji zawarto w **Załączniku 4**.

### **2.3. Omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

#### **WPROWADZENIE**

Budowa i fizykochemiczne właściwości skrobi są dość dobrze poznane i udokumentowane. Właściwości skrobi uzależnione są od zawartości amylozy i amylopektyny, odmiany botanicznej oraz od jej natywnej lub zmodyfikowanej struktury. Skrobie natywne mają ograniczone zastosowanie w procesach przetwórczych z powodu niskiej stabilności temperaturowej, wywierania dużych oporów na siły ścinające podczas ogrzewania jak i chłodzenia, niskiej stabilności układów żywnościowych podczas zamrażania i rozmrażania, co często powoduje pogorszenie jakości produktów. Stale prowadzone są prace nad otrzymaniem skrobi o nowych, uniwersalnych i oczekiwanych przez przemysł spożywczy właściwościach. Skrobie modyfikowane jako dodatki do żywności, kształtują właściwości reologiczne produktu (Cousidine, 1982; Davies, 1995).

#### *Modyfikacja skrobi*

Modyfikacja skrobi odbywać się może na drodze chemicznej, fizycznej, enzymatycznej oraz w wyniku łączenia wymienionych procesów. Skrobie poddane modyfikacji wykazują odmienne i mocno zróżnicowane właściwości w odniesieniu do skrobi natywnej. Na skutek modyfikacji ulegają zmianie takie właściwości funkcjonalne skrobi jak: rozpuszczalność i zdolność wiązania wody, temperatura kleikowania i lepkość, przezroczystość i stabilność reologiczna kleików, tempo retrogradacji, zdolność emulgowania i reaktywność chemiczna.

Chemiczna modyfikacja, odbywać się może na drodze: estryfikacji, eteryfikacji, utleniania. Wprowadzone grupy funkcyjne (modyfikantów) do cząsteczki skrobi, zmieniają znacznie jej właściwości fizyko-chemiczne (Czerwińska, 2011; Fortuna, Gałkowska, & Juszcak, 2004; Singh, Kaur, & McCarthy, 2007; Zdybel, 2006). Warunki modyfikacji chemicznej (stężenie reagentów; czas, wartość pH i obecność katalizatora podczas modyfikacji, rodzaj podstawnika oraz jego udział – stopień podstawienia) są czynnikami kształtującymi nowe właściwości funkcjonalne skrobi (Hirsch & Kokini, 2002; Kavitha & BeMiller, 1998; Rutenberg & Solarek, 1984; Steeneken & Woortman, 1994).

Podczas estryfikacji otrzymuje się m.in. skrobie fosforylowane lub acetylowane. Estryfikacja skrobi przy użyciu  $\text{POCl}_3$  (fosforylowanie) prowadzi do otrzymywania skrobi sieciowanej. Na skutek estryfikacji i eteryfikacji, tworzą się międzymolekularne wiązania pomiędzy grupami hydroksylowymi, co przyczynia się do powstawania skrobi sieciowanych (Rutenberg & Solarek, 1984; Würzburg, 1986). Najczęściej stosowanymi reagentami sieciującymi skrobie są: trimetafosforan sodowy, fosforan sodu, tripolifosforan sodu, epichlorohydryna, chlorek fosforu, a także bezwodniki kwasu adypinowego i octowego, oraz chlorek winylu (Wattanchant i wsp., 2003; Woo & Seiba, 1997; Wu & Seiba, 1990; Yeh & Yeh, 1993; Yook, Pek & Park, 1993). Powstawanie podczas sieciowania wiązań międzycząsteczkowych, ma charakter przypadkowy, a wiązania zlokalizowane są na zewnętrznej i wewnętrznej powierzchni granuli skrobi (Acquarone & Rao, 2003; Singh, Kaur, & McCarthy, 2007). Im wolniej działają substancje sieciujące (epi-chlorohydryna – EPI, trimetafosforan sodu – SMTP) tym następuje głębsza ich penetracja do wnętrza granuli, co skutkuje wyższym stopniem sieciowania (Gluck-Hirsch & Kokini, 1997; Huber & BeMiller, 2001).

Usieciowane skrobie wykazują ograniczone interakcje z wodą, co prowadzi do niższej ich rozpuszczalności w porównaniu do natywnych odpowiedników. Prawdopodobną przyczynę tego zjawiska tłumaczy się dużą stabilnością skrobi sieciowanych w środowisku wodnym (El-Tahlawy, Venditti, & Pawlak, 2007), wzrostem gęstości usieciowania i zmniejszeniem dostępności grup hydrofilowych (Inagaki & Seiba, 1992; Reddy & Seiba, 1999; Rutenberg & Solarek, 1984).

Skrobie modyfikowane chemicznie są cennymi dodatkami wyrobów garmazeryjnych (kiełbas, pasztetów), dań obiadowych (zup, sosów). Cechują się dużą stabilnością temperaturową w drastycznych warunkach produkcyjno-przechowalniczych, co czyni je przydatnymi w produkcji żywności głęboko mrożonej i/lub smażonej także jako wypełniacze deserów owocowych na bazie wody i mleka (Rutenberg & Solarek, 1984).

Fizycznie modyfikowane skrobie można uzyskać przez połączenie takich parametrów jak temperatura, wilgotność, ciśnienie i siły ścinające. Najpopularniejszymi technikami fizycznej modyfikacji skrobi są: suszenie bębnowe, ekstruzja, aglomeracja czy hydrotermiczna modyfikacja (wyżarzanie lub HMT).

Ekstruzja jest metodą fizycznego uszlachetniania i kształtowania produktu. Kierunek i stopień przemian fizykochemicznych modyfikowanych surowców skrobiowych, można regulować przez zapewnienie odpowiedniego składu



chemicznego surowców i stopnia ich nawilżenia, rozkładu temperatury w cylindrze ekstrudera, ciśnienia, intensywności mieszania, średnicy dyszy itp. (Anderson i wsp., 1969; Bhattacharya & Hanna, 1987; Kirby i wsp., 1988; Moore, 1994; Rokey, 1994). Optymalizacja tych procesów ma zasadniczy wpływ na kształtowanie porowatej struktury produktu, która jest obiektem zainteresowań wielu badaczy (Jamroz & Pikus, 1997; Jamroz, Sokołowska, & Hajnos, 1999; Karathanos & Saravacos, 1993; Sokołowska, Jamroz, & Bańka, 2008; Śmietana i wsp., 1996; Thymi i wsp., 2005; Włodarczyk-Stasiak & Jamroz, 2008, 2009).

Jednym z ważniejszych czynników kształtujących przebieg i kierunek przemian w materiale skrobiowym na skutek ekstruzji, jest poziom i dostępność wody wolnej. Od zawartości wody uzależniony jest przebieg kleikowania skrobi, denaturacji białek, a także depolimeryzacji polimerów skrobiowych i nieskrobiowych (Mercier & Feillet, 1975; Linko, 1992). Optymalny poziom wody podczas ekstruzji to 10-35%, pozwala na modelowanie oczekiwanych cech fizycznych i teksturalnych w nowopowstającym produkcie. Lepkość, kruchość, twardość, gęstość i rozpuszczalność to najważniejsze cechy tekstury, które kształtowane są podczas kleikowania skrobi oraz kompleksowania białka lub/i tłuszczu (Cichoń i wsp., 1993; Fornal, 1998; Guy 2001; Soral-Śmietana, 1993; Thymi i wsp., 2005).

Zakres wilgotności podczas ekstruzji, wynikający z założeń technologicznych i parametrów technicznych ekstrudera, jest z reguły niewystarczający do całkowitego skleikowania skrobi. Materiał skrobiowy kleikuje tylko częściowo, a duża jego część może ulegać stopieniu. Wraz ze wzrostem wilgotności obserwowany jest spadek ekspansji radialnej. Koreluje to ze wzrostem gęstości ekstrudatu, w wyniku powstawania małej liczby komórek powietrznych, co czyni produkt finalny twardym, zbitym i nie akceptowalnym przez konsumentów (Fornal, 1998). W przemyśle spożywczym tę technologię wykorzystuje się do otrzymywania płatków śniadaniowych, odżywek i żywności funkcjonalnej (Fornal, 1998; Guy, 2001; Mercie & Feillet, 1975; Moore, 1994; Obuchowicz & Michniewicz, 1993; Rokey, 1994; Thymi i wsp., 2005).

Dość powszechnymi metodami modyfikacji fizycznej skrobi jest jej ogrzewanie przy zróżnicowanej dostępności wody. Środowisko modyfikacji, z ponad >60% (w/w) zawartością wody prowadzi do otrzymania skrobi wyżarzanych. Dalsze obniżanie dostępności wody, czyli modyfikacja hydrotermiczna (<35% w/w) pozwala na prowadzenie modyfikacji poniżej temperatury kleikowania. Warunki temperaturowe

i poziom wilgotności podczas fizycznej modyfikacji pozwala na otrzymywanie skrobi o cechach zachowanej granularności w powierzchniowych jej obszarach. Prowadzenie modyfikacji skrobi przez ogrzewanie i przy obniżonej dostępności wody, w wodno-alkoholowych roztworach, prowadzi do otrzymania skrobi granularnej pęczniejącej w zimniej wodzie, natomiast w alkalicznym środowisku - skrobi granularnej rozpuszczalnej w zimniej wodzie (Alcazar-Alay & Meireles, 2015; Chen & Jane, 1994; Meng & Rao, 2005).

Obserwowane jest stałe zainteresowanie modyfikacją fizyczną w środowisku o obniżonej dostępności wody lub/i wodno-alkoholowych roztworach, której warunki prowadzonego procesu pozwalają na otrzymanie skrobi modyfikowanej o właściwościach zbliżonych do tych otrzymywanych na drodze modyfikacji chemicznej (Xian-Zhong & Hutton, 2012).

#### *Struktura modyfikowanej skrobi*

Każda modyfikacja skrobi, niezależnie od zastosowanych reagentów, sposobu ich oddziaływania, warunków i czynników fizycznych, powoduje zmiany w strukturze skrobi a także powstawanie nowych struktur o zupełnie odmiennych cechach niż natywna skrobia. Analiza modyfikowanej skrobi na poziomie strukturalnym może przyczynić się do pełniejszego zrozumienia wpływu warunków modyfikacji na kształtowanie nowej struktury, przewidywania jej podatności na procesy kulinarne i stabilność podczas przechowywania, co stanowi o jej właściwościach funkcjonalnych.

Grupy hydroksylowe skrobi są w głównej mierze odpowiedzialne za tworzenie wiązań z grupami funkcyjnymi reagentów wprowadzanych podczas modyfikacji chemicznej. Grupy te, na skutek wzajemnego oddziaływania z łańcuchami skrobiowymi nie biorącymi bezpośrednio udziału w wiązaniach, mogą powodować zmiany w hydrofilności czy hydrofobowości. Powstające podczas sieciowania poprzeczne wiązania, między łańcuchami skrobiowymi, mogą przyczyniać się także do zmiany porowatości nowopowstałej struktury (Włodarczyk-Stasiak i wsp., 2017b).

Modyfikacja na drodze ekstruzji, będąca połączeniem energii mechanicznej (mieszanie, transportowanie, naprężanie, ścinanie) i termicznej (kleikowanie i topienie) powoduje naruszenie lub zniszczenie granул skrobi, zakłócenie uporządkowanej struktury łańcuchów skrobiowych, co skutkuje zmianami właściwości sorpcyjnych i reologicznych oraz zanikiem obszarów krystalicznych (Kim, 1982; Linko, 1992; Tomasik & Zaranyika, 1995).

Powierzchniowe i wewnętrzne ukształtowanie – pierwotnej i nowopowstałej struktury, na skutek różnej modyfikacji, najczęściej określa się terminem porowatości. Termin ten definiuje nieregularności materiału, których głębokość ( $l$ ) przekracza połowę ich wlotu ( $r$ ). Taki stosunek głębokości ( $l > r$ ) połowy wlotu w strukturze materiału - to pory. Wielkość, kształt i dostępność porów to parametry określające stopień rozwinięcia powierzchni ciała stałego, definiowane - jako powierzchnia właściwa ( $S$ ;  $m^2/g$ ). Przebieg większości procesów fizycznych i chemicznych, takich jak rozpuszczalność czy reaktywność, uzależniony jest od porowatości materiału.

Do wyznaczania porowatości materiału, najczęściej stosowanymi technikami są:

- niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu (Sokołowska i wsp., 2013; Włodarczyk-Stasiak & Jamroz, 2008; Włodarczyk-Stasiak i wsp., 2014),
- sorpcja pary wodnej (Jamroz, Sokołowska, & Hajnos, 1999; Włodarczyk-Stasiak & Jamroz, 2008),
- techniki mikroskopowe, takie jak SEM (Rzedzicki & Błaszczak, 2005) i TEM (Voyle, 1987),
- SAXS (Jamroz & Pikus, 1997),
- mikrotomografia rentgenowska (XMT), (Babin i wsp., 2007; Chanvrier i wsp., 2014; Chaunier, Della Valle, & Lourdin, 2007),
- piknometria helu (Gautam & Choudhury, 1999),
- porozymetria rtęciowa (Jamroz, Sokołowska, & Hajnos, 1999; Juppo i wsp., 1997; Skiba i wsp., 2008).

Dzięki wykorzystywaniu, do pomiarów porowatości i zmian na poziomie strukturalnym, metod o różnym mechanizmie pomiaru; a przy metodach sorpcyjnych adsorbatów polarnych i niepolarnych, możliwe jest dokładniejsze ich poznanie. Odmienność mechanizmów pomiarowych, pozwala na charakterystykę badanego materiału pod względem właściwości sorpcji, ocenę rodzaju modyfikacji i jej parametrów na strukturę i właściwości modyfikantów (Włodarczyk-Stasiak i wsp., 2017a).

Niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu jest uznawana za standardową, przez IUPAC. Niewielkie wymiary i regularny (kulisty) kształt cząsteczki azotu pozwala na wyznaczenie powierzchni wewnętrznej (suma powierzchni ścian porów na 1g próbki) i porowatości z zakresu mezo- i makro- porów. Heksagonalne upakowanie, apolarny charakter cząsteczek azotu i słabe oddziaływanie z grupami funkcyjnymi na

powierzchni adsorbenta (Ciembroniewicz i wsp., 1977) daje możliwość wyznaczenia wartości powierzchni właściwej, bliskie rzeczywistym (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938).

W kontekście badań struktury materiałów spożywczych, analiza przebiegu sorpcji pary wodnej jest najużyteczniejszą, ze względu na stałą obecność wody (w różnych stanach skupienia) oraz jej oddziaływanie z produktem spożywczym (dehydratacja, rehydratacja, rozpuszczanie). Metoda ta pozwala na przewidywanie i dobór czynników kształtujących trwałość produktu (Lewicki, 1997; Świtka & Krasowski, 1990). Z izoterm sorpcji pary wodnej możliwe jest także określanie bezpiecznej ilości pary wodnej, odpowiadającej warstwie monomolekularnej, po przekroczeniu której zachodzić mogą w produkcji niekorzystne zmiany jakościowe takie jak: zbrylanie, twardnienie, utrata aromatu lub powstawanie obcych zapachów i posmaków, rozwój drobnoustrojów (Karel, 1980; Świtka & Krasowski, 1990).

Porozymetria rtęciowa jest metodą analityczną o odmiennym mechanizmie pomiarowym niż wyżej omówione. Zasada metody polega na pomiarze objętości, włączanej pod ciśnieniem rtęci, która wypełnia w badanym materiale przestrzenie oraz pory z zakresu makroporów i mezoporów. Podczas badań, materiał nie ulega deformacji pod wpływem ciśnienia włączanej rtęci, co jest największą zaletą metody (Bartell & Ruch, 1959; Chibowski, 1992; Hajnos & Świeboda, 2004). Porozymetria rtęciowa jest jedną z niewielu metod pozwalających na wyznaczenie porowatości bezwzględnej, czyli udziału porów zamkniętych w strukturze materiału. Pory tego rodzaju wpływają na gęstość materiału, jego wytrzymałość mechaniczną i przewodnictwo cieplne (Hajnos & Świeboda 2004; Lowell & Shields 1991; Paderewski, 1991).

Piknometria helu, umożliwia pomiar gęstości właściwej analizowanego materiału z jego masy i objętości helu, wtłoczonego do naczynia pomiarowego. Założenia metody, bazują na prawie Archimedesesa.

## **CEL NAUKOWY**

Celem mojej pracy była analiza struktury i właściwości funkcjonalnych skrobi, różnego pochodzenia botanicznego, poddanych modyfikacjom fizykochemicznym lub/i fizycznym.

*Cele szczegółowe obejmowały:*

- analizę zmian fizykochemicznie modyfikowanej skrobi kukurydzianej, na drodze podstawienia i sieciowania, wstępnie preżelowanej [O2, O3]

- analizę zmian hydrotermicznie modyfikowanej skrobi kukurydzianej i tapiokowej [O5]
- analizę nowopowstałej struktury w materiale skrobiowym podczas ekstruzji, przy różnym poziomie wilgotności [O1] oraz ze zróżnicowanym udziałem ilościowym i jakościowym frakcji tłuszczowych w mieszanke [O4].

Materiałem do badań były:

- **kaszka ryżowa o 80% zawartości skrobi, modyfikowana fizycznie**, na drodze ekstruzji, przy zróżnicowanym poziomie wilgotności 10% (Extr 1), 15% (Extr 2), 20% (Extr 3) i 30% (Extr 4). Ekstruzje prowadzono przy rozkładzie temperatury w kolejnych sekcjach 110 /160°C/145°C; przy obrotach ślimaka, 80 rpm; średnicy dyszy 4mm [O1].
- **skrobia kukurydziana, modyfikowana fizykochemicznie**. Modyfikacja chemiczna obejmowała podstawienie i trzy poziomy sieciowania (niskie – **L**; średnie – **M**; wysokie – **H**). Skrobie otrzymane przez podwójną modyfikację chemiczną (podstawienia i sieciowania o różnym poziomie), są zagęstnikami o handlowej nazwie **Resistamyl**. W wyniku połączenia modyfikacji chemicznych z modyfikacją fizyczną o wstępnym preżelowaniu, otrzymano skrobie modyfikowane o handlowej nazwie **Merigel** [O2, O3].
- **skrobia ziemniaczana, modyfikowana fizykochemicznie**. Modyfikacja chemiczna polegała na wprowadzeniu do mieszanki skrobi ziemniaczanej z wybranymi frakcjami tłuszczowymi (olej rzepakowy - 3%, 6%, olej lniany – 6%; glicerol z olejem rzepakowym 10%:6%), katalizatora ( $K_2CO_3$  – 3%) a następnie ekstrudowaniu. Modyfikację fizyczną na drodze ekstruzji prowadzono w jedno-ślimakowym ekstruderze (S-45), przy obrotach 80 lub 100 rpm, rozkładzie temperatury 120/135/128°C, oraz 20% wilgotności [O4].
- **skrobia kukurydziana i tapiokowa, modyfikowana fizykochemicznie**. Modyfikacja fizyczna polegała na ogrzewaniu skrobi (od 120°C do 170°C, przez 40 do 120 min) w etanolu, o zawartości wody poniżej 20% wobec katalizatora,  $Na_2CO_3$ . Po zakończonym procesie, korygowano pH środowiska kwasem cytrynowym do ok. 6,7, usuwano alkohol i ustalano wilgotność na poziomie 11,2-12,8%. W wyniku hydrotermicznej obróbki otrzymywano skrobie o trzech poziomach inhibicji: niskiej (**L**), średniej (**M**) i wysokiej (**H**), [O5].

Do realizacji celu badań, wykorzystałam:

- analizę zmian struktury, przy użyciu: niskotemperaturowej adsorpcji azotu, sorpcji pary wodnej, porozymetrii rtęciowej
- piknometrię helu
- zmiany lepkości w gradiencie temperatury i czasu
- analizę właściwości funkcjonalnych t.j. rozpuszczalność (WSI), wodochłonność (WAI), zdolność absorpcji tłuszczu (FAI), tworzenie i stabilizowanie emulsji, podatność na retrogradację i synerezę.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

### *Analiza struktury*

#### *Niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu*

Adsorpcja/desorpcja azotu jest zalecaną przez IUPAC standardową metodą, z której wyliczone wartości powierzchni właściwej są bliskie rzeczywistym (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938). Z wyznaczonych doświadczalnie izoterm adsorpcji azotu w zakresie niskich ciśnień, wyliczyłam powierzchnię właściwą oraz porowatość, w tym powierzchnię porów, ich średnie średnice i objętości (Gregg & Sing, 1982; Sokołowska, 2004).

Izotermy sorpcji azotu, skrobi Resistamyl i Merigel są typu III, wg IUPAC, co jest charakterystyczne dla materiału skrobiowego (Fortuna & Juszczak, 1998; Gregg & Sing, 1982; Juszczak, Fortuna, & Wodnicka, 2002; Labuza, 1968), [O3]. Rodzaj modyfikacji skrobi i stopień jej sieciowania (niski, średni, wysoki), nie okazały się czynnikami znacząco różnicującymi przebieg izoterm oraz ilości adsorbowanego/desorbowanego azotu. Ze względu na nieistotne zróżnicowanie przebiegu izoterm desorpcji niskotemperaturowej azotu, pominięto ich omawianie.

Skrobie modyfikowane typu Merigel, poddane dodatkowo obróbce hydrotermicznej cechowały się obniżeniem wartości powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ) w odniesieniu do skrobi natywnej. Zastosowanie modyfikacji chemicznej, przy otrzymywaniu skrobi typu Resistamyl, skutkowało wzrostem  $S_{BET}$ . Niezależnie od złożoności zastosowanych modyfikacji, odnotowano zależność pomiędzy stopniem sieciowania, a spadkiem powierzchni właściwej. W miarę wzrostu stopnia sieciowania skrobi typu Merigel (niskie ML > średnie MM > wysokie MH) - stwierdzono spadek

wartości  $S_{BET}$ . Podobnie silniejsze sieciowanie skrobi typu Resistamyl wpływa na zmniejszenie powierzchni właściwej (wysokie RH < niskie RL).

Analiza krzywych, rozkładu porów według ich średnich średnic, wskazuje, że przy średniej średnicy porów ok. 2,2 nm, występują najwyższe wartości skumulowanej objętości porów. Wg Włodarczyk-Stasiak & Jamroz, 2009; Włodarczyk-Stasiak i wsp., 2014, wzrost objętości porów przy wąskim zakresie ich wyznaczania, świadczyć może o powstawaniu struktury o cechach jednorodnych. Analiza krzywych rozkładu porów wg ich średnich średnic, wykazuje brak wspomnianego piku, co świadczyć może o dużej nieregularności struktury. Dla skrobi o średnim stopniu sieciowania (RM i MM), odnotowano najniższe wartości objętości porów w całym zakresie od 2 do 250 nm. Cechy struktur jednorodnych, w wąskim zakresie średnicy porów, wykazują skrobie nisko- i wysokosieciowane. Prawdopodobnym jest, że łańcuchy skrobiowe samoczynnie „porządkują się” a niski stopień sieciowania (RL, ML) przyczynia się jedynie do stabilizowania powstających struktur. Z kolei przy otrzymywaniu skrobi o wysokim stopniu sieciowania, prawdopodobnie kluczową rolę odgrywają wiązania sieciujące, „porządkujące” i stabilizujące nowopowstającą strukturę. Wspomniana wcześniej niska jednorodność w strukturze skrobi, o średnim stopniu sieciowania (MM, RM), spowodowana jest przeciwstawnie działającymi procesami. Prawdopodobnie powstaje równowaga pomiędzy, samoczynnie „porządkującymi” się łańcuchami skrobiowymi a zakłócającymi ten proces – wiązaniami sieciującymi. Kaur, Sing, & Singh (2004) omawiając wpływ sieciowania i podstawienia w skrobi ziemniaczanej modyfikowanej wykazali, że zastąpienie grup hydroksylowych grupami acetylowymi w strukturze skrobi, uniemożliwia równoległe orientowanie się łańcuchów skrobiowych. Gunaratne & Corke (2007) wskazują na sieciowanie, jako czynnik wzmacniający strukturę skrobi, powodujący jednocześnie ograniczenie ruchliwości łańcuchów skrobiowych w regionach amorficznych.

Skrobie poddane jedynie modyfikacji chemicznej (typu Resistamyl), cechuje wyższa porowatość w porównaniu do materiału natywnego. Natomiast, dla próbek Merigel, otrzymanych na drodze fizyczno-chemicznej modyfikacji, zaobserwowano spadek wartości parametrów opisujących porowatość, w miarę wzrostu ich stopnia usieciowania (niskie ML > średnie MM > wysokie MH). Prawdopodobnie na skutek obróbki hydrotermicznej, wzrasta dostępność grup funkcyjnych łańcuchów skrobiowych dla czynnika sieciującego. Przypuszczać można, że silnie usieciowana nowopowstała struktura, może być niedostępną dla cząsteczki azotu.

Podobnie jak dla skrobi Merigel i Resistamyl [O3], przebieg izoterm adsorbowanego/desorbowanego azotu, dla skrobi inhibitowanych [O5], był typu III wg IUPAC. Analiza przebiegu izoterm dla inhibitowanych skrobi kukurydzianych, (CL, CM, CH) wskazała zdecydowanie słabszą sorpcję, w odniesieniu do kontroli (CNS) przy tym samym p/p<sub>0</sub>. Zaobserwowałam także, że wraz ze wzrostem stopnia inhibicji (niskie CL < średnie CM < wysokie CH) wzrastała ilość zaadsorbowanego azotu, w całym zakresie p/p<sub>0</sub>. Zupełnie inną charakterystykę sorpcji azotu wykazano dla inhibitowanych skrobi tapiokowych. Skrobie te, wyróżniały się większą ilością zaadsorbowanego azotu w porównaniu do kontroli (TNS). Natomiast różny stopień inhibicji nie różnicował izoterm adsorpcji, co do przebiegu i ilości adsorbowanego azotu.

Powierzchnia właściwa ( $S_{BET}$ ) oraz parametry porowatości ( $V_{BJH}$ ,  $S_{BJH}$ ) dla wszystkich próbek inhibitowanej skrobi kukurydzianej osiągnęły niższe wartości w odniesieniu do skrobi natywnej (CNS).

Analiza krzywych obrazujących skumulowaną objętość porów (CPV) w funkcji średnicy porów wykazała, że wraz ze wzrostem stopnia inhibicji skrobi kukurydzianych (niska CL < średnia CM < wysoka CH) malały wartości skumulowanych objętości porów. Prawdopodobnym jest, że łagodne warunki inhibicji prowadzą do „wygładzenia” powierzchni materiału poprzez wypełnienie jego części skleikowaną skrobią. Natomiast wzrost CPV podczas drastyczniejszych warunków inhibicji może oznaczać powstawanie nowych struktur o cechach wyższej porowatości.

Cenne informacje o jednorodności materiału, w wąskim zakresie ich średnich średnic porów, obrazują krzywe rozkładu porów [O5]. Tylko dla dwu kukurydzianych skrobi otrzymanych na drodze inhibicji CL i CM zaobserwowano charakterystyczny pik na krzywych rozkładu porów wg ich średnich średnic. Rozkład porów skrobi kukurydzianej o niskim stopniu inhibicji (CL), wskazuje na objętość porów  $6.83 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ , a przy średnim stopniu inhibicji CM -  $8.61 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ , przy średniej średnicy porów 3.2 nm. Brak charakterystycznego piku na krzywej rozkładu porów wg ich średnich średnic, może świadczyć o dużej nieregularności struktury próbek skrobi, o średnim i wysokim poziomie inhibicji, co wykazano wcześniej [O3].

Zmiany objętości porów wg ich średnich średnic – są kolejnym opisem przebiegu modyfikacji i mechanizmów kształtujących strukturę skrobi [O5]. Dla obu botanicznych odmian skrobi, wykazałam zależność pomiędzy stopniem inhibicji (niska < średnia < wysoka) a wzrostem objętości porów wg ich średnich średnic.



Prawdopodobnie do powstawania niejednorodnej struktury, przyczynia się wzrost drastyczności warunków inhibicji (temperatura, czas, stężenie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) kształtując w materiale wyższą porowatość. Obecność anionów  $\text{CO}_3^{2-}$  ułatwia rozrywanie wiązań wodorowych (Jackson i wsp., 1988) a elektrostatyczne oddziaływanie jonów  $\text{Na}^+$  z grupami hydroksylowymi skrobi stabilizuje nowopowstałą strukturę (Öosten, 1979). Pierwszy z mechanizmów jest odpowiedzialny za niszczenie amorficznych obszarów granuli, podczas gdy drugi przyczynia się do tworzenia i stabilizacji trójwymiarowej struktury inhibitowanych skrobi. Niska jednorodność w strukturze skrobi inhibitowanych, wynikać może z przeciwstawnie działających procesów.

W kolejnej pracy [O1] zastosowałam niskotemperaturową adsorpcję azotu, do pełniejszej charakterystyki struktury ekstrudatów, z kaszki ryżowej z 80% zawartością skrobi, otrzymywanych przy różnych poziomach wilgotności surowca (Extr 1-10%, Extr 2-15%, Extr 3- 20%, Extr 4-30%).

Jak można było przypuszczać izotermy adsorpcji azotu były typu II wg IUPAC, co jest charakterystyczne dla materiału skrobiowego. Na skutek ekstruzji odnotowano wzrost powierzchni właściwej dla większości próbek (0,38-0,49  $\text{m}^2/\text{g}$ ) w odniesieniu do kaszki ryżowej (0,30  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Wykazałam zależność między wilgotnością, a powierzchnią właściwą, ekspansją radialną i gęstością usypową ekstrudatów. Odnotowałam dodatnią korelację pomiędzy wzrostem wilgotności, a gęstością usypową próbek ( $f(x)=0,0569x + 0,1129$ ,  $R^2 = 0,9877$ ) i ujemną dla ekspansji radialnej ( $f(x)=-0,1322x + 5,4757$ ,  $R^2 = 0,9514$ ). Wykazałam również, ujemną zależność pomiędzy poziomem wilgotności i spadkiem wartości powierzchni właściwej ( $S_{\text{BET}}$ ), ( $f(x)=-0,0092x + 0,56$ ,  $R^2 = 0,9223$ ). Przekroczenie 30% poziomu wilgotności podczas ekstruzji, spowodowało dla Extr.4 spadek  $S_{\text{BET}}$ , relatywnie poniżej wartości powierzchni właściwej surowca. Krzywe obrazujące skumulowaną objętość porów (CPV) w funkcji średnicy porów, nie wskazują na znaczące zróżnicowanie w obrębie ekstrudatów, lecz są to objętości (porów) znacznie niższe w odniesieniu do surowca.

### *Sorpcja pary wodnej*

Kolejną metodą z grupy sorpcyjnych, którą zastosowałam do analizy modyfikowanego materiału skrobiowego była sorpcja pary wodnej. Analiza przebiegu izoterm sorpcji pary wodnej jest użyteczna do charakterystyki termodynamicznej procesu adsorpcji i desorpcji, przy projektowaniu procesów technologicznych oraz

dobrze czynników kształtujących trwałość przechowalniczą produktu (Lewicki, 1997; Świtka & Krasowski, 1990).

Izotermy adsorpcji pary wodnej, wg klasyfikacji IUPAC, dla skrobi typu Merigel i Resistamyl [O3] są typu II, natomiast skrobi inhibitowanych typu III [O5]. Niezależnie od zastosowanej modyfikacji fizykochemicznej czy tylko chemicznej, ich przebieg jest zbliżony co do kształtu i ilości zaadsorbowanej pary wodnej [O3].

Odmiernym przebiegiem izotermy oraz ilością zaadsorbowanej pary wodnej, cechowała się jedynie próbka typu Resistamyl o średnim stopniu sieciowania (RM). Skrobie typu Merigel, modyfikowane fizykochemicznie, przy  $p/p_0$ , ~ 0 do ~ 0.5, wykazują mniejsze ilości zaadsorbowanej pary wodnej niż skrobia natywna. Przebieg izoterm sorpcji pary wodnej, dla skrobi typu Resistamyl, nie wskazuje istotnego różnicowania, co do ilości zaadsorbowanej pary wodnej, a ich przebieg pokrywa się z izotermą surowca.

Modyfikacja chemiczna na drodze acetylowania, powoduje zastąpienie grup hydroksylowych w pierścieniach glukozowych, grupami acetylowymi, których charakter hydrofilowy ocenia się jako słabszy. Podstawionym grupom acetylowym przypisuje się słabszy hydrofilowy charakter niż pierwotnie występującym w skrobi - grupom hydroksylowym jednostek glukozowych (Iglesias & Chirife, 1982).

Powyżej,  $p/p_0 > 0.75$ , obserwowana jest silniejsza adsorpcja pary wodnej dla skrobi typu Resistamyl i Merigel, w odniesieniu do skrobi natywnej. Zwiększona siła oddziaływania pary wodnej na próbkę, powodować może wzrost ruchliwości łańcuchów skrobiowych, co wpływa na rozluźnienie struktury, w wyniku pęcznienia i odsłaniania nowych centrów adsorpcji, niedostępnych przy niższych wartościach  $p/p_0$ .

Wpływ substytucji grupami acetylowymi na przebieg izoterm adsorpcji pary wodnej dla skrobi Resistamyl i Merigel jest zrozumiały i potwierdzony wynikami badań González & Pérez (2002), natomiast większą trudność sprawia interpretacja wpływu sieciowania na nowopowstałą strukturę i jej oddziaływanie z parą wodną. Podczas sieciowania wzrasta liczba wiązań, które powodują osłabienie penetracji cząsteczek wody w nowopowstałej strukturze i spowalniają pęcznienie (Hirsch & Kokini, 2002). Wiązania sieciujące przyczyniać się mogą do zmniejszenia ruchliwości amorficznych łańcuchów, na skutek powstawania mostków międzycząsteczkowych (Singh, Kaur, & McCarthy, 2007), przez co wzmacniają strukturę skrobi, a konsekwencją jest zmniejszenie absorpcji wody, wraz z silniejszym sieciowaniem (Gunaratne & Corke, 2007).

Wyznaczyłam także, powierzchnię modyfikowanych fizykochemicznie i chemicznie skrobi kukurydzianych [O2] z izoterm sorpcji pary wodnej. Dla analizowanego materiału, powierzchnia właściwa ( $S_{\text{BET ads}}$ ) jest o ok. 5-20% większa niż wyznaczona z izotermy desorpcji ( $S_{\text{BET des}}$ ). Wykazałam, że średni stopień sieciowania skrobi modyfikowanych Merigel (MM) i Resistamyl (RM) wpływa na najsilniejsze zróżnicowanie ich właściwości sorpcyjnych. W przypadku skrobi MM, o średnim stopniu sieciowania, zaobserwowałam obniżenie powierzchni właściwej ( $S_{\text{BET ads}}$ ,  $145,97\text{m}^2/\text{g}$ ;  $S_{\text{BET des}}$   $112,94\text{m}^2/\text{g}$ ), natomiast dla skrobi RM ( $S_{\text{BET ads}}$ ,  $279,02\text{m}^2/\text{g}$ ;  $S_{\text{BET des}}$   $262,65\text{m}^2/\text{g}$ ) stwierdziłam jej wzrost w odniesieniu do skrobi o niższym i wyższym stopniu sieciowania.

Analizując skrobie otrzymane na drodze inhibicji [O5] zauważyłam różnice w przebiegu i ilości zaadsorbowanej pary wodnej w zależności od ich pochodzenia botanicznego. Izotermy adsorpcji pary wodnej skrobi kukurydzianych, otrzymywanych na drodze inhibicji [O5], wskazują na znaczne zróżnicowanie ilości zaadsorbowanej pary wodnej, a w miarę wzrostu stopnia inhibicji maleje ilość adsorbowanej pary wodnej (niska CL > średnia CM > wysoka CH). Prawdopodobnie, podczas łagodnej inhibicji, w nowopowstałej strukturze ulega zmianie dostępność i ilość miejsc oraz grup biorących udział w wiązaniu cząsteczek wody. Łagodne warunki inhibicji przyczyniają się do wzrostu struktur o cechach amorficznych, natomiast wraz ze wzrostem drastyczności warunków powstawać mogą trudno dostępne obszary o cechach krystaliczności. Te przypuszczenia znajdują potwierdzenia w badaniach French (1984), Jane & Chen (1992) i Jane i wsp., (1992).

W alkalicznych roztworach NaOH i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , po dysocjacji tych cząsteczek ujemny ładunek ( $\text{OH}^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ ) pozostawał na łańcuchach skrobiowych. Wzajemne odpychanie ujemnie naładowanych łańcuchów skrobiowych, prowadziło do pęcznienia granul, co powodowało napięcie pomiędzy krystalicznymi obszarami w cząsteczce skrobi i jej zniekształcenie (French, 1984). Dalsze pęcznienie prowadziło do rozwijania lub dysocjacji podwójnych helis łańcuchów skrobiowych i zanikanie obszarów o cechach krystalicznych. Doprowadziło to do zniszczenia obszarów krystalicznych i „splątania” łańcuchów amylozy z amylopektyną. Po neutralizacji, czynnika alkalicznego, łańcuchy skrobiowe w etanolu, tworzyły pojedynczą helisę, typu V (Jane & Chen, 1992; Jane i wsp., 1992).

Botaniczne pochodzenie skrobi, okazało się czynnikiem determinującym wartości powierzchni właściwej ( $S_{\text{BET}}$ ). Wraz ze wzrostem stopnia inhibicji malała powierzchnia właściwa dla inhibitowanych skrobi kukurydzianych, natomiast dla skrobi tapiokowej wzrost porowatości korespondował ze wzrostem stopnia inhibicji.

Izotermy desorpcji pary wodnej dla ekstrudatów z kaszki ryżowej są typu II, wg IUPAC [O1] i wykazują zbliżony przebieg, lecz zróżnicowane pochłanianie pary wodnej. Odmiennie, niż w poprzednich omawianych badaniach, powierzchnię właściwą ( $S_{\text{BET}}$ ) wyliczano z izotermy desorpcji a nie adsorpcji, jak to jest ogólnie przyjęte. Wielu badaczy wskazuje na możliwość popełnianie błędów przy wyznaczaniu powierzchni właściwej z izoterm adsorpcji, gdyż często pory, a więc potencjalne centra adsorpcji, mogą zawierać pozostałości adsorbentu. Wyliczanie powierzchni właściwej z izoterm desorpcji zapobiega powstawaniu takich błędów. Nie odnotowano istotnych statystycznie różnic w wartościach powierzchni właściwej dla ekstrudatów, otrzymanych przy różnym poziomie wilgotności, w porównaniu do surowca. Otrzymane wartości są jednak prawie 1000-krotnie większe niż wyznaczone na drodze sorpcji azotu. Za prawdopodobną przyczynę podaje się odmienną polarność adsorbentu ( $\text{N}_2$ ) a przy sorpcji pary wodnej zwraca się uwagę na możliwość pęcznienia biopolimerów, odsłanianie niedostępnych centrów adsorpcji oraz rozluźnienie struktur.

Analiza średniej średnicy porów oraz ich rozkładu, wskazuje na wpływ poziomu wilgotności podczas modyfikacji na rozkład porów i porowatość ekstrudatów. Podczas ekstruzji powstaje mało form o charakterze porów z zakresu 2-10 nm, a wzrost wilgotności skutkuje dalszym obniżeniem ilości takich porów.

Charakterystykę porowatości materiału skrobiowego poddanego modyfikacji fizykochemicznej na drodze ekstruzji, badałam także dla skrobi ziemniaczanej, z różnym udziałem i rodzajem frakcji tłuszczowej [O4]. Założone warunki ekstruzji oraz skład jakościowy surowca poddanego procesowi, nie spowodowały dużego zróżnicowania powierzchni właściwej. Modyfikacja składu mieszanki poddawanej ekstruzji, przez dodatek 3 % lub 6% oleju rzepakowego lub 6% oleju lnianego nie spowodowały statystycznie istotnego zróżnicowania ( $\alpha = 0.05$ ). Natomiast okazało się, że modyfikacja skrobi ziemniaczanej z olejem rzepakowym i glicerolem (R6G), na drodze ekstruzji wobec  $\text{K}_2\text{CO}_3$  - wpłynęła znacząco na rozwinięcie powierzchni właściwej. Ekstrudaty skrobi ziemniaczanej z olejem rzepakowym i glicerolem, otrzymane przy wolniejszych obrotach ślimaka (80 rpm), cechowały się słabszym

rozwinęciem powierzchni właściwej ( $S_{\text{BET}}=284\text{m}^2/\text{g}$ ), niż przy wyższych obrotach (100 rpm),  $S_{\text{BET}}=347\text{m}^2/\text{g}$ .

#### *Porozymetria rtęciowa*

Nawiązana współpraca z Agrofizyką, Polskiej Akademii Nauki, w Lublinie wzbogaciła mój warsztat analityczny o nowe techniki analizy struktury metodą porozymetrii rtęciowej oraz pomiaru gęstości materiału przy użyciu piknometrii helu.

Porozymetria rtęciowa umożliwia wyznaczenie struktur o cechach porowatości międzyziarnowej (porowatość względna) i wewnątrz ciała stałego (porowatość bezwzględna). Wspomniane techniki wykorzystałam do analizy mikrostruktury modyfikowanych skrobi [O1, O3]. Porozymetria rtęciowa jest techniką opartą na pomiarze objętości, wtłaczanej pod ciśnieniem rtęci. Pozwala to na pomiar nieregularności materiału z zakresu makroporów i mezoporów, ich rozkładu a także wyznaczenie porowatości bezwzględnej i względnej. Oznaczona, przy użyciu porozymetrii rtęciowej, struktura skrobi modyfikowanych Resistamyl i Merigel, pozwala zakwalifikować omawiany materiał jako mezoporowaty, wg IUPAC [O3]. Największe objętości porów, wg ich promieni, występują w zakresie od 1 to 11 nm, dla skrobi typu Merigel. Dużą jednorodność materiału wykazano dla skrobi typu Merigel o średnim stopniu usieciowania (MM), której maksimum objętości porów zostało osiągnięte przy porach o promieniach 8-9 nm. Modyfikacja chemiczna w połączenia ze wstępnym preżelowaniem, dla skrobi MM, wpłynęła na wzrost jednorodności występujących porów i wzrost porowatości w odniesieniu do skrobi natywnej (WCS). Natomiast, wysoki stopień sieciowania skrobi Merigel (MH), spowodował powstanie struktury o dużej jej niejednorodności pod względem promieni porów. Skrobia Merigel (MH), charakteryzuje się znacznym wzrostem objętości porów – przy ich promieniach ok. 16 nm i 40 nm.

Modyfikacja skrobi tylko na drodze chemicznej (skrobie typu Resistamyl), kształtuje w omawianym materiale zdecydowanie bardziej jednorodne obszary. W skrobiach tych obserwowane są maksymalne objętości porów wg ich promieni ok. 1nm, co stanowi granice oznaczalności w porozymetrii rtęciowej. Analiza objętości porów wg ich promieni, pozwala stwierdzić, że cechy najwyższej jednorodności wykazuje skrobia Resistamyl o niskim stopniu sieciowania (RL). Zbliżone wartości (max objętości porów wg ich promieni) wykazuje skrobia Resistamyl o wysokim stopniu sieciowania (RH). Analizując te dwa skrajne przypadki przypuszczać można, że

przy niskim sieciowaniu skrobi (RL), prawdopodobna jest słabsza ingerencja czynnika sieciujacego w uporządkowaną strukturę skrobi, natomiast przy wysokim sieciowaniu (RH), następuje silne porządkowanie, na skutek powstawania wiązań poprzecznych między łańcuchami skrobiowymi [O3].

Wyznaczona przy użyciu porozymetrii rtęciowej porowatość skrobi wskazuje, że wstępne preżelowanie skrobi Merigel, powoduje wyższą porowatość niż skrobi modyfikowanej jedynie chemicznie Resistamyl. Zaobserwowano także, że dla skrobi typu Merigel, w miarę wzrostu jej sieciowania wzrasta porowatość (niskie ML < średnia MM < wysokie MH), co tłumaczyć można silniejszym działaniem czynnika sieciujacego na łańcuchy skrobiowe. Można też przypuszczać, że preżelowanie ułatwia penetrację czynnika sieciujacego, a proces jest mniej przypadkowy.

#### *Piknometria helu*

Kolejną metodą, którą wykorzystałam do analizy porowatości materiału na skutek złożonej fizykochemicznej modyfikacji jest piknometria helu. Wyznaczyłam gęstość właściwą materiału w oparciu o wprowadzoną masę próbki oraz objętość helu [O3]. Gęstość właściwa modyfikowanych skrobi mieści się w przedziale od 1,447 do 1,494 g/cm<sup>3</sup>, a dla kukurydzianej 1,493 g/cm<sup>3</sup>. Wykazałam, że na skutek trój etapowej modyfikacji fizykochemicznej, gęstość właściwa, większości skrobi modyfikowanych uległa obniżeniu w porównaniu do natywnego surowca. Nieznaczny wzrost omawianej wielkości odnotowałam dla skrobi typu Merigel o niskim stopniu sieciowania (ML) oraz dla skrobi typu Resistamyl o wysokim stopniu sieciowania (RH). Przypuszczam, że powstające poprzeczne wiązania, podczas sieciowania, wpływają na wzrost gęstości modyfikowanych skrobi.

#### SAXS

We współpracy z Zakładem Krystalografii, Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie wykonałam pomiary wielkości rozpraszania SAXS, skrobi inhibitowanej [O5]. W tej metodzie, wielkość rozpraszania, pod małymi kątami, zależy od niejednorodności różniących się od otoczenia wielkością gęstości elektronowej. Niejednorodność materiału, czyli różnice w gęstości elektronowej oraz ich ilości, powoduje zmiany w natężeniu rozpraszania.

Zaobserwowałam duże różnice w wielkości rozpraszania, które uzależnione są od botanicznego pochodzenia skrobi oraz od stopnia jej inhibicji. Dla modyfikowanych

skrobi kukurydzianych otrzymałam wyższy poziom rozpraszania niż tapiokowych, co może świadczyć o większej ilości niejednorodności w rozkładzie gęstości elektronowej. Stwierdziłam, znaczne zmniejszenie różnic w rozkładzie gęstości elektronowej dla skrobi tapiokowej co korelowało ze spadkiem stopnia inhibicji (niska TL < średnia TM < wysoka TH). Odwrotną zależność odnotowano dla inhibitowanych skrobi kukurydzianych, w miarę wzrostu stopnia inhibicji malały różnice w rozkładzie gęstości elektronowej (niska CL > średnia CM > wysoka CH).

Krzywe Poroda przedstawiają rozpraszanie małokątowe, w skali  $\log I$  od  $\log q$ . Analizując ich przebieg stwierdziłam, że jest on typowy dla obiektów z rozmytą granicą faz. Świadczy to, że zmiany gęstości elektronowej pomiędzy rozpraszającą niejednorodnością a otoczeniem nie są gwałtowne a przebiegają stopniowo. Wyznaczony wykładnik ( $\alpha_{\text{saxs}}$ ) z wektora rozpraszania  $q$ , jest miarą grubości warstwy pośredniej, czyli obszaru na granicy rozpraszającej niejednorodności a otoczeniem. Występowanie warstw pośrednich, to prawdopodobnie obszar w zewnętrznej części granuli skrobi, powstały podczas "hartowania" przy niskiej dostępności wody, znacznie bardziej oporny na pęknięcie, odpowiadający za zachowanie granularnej budowy modyfikantu skrobiowego. Wspomniałam już wcześniej, że występują dość znaczne różnice pomiędzy pochodzeniem botanicznym skrobi i stopniem przeprowadzonej inhibicji. Warstwa pośrednia natywnej skrobi tapiokowej (TNS) jest stosunkowo gruba, natomiast przy niskiej inhibicji, TL, jest wyraźnie cieńsza. Można przypuszczać, że jest to „nowa” niejednorodność powstała, na skutek prowadzonej modyfikacji. Dla próbek skrobi tapiokowej, wzrost drastyczności warunków prowadzonej inhibicji, przyczynia się do wyraźnego pogrubienia warstwy pośredniej (wzrost wartości wykładnika  $\alpha_{\text{saxs}}$ ). Wzrost drastyczności warunków inhibicji, wpływał bardzo wyraźnie na zmniejszenie grubości warstwy pośredniej, dla skrobi kukurydzianej CL>CM>CH.

#### *Zdolność kompleksowania jodu*

Znaną i powszechnie stosowaną metodą ilościowego i jakościowego oznaczania skrobi jest jej zdolność do kompleksowania jodu. Metodę tę wykorzystałam do oceny zmian w strukturze skrobi w zależności od stopnia inhibicji i pochodzenia skrobi [O5]. Charakterystyczną długością fali, przy której amyloza wykazuje maksymalną wartość absorbancji, przy kompleksowaniu z jodem, jest  $\lambda=620\text{nm}$ , natomiast dla amylopektyny  $\lambda=510\text{ nm}$ . Obserwowałam zmiany absorbancji kompleksów jodowo-skrobiowych przy charakterystycznych długościach fali. Zdolność kompleksowania jodu dla

inhibitowanych skrobi zdecydowanie obniżyła się w odniesieniu do skrobi natywnych. Ilość skompleksowanego jodu dla kukurydzianych skrobi inhibitowanych obniżyła się 30-krotnie przy charakterystycznej długości fali „dla amylozy” i 3-krotnie „dla amylopektyny”. Stwierdziłam także, że łagodniejsze warunki inhibicji wpływały na silniejsze kompleksowanie jodu (niska CL > średnia CM > wysoka CH).

Dla natywnej i inhibitowanych skrobi tapiokowych zaobserwowałam znacznie mniejsze różnice w absorbancji. Dla skrobi inhibitowanych odnotowałam ok. 30% spadek absorbancji, przy charakterystycznej długości fali dla amylozy podczas gdy, przy  $\lambda=510\text{nm}$ , zaledwie 20% w odniesieniu do skrobi natywnej. Stopień inhibicji nie różnicował znacząco zdolności kompleksowania jodu, przy charakterystycznych długościach fali dla modyfikowanych skrobi tapiokowych. Warunki prowadzonej modyfikacji (wysoka temperatura, dodatek  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w środowisku) prawdopodobnie przyczyniły się do opisanego już wcześniej wzajemnego porządkowania się amylozy i amylopektyny określanego jako „splątanie” (French, 1984; Jane & Chen, 1992; Jane i wsp., 1992). Zmiany w ilości powstających kompleksów inkluzyjnych z jodem mogą być konsekwencją rozfałdowania się helisy biopolimerów skrobiowych podczas ogrzewania i ponownego ochłodzenia.

#### *Właściwości funkcjonalne*

##### *Krzywe lepkości*

Pomiar lepkości kleików skrobi modyfikowanych, prowadziłam w funkcji temperatury i czasu [O2]. Otrzymane krzywe zmian lepkości dla skrobi typu Merigel, wskazują na spadek wartości lepkości, wraz ze wzrostem temperatury, do osiągnięcia minimalnej lepkości (10-90 mPa·s) i następnie wzrost lepkości podczas ochładzania. Lepkość analizowanych kleików skrobi typu Merigel, maleje wraz ze wzrostem stopnia sieciowania (niskie ML<średnie MM<wysokie MH). Hoover & Sosulski (1985), Kurakake i wsp. (2009) i Prochaska i wsp. (2009), wykazali, że niezależnie od pochodzenia botanicznego, kleiki skrobi o wyższym stopniu usieciowania charakteryzują się niższą lepkością, niż skrobie słabiej usieciowane. González & Pérez, (2002), tłumaczą to zwiększoną absorpcją wody, intensywniejszym pęcznieniem granul i wzrostem rozpuszczalności. Autorzy wskazują też, że wprowadzanie grup acetylowych podczas sieciowania osłabia siły asocjacji w obszarach amorficznych oraz międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, stabilizujące strukturę. Prawdopodobną



przyczyną wzrostu lepkości, może być łączenie łańcuchów amylozowych, wzrost ich masy molekularnej, co prowadzi do przyspieszonej retrogradacji.

Odmienne krzywe lepkości w gradiencie temperatury i czasu, wykazują skrobie typu Resistamyl, modyfikowane jedynie chemicznie. Ich początkowa i poniżej zakresu temperatury kleikowania lepkość jest bliska zeru. Wartość lepkości zwiększa się w zależności od stopnia usieciowania, aż do osiągnięcia wartości maksymalnej. Zróżnicowany zakres temperatury kleikowania i maksymalna lepkość kleików zależą od stopnia usieciowania skrobi, im niższe sieciowanie tym większa lepkość kleików oraz zakres temperatury kleikowania i wygrzewania (niskie RL<średnie RM<wysokie RH). Wpływ usieciowania skrobi na zmiany lepkości kleików można tłumaczyć jako działanie dwu przeciwstawnych mechanizmów. Sieciowanie zapobiega utracie amylozy uwalniającej się z granulek i stabilizuje nowopowstałą strukturę, co wpływa na wzrost lepkości kleiku. Z drugiej strony osłabienie penetracji cząsteczek wody do nowopowstałej struktury, spowalnia pęcznienie granulek i wpływa na obniżenie lepkości. Wzrost liczby wiązań sieciujących, może powodować opór dyfuzyjny w przenikaniu wody (Hirsch & Kokini, 2002).

Zmiany lepkości w gradiencie temperatury i czasu, analizowałam również dla skrobi tapiokowej i kukurydzianej, o różnym stopniu inhibicji [O5]. Skrobie kukurydziane, otrzymane przy różnym stopniu inhibicji, cechowały się niższymi wartościami lepkości szczytowej niż otrzymane w tych samych warunkach inhibitowane skrobie tapiokowe. Najniższy stopień inhibicji próbek skrobi tapiokowej (TL) i kukurydzianej (CL), wpłynął na uzyskanie najwyższych wartości lepkości szczytowej. W temperaturze 80°C próbka TL, w osiągnęła lepkość szczytową 627 mPa·s, podczas gdy kukurydziana (CL), w 75°C, 395 mPa·s. Skrobie natywne (TNS, CNS) i skrobie o średnim stopniu inhibicji (TM, CM) osiągnęły zbliżone wartości lepkości szczytowej. Dla wspomnianych skrobi kukurydzianych lepkość szczytowa wynosiła ~350 mPa·s a dla tapiokowych ~590 mPa·s. Skrobie modyfikowane lepkość szczytową osiągnęły przy niższej temperaturze (TM-80°C, CM-75°C) niż skrobie natywne (90°C). Najniższymi wartościami lepkości szczytowej cechowały się skrobie wysoko inhibitowane (TH, CH). Właściwości reologiczne skrobi inhibitowanych przyrównywane są często do właściwości skrobi chemicznie sieciowanych, co umożliwia podobną ich aplikację (Xian-Zhong, & Hutton, 2012).

Po osiągnięciu lepkości szczytowej, obserwowany jest nagły spadek lepkości kleików skrobi inhibitowanych. Gwałtowny spadek lepkości, może być spowodowany zbyt

wysokim stężeniem  $\text{CO}_3^{2-}$ , które współdziałają w zrywaniu wiązań wodorowych, w strukturze skrobi (Jackson i wsp., 1988; Lai i wsp., 2004). Jony  $\text{CO}_3^{2-}$ , wiążą się ze ściśle określonymi miejscami łańcucha skrobiowego, co powoduje powstawanie tzw. strefy hydratacji, co powoduje wzrost lepkości kleików (Medcalf & Gelles, 1966; Mistry & Eckhoff, 1992). Podczas chłodzenia kleików obserwowany jest ponowny wzrost lepkości, tłumaczone jest to jako odbudowywanie, porządkowanie się „układu”. Przy skrobiach inhibitowanych w obecności  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  czy  $\text{NaOH}$ , znaczący wzrost lepkości, wyjaśniany jest elektrostatycznym efektem, interakcjami między jonami  $\text{Na}^+$  a grupami hydroksylowymi skrobi (Sasaki, Yasui, & Matsuki, 2000; Öosten, 1979).

### *Retrogradacja*

Trwałość skrobiowych produktów spożywczych i ich tekstura uzależnione są od podatności surowca skrobiowego na retrogradację. Analizowałam podatność kleików skrobi modyfikowanych fizykochemicznie, na retrogradację w temperaturze otoczenia ( $+20^\circ\text{C}$ ) i warunkach chłodniczych ( $+4^\circ\text{C}$ ), co modelowało warunki potencjalnego przechowywania produktów spożywczych z ich dodatkiem **[O2, O5]**. Wzrost przejrzystości kleików (wzrost T%) świadczy o zachodzącej w kleikach retrogradacji.

Kleiki skrobi typu Resistamyl, wykazują się dużą stabilnością podczas długotrwałego przechowywania niezależnie od temperatury, nawet po 21 dniach przechowywania, co świadczy o dużej ich stabilności **[O2]**. Dużo bardziej podatne na retrogradację okazały się kleiki przygotowane ze skrobi Merigel, już po siódmym dniu badań, zaobserwowałam wzrost przejrzystości, co można tłumaczyć dużą intensywnością zachodzącego procesu. Nie odnotowano w tym przypadku znaczącego wpływu modyfikacji chemicznej (stopnia sieciowania) na właściwości kleików. Wielu autorów jednak wskazuje na kluczową rolę sieciowania i podstawienia w opóźnianiu retrogradacji podczas przechowywania kleików skrobiowych (Kaur, Singh, & Singh, 2004). Kluczową rolę w tym procesie odgrywają grupy acetylowe, wprowadzone w strukturę skrobi, uniemożliwiające równoległe orientowanie się łańcuchów skrobiowych inicjujących retrogradację, a także przyczyniające się do opóźnienia krystalizacji amylopektyny i zatrzymywania wody w cząsteczkach skrobi.

Kleiki skrobi inhibitowanych **[O5]**, w  $+4^\circ$ , charakteryzowały się wyższą przezroczystością niż te same próbki przetrzymywane w  $+20^\circ\text{C}$ . Już po 7 dniach, niezależnie od temperatury i rodzaju kleiku skrobiowego, zaobserwowano wzrost ich przejrzystości, co można przypisać wysokiej intensywności retrogradacji. Wykazałam

znacznie większe tempo i intensywność retrogradacji dla próbek skrobi natywnych (CNS, TNS) już po 7 dniach obserwacji. Niezależnie od stopnia inhibicji kleiki wykazywały zbliżoną podatność na retrogradację. Alkalizujące środowisko ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), podczas inhibicji skrobi, może wpływać na wolniejsze tempo retrogradacji kleików co tłumaczone jest malejącą tendencją do powstawania mostków wodorowych (Radley, 1968).

#### *Zjawisko synerезy*

Badałam także podatność kleików skrobi modyfikowanych fizykochemicznie (Merigel) i chemicznie (Resistamyl) [O2] oraz modyfikowanych hydrotermicznie [O5] na synerезę. Kleiki modyfikowanych skrobi, przechowywałam w  $+4^\circ\text{C}$  i  $-22^\circ\text{C}$ .

Skrobie modyfikowane typu Merigel, przechowywane w  $+4^\circ\text{C}$ , charakteryzowały się prawie trzykrotnie większą ilością wydzielonej wody niż te z grupy Resistamyl. Stopień synerезy, po przechowywaniu w  $-22^\circ\text{C}$ , modyfikowanych skrobi Resistamyl i Merigel był niewielki. Nie odnotowano znaczącego wpływu stopnia sieciowania skrobi na ich podatność na synerезę. Wg Singh, Kaur, & McCarthy (2007) to wprowadzenie podczas modyfikacji chemicznej grup acetylowych, osłabia synerезę, poprzez silniejsze zatrzymywanie wody w cząsteczkach skrobi.

Skrobia kukurydziana o wysokim stopniu inhibicji (CH) oraz skrobia tapiokowa o średnim stopniu inhibicji (TM), w  $-22^\circ\text{C}$ , wykazały ok. 10-13% synerезę, która podczas dalszego przechowywania znacząco malała [O5]. Skrobie natywne wykazywały synerезę w granicach od 3% (TNS) do 8% (CNS), która w miarę wydłużania czasu przechowywania wzrastała.

#### *Wodochłonność (WAI), rozpuszczalność (WSI), zdolność wiązania tłuszczu (FAI)*

Analizowałam właściwości funkcjonalne skrobi modyfikowanych fizykochemicznie, takie jak wodochłonność, rozpuszczalność, zdolność wiązania tłuszczu czy zdolność tworzenia i stabilizacji emulsji [O2, O5].

Stwierdziłam wyraźną zależność pomiędzy zdolnością wiązania wody (WAI) a sposobem modyfikacji skrobi dla skrobi typu Merigel i Resistamyl [O2]. Skrobie Merigel wykazują ponad pięciokrotnie większą absorpcję wody niż skrobie Resistamyl, otrzymane na drodze modyfikacji chemicznej. Skrobie typu Resistamyl wykazują nieznaczny wzrost indexu WAI w odniesieniu do skrobi natywnej.

Interesujące wyniki badań dotyczą zdolności wiązania tłuszczu (FAI), przez skrobie typu Merigel i Resitamyl [O2]. Skrobie typu Resistamyl wykazują nieznaczny wzrost indexu FAI w odniesieniu do skrobi natywnej. Dla próbek Merigel wykazano wzrost FAI, w miarę wzrostu stopnia usieciowania skrobi (niskie ML < średnie MM < wysokie MH), natomiast silniejsze sieciowanie skrobi typu Resistamyl wpływa na zmniejszenie wiązania tłuszczu (wysokie RH < średnie RM < niskie RL). Thiebaud i wsp. (1997) i Zhang i wsp. (1997) za przyczynę wzrostu hydrofobowości na skutek modyfikacji chemicznej podają, wydłużenie łańcuchów węglowych i wzrost stopnia podstawienia.

Analiza indexu WSI i WAI, dla skrobi o różnym stopniu inhibicji [O5], wykazuje ok. 15% wzrost indexu WSI dla skrobi tapiokowej i kukurydzianej w odniesieniu do natywnego surowca. Wzrost rozpuszczalności można tłumaczyć, uszkodzeniem zewnętrznej warstwy granuli, podczas inhibicji, co umożliwia wmywanie skleikowanej skrobi z wnętrza granuli. Prawdopodobnym jest także, że zewnętrzna warstwa granuli tworzy barierę dla wody, uniemożliwiającą intensywniejszą penetrację cząsteczkom wody do jej wnętrza.

Odnotowałam nieznaczny wzrost wodochłonności (WAI) i absorpcji tłuszczu (FAI) dla skrobi kukurydzianych, otrzymanych przy różnym poziomie inhibicji [O5], w odniesieniu do próbki kontrolnej (CNS). Wykazałam także, że skrobia kukurydziana o średnim stopniu inhibicji (CM) cechowała się najintensywniejszą tendencją do tworzenia emulsji. Inhibitowane skrobie tapiokowe w nieco mniejszym stopniu wykazują zdolność emulgowania (AE) i stabilność (EAc) emulsji. Odnotowałam także 2-krotny wzrost zdolności emulgowania skrobi tapiokowej otrzymanej przy łagodnych warunkach (TL) w odniesieniu do kontroli (TNS).

Analiza indeksów WAI i WSI skrobi ziemniaczanej, ekstrudowanej z różnymi frakcjami tłuszczowymi i dodatkiem katalizatora [O4], wskazuje na duże zróżnicowanie omawianych wielkości. Najwyższą rozpuszczalnością cechował się ekstrudat skrobi bez dodatku oleju, otrzymany przy wolniejszych obrotach ślimaka (80 rpm). Niezależnie od rodzaju dodawanych frakcji tłuszczowych, obserwowano spadek rozpuszczalności. Nie wykazano istotnych różnic ( $\alpha = 0.05$ ) ekstrudowanych mieszanek w zależności od obrotów ślimaka (80 rpm i 100 rpm). Najniższą rozpuszczalnością wśród analizowanych próbek okazały się ekstrudaty z 6% dodatkiem oleju rzepakowego i 10% glicerolu (R6G). Obniżenie rozpuszczalności produktów, podczas ekstruzji mieszanek zbożowych z dodatkiem tłuszczów opisali także Dextrumaux, Bouvier, & Burri, (1999);

Galloway, Biliaderis, & Stanley, (1989); Pan, Kong, & Chen (1992) i Singh i wsp. (1998).

Przy analizie wodochłonności [O4], rodzaj dodatku oleju okazał się czynnikiem różnicującym wartości indeksu WAI. Największy spadek wodochłonności odnotowano dla ekstrudatów z dodatkiem oleju rzepakowego, na poziomie 3% i 6%. Wartości indeksu WAI, dla wspomnianych próbek były znacznie niższe niż dla ich prób kontrolnych, ekstrudatów skrobi ziemniaczanej. Najwyższą wartość indeksu WAI odnotowano dla próbek z 6% dodatkiem oleju rzepakowego i 10% glicerolu (R6G).

Prawdopodobnym jest, że obecność frakcji tłuszczowych, może powodować zmniejszenie degradacji skrobi oraz stopnia jej zżelowania, co przyczynia się do zmniejszenia absorpcji wody. Natomiast podwyższenie temperatury ekstruzji może wpływać na wzrost WAI lub jego obniżenie wraz ze wzrostem prędkości ślimaka (Yağcı, & Göğüş, 2008). Zakres temperatur 180-200°C podczas ekstruzji, jest optymalny do osiągnięcia wysokich indeksów WAI, a przekroczenie tego zakresu temperatur, powoduje zmniejszanie się wodochłonności produktu, prawdopodobnie z uwagi na zwiększoną dekstrynizację skrobi (Mercier & Meillet, 1975).

## WNIOSKI

1. Podatność skrobi na modyfikacje, zależy od jej pochodzenia botanicznego.
2. Prowadzenie modyfikacji przez łączenie metod fizycznych z chemicznymi oraz dobór drastycznych lub łagodnych parametrów modyfikacji, prowadzi do otrzymania produktów o odmiennych właściwościach.
3. Nie istnieje jedna metoda mogąca w pełni opisać zmiany strukturalne skrobi, na skutek modyfikacji fizykochemicznych.
4. Stopień usieciowania ma istotniejszy wpływ na kształtowanie się nowopowstałej struktury niż obróbka hydrotermiczna skrobi. Skrobie poddane preżelowaniu typu Merigel, wraz ze wzrostem stopnia sieciowania, charakteryzują się spadkiem powierzchni właściwej ( $S_{BET}N_2$ ), całkowitej objętości porów ( $V_t$ ) oraz wielkości wyznaczanych z równania BJH ( $V_{BJH}$ ,  $S_{BJH}$  i  $D_{BJH}$ ).
5. Wzrost porowatości koresponduje ze wzrostem sieciowania. Wzrost stopnia sieciowania niskie ML < średnie MM < wysokie MH, wpływa na wzrost objętości porów i ich średnich średnic, wyznaczanych metodą porozymetrii rtęciowej. Skrobie modyfikowane chemicznie, z pominięciem obróbki hydrotermicznej, typu Resistamyl cechują się odmiennymi zależnościami wyznaczanych parametrów porowatości.

6. Obróbka hydrotemiczna (preżelowanie) silnie różnicowała właściwości funkcjonalne i fizykochemiczne skrobi Merigel.
7. Wykazałam, że preżelowanie skrobi Merigel, ze średnim stopniem sieciowania, wpływa na wzrost indexu WAI, AE, wartości  $S_{BET}$  oraz podatności na synerzę, podczas gdy dla skrobi typu Resistamyl, obserwuje się spadek omawianych wielkości.
8. Dla próbek skrobi typu Merigel wykazano wzrost indexu FAI, w miarę wzrostu stopnia sieciowania (niskie ML < średnie MM < wysokie MH), natomiast silniejsze sieciowanie skrobi typu Resistamyl wpływa na zmniejszenie wiązania tłuszczu (wysokie RH < średnie RM < niskie RL).
9. Modyfikacja fizyczna, na drodze inhibicji, znacząco różnicowała właściwości fizykochemiczne skrobi. Silniejszy stopień inhibicji powodował zmniejszenie lepkości żeli skrobiowych. Odnotowano wzrost rozpuszczalności, wodochłonności i absorpcji tłuszczu próbek skrobi kukurydzianych i tapiokowych wraz z silniejszą inhibicją.
10. Analiza zmian strukturalnych z wykorzystaniem niskotemperaturowej adsorpcji azotu i sorpcji pary wodnej wykazała, że wraz ze spadkiem stopnia inhibicji – zmniejszyła się porowatość materiału.
11. Rozkład gęstości elektronowej i różnice w rozpraszaniu, w metodzie SAXS, wskazują na zmiany w obszarach amorficznych i krystalicznych. Inhibicja skrobi kukurydzianej przyczyniała się do powstawania większej ilości obszarów krystalicznych niż w przypadku skrobi z tapioki.
12. Zwiększona liczba obszarów krystalicznych spowodowała osłabienie kompleksowania jodu przez inhibitowane skrobie kukurydziane, z tendencją spadkową w miarę wzrostu stopnia inhibicji (CL>CM>CH).
13. Próbki ekstrudatów ryżowych, otrzymywane przy 10% wilgotności, wykazywały największe rozwinięcie powierzchni właściwej ( $S_{BET}N_2$ ).
14. Analiza rozkładu porów wykazała ( $N_2$ ), że w miarę wzrostu wilgotności podczas ekstruzji, malała porowatość z zakresu od 10-20 nm i 20-40 nm, w odniesieniu do surowca.

## Literatura

1. Acquarone, V. M., & Rao, M. A. (2003). Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. *Carbohydrate Polymers*, 51, 451-458.
2. Alcazar-Alay, S. C., & Meireles, M. A. A. (2015). Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology, Campinas*, 35(2), 215–236.
3. Anderson, R. A., Conway, H. F., Pfeifer, V. F., & Griffin, L. E. J. (1969). Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. *Cereal Science Today*, 14, 4.

4. Babin, P., Della Valle, G., Dendievel, R., Lourdin, D., & Salvo, L. (2007). X-ray tomography study of the cellular structure of extruded starches and its relations with expansion phenomenon and foam mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 68, 329-340.
5. Bartell, L. S., & Ruch, R. J. (1959). The wetting of incomplete monomolecular layers. *Journal Physical Chemistry*, 63(7), 1045-1049.
6. Bhattacharya, M. & Hanna, M.A. (1987). Kinetics of starch gelatinization during extrusion cooking. *Journal of Food Science*, 52, 3, 764-766.
7. Brunauer, S., Emmett, P.H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of The American Chemical Society*, 60, 309-321.
8. Chanvrier, H., Jakubczyk, E., Gondek, E., & Gumy, J.-C. (2014). Insights into the texture of extruded cereals: structure and acoustic properties. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 24, 61-68.
9. Chaunier, L., Della Valle, G., Lourdin, D. (2007). Relationships between texture, mechanical properties and structure of cornflakes. *Food Research International*, 40, 493-503.
10. Chen, J., & Jane, J. (1994). Properties of granular cold-water-soluble starches prepared by alcoholic-alkaline treatments. *Carbohydrates*, 71, 6.
11. Chibowski, E. (1992). Solid surface free energy components determination by the thin-layer wicking technique. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6(9), 1069-1090
12. Cichoń, R., Kozikowski, W., Kłobukowski, J., Wądołowska, L., & Fornal, Ł. (1993). Wpływ warunków ekstruzji na wartości odżywcze białka mieszanin mąki kukurydzianej z mąką gryczaną i białkami mleka. *Acta Academiae Agriculturae ac Technicae Olstenensis. Agricultura*, 25, 151-162.
13. Ciembroniewicz A., Klinik J., Korta A., Nodzeński A., & Rewilak K. (1977). Absolutne izotermy adsorpcji par argonu, benzenu, n-heksanu, cykoheksanu, czterochlorki węgla i chloroformu na sadzy i drobnodziarnistej krzemionce. *Zeszyty Naukowe AGH w Krakowie*, 571 (85), 9-19.
14. Cousidine, D. M. (1982). *Foods and food production encyclopedia*. NY: John Wiley Inc.
15. Czerwińska, D. (2011). Skrobie modyfikowane - charakterystyka, zastosowanie w przetworach zbożowych. *Przegląd Zbożowo-Młynarski*, 55, 12.
16. Davies, L. (1995). Starch-composition. Modifications. Applications and nutritional value in foodstuffs. *Food Technology Europe*, 6/7, 44-52.
17. Dextrumaux, A., Bouvier, J. M., & Burri, J. (1999). Effect of free fatty acids addition on corn grits extrusion cooking. *Cereal Chemistry*, 76, 699-704.
18. El-Tahlawy, K., Venditti, R. A., & Pawlak, J. J. (2007). Aspects of the preparation of starch microcellular foam particles crosslinked with glutaraldehyde using a solvent exchange technique. *Carbohydrate Polymers*, 67, 319-331.
19. Fornal, Ł. (1998). Ekstruzja produktów skrobiowych – nowe wyroby. *Pasze Przemowy*, 3, 7-14.
20. Fortuna, T., Gałkowska, D., & Juszcak, L. (2004). Comparison of rheological properties of some preparations of modified starch. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 3(1), 21-32.
21. Fortuna T., & Juszcak L. (1998). Retrogradacja skrobi rozsegregowanej pod względem wielkości ziaren. *Zeszyty Naukowe AR w Krakowie, Technologia Żywności*, 342, 10, 31-39.
22. French, D. (1984). Organization of starch granules in Starch: ISIONS Chemistry and Technology, 2nd ed. R. L. Whistler, J. N. BeMiller, and E. F. Paschall, eds. Academic Press: New York.
23. Galloway G.I., Biliaderis C.G., & Stanley D.W. (1989). Properties and structure of amylose-glycerol monostearate complexes formed in solution or on extrusion of wheat-flour. *Journal of Food Science*, 54, 950-957.
24. Gautam, A., & Choudhury, G.S. (1999). Screw configuration effects on starch of rice flour breakdown during twin-screw extrusion of rice flour. *Journal of Food Processing and Preservation*, 23, 355-375.
25. Gluck-Hirsch, J. B., & Kokini, J. L. (1997). Determination of the molecular weight between crosslinks of waxy maize starches using the theory of rubber elasticity. *Journal of Rheology*, 41, 129.
26. González, Z., & Pérez, E. (2002). Effect of acetylation on some properties of rice starch. *Starch/Stärke*, 54, 148-154.
27. Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). Adsorption, surface area and porosity. New York: Acad. Press.
28. Gunaratne, A., & Corke, H. (2007). Functional properties of hydroxypropylated, cross-linked, and hydroxypropylated cross-linked tuber and root starches. *Cereal Chemistry*, 84(1), 30-37.

29. Guy, R. (2001). Raw materials for extrusion cooking. Technologies and applications. England: Woodhead Publishing.
30. Hajnos, M., & Świeboda, R. (2004). Porowatość i zwilżalność organicznych ciał stałych. Metody Badań Substancji Humusowych Ekosystemów Wodnych i Lądowych. Akademia Rolnicza w Szczecinie, 57-72.
31. Hirsch, J. B., & Kokini, J. L. (2002). Understanding the mechanism of cross linking agents (POCl<sub>3</sub>, STMP, and EPI) through swelling behavior and pasting properties of cross-linked waxy maize starches. *Cereal Chemistry*, 79, 102-107.
32. Hoover, R., & Sosulski, F. (1985). A comparative study of the effect of acetylation on starches of phaseolus vulgaris Biotypes. *Starch/Stärke*, 37, 397-404.
33. Huber, K. C., & BeMiller, J. N. (2001). Channels of maize and sorghum starch granules. *Carbohydrate Polymers*, 41, 269-276.
34. Iglesias, H. A., & Chirife, J. (1982). Handbook of food isotherms: Water sorption parameters for food and food components. New York: Academic Press.
35. Inagaki T., & Seib P.A., (1992). Firming of bread crumb with cross-linked waxy barley starch substituted for wheat starch. *Cereal Chemistry*, 69, 321-325.
36. Jackson, D.S., Choto-Owen, C., Waniska, R.D., & Rooney, R.W. (1988). Characterization of starch cooked in alkali by aqueous high-performance size-exclusion chromatography. *Cereal Chemistry*, 65, 493-496.
37. Jamroz, J. & Pikus, S. (1997) New aspects of small angle X-ray scattering investigations on potato extrudates. *Italian Journal of Food Science*, 9(3), 205-214.
38. Jamroz J., Sokołowska Z., & Hajnos M. (1999). Moisture sorption hysteresis in potato starch extrudates. *International Agrophysics*, 13, 451-455.
39. Jane, J., & Chen, J. (1992). Effect of amylose molecular size and amylopectin branch chain length on paste properties of starch. *Cereal Chemistry*, 69, 60.
40. Jane, J., Xu, A., Radosavljevic, M., & Seib, P.A. (1992). Location of amylose in normal starch granules. I. Susceptibility of amylose and amylopectin to cross-linking reagents. *Cereal Chemistry*, 69, 405.
41. Juppo, A.M., Hellen, L., Pullinen-Strander, V., Kalsta, K., Yliruusi, J., & Kristoffersson, E. (1997). Application of mercury porosimetry in evaluation of extrusionspheronisation process. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 44, 205-214.
42. Juszczak L., Fortuna T., & Wodnicka K. (2002). Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. *Journal of Food Engineering*, 54, 103-110.
43. Karathanas V., & Saravacos G.D. (1993). Porosity and pore size distribution of starch materials. *Journal of Food Engineering*, 18, 259.
44. Karel M. Nowe metody zagęszczania i suszenia żywności. WNT Warszawa 1980. 53-100.
45. Kaur, L., Singh, N., & Singh, J. (2004). Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 55, 211-223.
46. Kavitha, R., & BeMiller, J. N. (1998). Characterization of hydroxypropylated potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 37, 115-121.
47. Kim J.C., (1982). Veranderug von Weizen durch Exstrusion. *Zeitsch. f. Lebensm. Technol. u. Vervehren*, 33(5), 333-343.
48. Kirby A.R., Ollett A.L., Parker R. & Smith, A.C. (1988). An experimental study of screw configuration effects in the twin-screw extrusion-cooking of maize grits. *Journal of Food Engineering*, 8, 247-272.
49. Kurakake, M., Akiyama, Y., Hagiwara, H., & Komaki, T. (2009). Effects of cross-linking and low molecular amylose on pasting characteristics of waxy corn starch. *Food Chemistry*, 116, 66-70.
50. Labuza, T. P. (1968). Sorption phenomena in food. *Food Technology*, 22, 263-272.
51. Lai, L.N., Karim, A.A., Norziah, M.H., & Seow, C.C. (2004). Effects of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaOH on pasting properties of selected native cereal starches. *Journal of Food Science*, 69, 4.
52. Lewicki, P. P. (1997). Water sorption isotherms and their estimation in food model mechanical mixtures. *Journal of Food Engineering*, 32, 47-68.
53. Linko P. Twin screw extrusion cooker as a bioreactor for starch processing. Food Extrusion Sci. & Technol., Marcel Dekker, Inc., New York 1992.
54. Lowell S., Shields J.E. Powder surface area and porosity. 3<sup>rd</sup> edition. Chapman&Hall, London – New York – Tokyo – Melbourne – Madras, 1991.
55. Medcalf, D.G., & Gilles K.A. (1966). Effect of a lyotropic ion series 1 on the pasting characteristics of wheat and corn starches. *Starch/Stärke*, 4, 101-5.



56. Meng, Y., & Rao, M. A. (2005). Rheological and structural properties of cold-water swelling and heated cross-linked waxy maize starch dispersions prepared in apple juice and water. *Carbohydrate Polymers*, 60, 291–300.
57. Mercier, C., & Feillet, P. (1975). Modification of carbohydrate components by extrusion cooking of cereal products. *Cereal Chemistry*, 52, 283.
58. Mistry, A.H., & Eckhoff, S.R. (1992). Characteristics of alkali-extracted starch obtained from corn flour. *Cereal Chemistry*, 69, 296–303.
59. Moore, J.H. (1994). Snack food extrusion: in *The Technology of Extrusion Cooking*, Editors: Frame, N.D. (Ed.).
60. Obuchowicz W., & Michniewicz J. (1993). Ekstruzja - możliwości oddziaływania na cechy produktu. *Przegląd Zbożowo-Młynarski*, 11, 5-7.
61. Öosten, B.J. (1979). Substantial rise of gelatinization temperature of starch by adding hydroxide. *Starch/Stärke*, 31, 228–36.
62. Paderewski M. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii żywności*. WNT Warszawa 1991.
63. Pan, B. S., Kong, M. S., & Chen, H. H. (1992). Twinscrew extrusion for expanded rice products: processing parameters and formulation of extrudate properties. In: J. L. Kokini, C. Ho, M. V. Karwe (Eds), *Food extrusion science and technology* (pp. 693–709). New York: Marcel Dekker.
64. Prochaska, K., Konował, E., Sulej-Chojnacka, J., & Lewandowicz, G. (2009). Physicochemical properties of cross-linked and acetylated starches and products of their hydrolysis in continuous recycle membrane reactor. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74, 238-243.
65. Radley, J.A. (1968). *Starch and its derivatives*. London: Chapman and Hall.
66. Reddy, I., & Seib, P. A. (1999). Paste properties of modified starches from partial waxy wheats. *Cereal Chemistry*, 76, 341-349.
67. Rokey, G.J. (1994). Petfood and fishfood extrusion: in *The Technology of Extrusion Cooking*, Editors: Frame, N.D. (Ed.).
68. Rutenberg, M.W., & Solarek, D. (1984). Starch derivatives: Production and uses. In R. L. Whistler, J.N. Bemiller, & E.F. Paschall (Eds.), *Starch: Chemistry and technology* (2nd ed.). Florida: Academic press. INC.
69. Rzedzicki, Z., & Błaszczak, W. (2005). Impact of microstructure in modelling physical properties of cereal extrudates. *International Agrophysics*, 19, 175-186.
70. Sasaki T, Yasui T, & Matsuki J. (2000). Effect of amylose content on gelatinization, retrogradation, and pasting properties of starches from waxy and nonwaxy wheat and their F1 seeds. *Cereal Chemistry*, 77(1), 58–63.
71. Singh, N., Cairns, P., Morris, J. P., & Smith, A. C. (1998). Physical properties of extruded wheat starch additive mixtures. *Cereal Chemistry*, 75, 325–330.
72. Singh, J., Kaur, L., & McCarthy, O. J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. A review. *Food Hydrocolloids*, 21, 1-22.
73. Skiba, K., Hajnos, M., Tys, J., & Mościcki, L. (2008). Study of the microstructure of extruded rapeseed oil cake. *Polish Journal of Environmental Studies*, 17 (1B), 284-289.
74. Sokołowska, Z., Bowanko, G., Boguta, P., Tys, J., & Skiba, K. (2013). Characteristics of rapeseed oil cake using nitrogen adsorption. *International Agrophysics*, 27, 329-334.
75. Sokołowska, Z., Jamroz, J., & Banka, P. (2008). Apparent surface area of selected meal extrudates. *International Agrophysics*, 22, 75-80.
76. Sokołowska Z. (2004). Adsorpcyjne metody badań organicznych ciał stałych – powierzchnia właściwa. *Metody Badań Substancji Humusowych Ekosystemów Wodnych i Lądowych Akademia Rolnicza w Szczecinie 2004*, 47-56.
77. Soral-Śmietana M. (1993). *Badania interakcji skrobi zbożowych z tłuszczowcami, indukowanych cieplnie w procesach technologicznych. Rozprawa habilitacyjna Akademii Rolniczo-Techniczna w Olsztynie*.
78. Steeneken, P., & Woortman, A. J. J. (1994). Substitution pattern in methylated starch as studied by enzymic degradation. *Carbohydrate Research*, 5, 207-221.
79. Śmietana Z., Szpendowski J., Soral-Śmietana M., & Świgoń J. (1996). Modification of potato starch by extrusion. *Acta Academiae Agriculturae ac Technicae Olstenensis. Agricultura*, 29, 3-13.
80. Świtka J., & Krasowski Z. (1990). Zastosowanie izoterm sorpcji wody w technologii żywności. *Przemysł Spożywczy*, 4-5, 105-107.
81. Thiebaud, S., Aburto, J., Alric, I., Borredon, E., Bikiaris, D., & Prinos, J., (1997). Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE. *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 705-721.

82. Thymi, S., Krokida, M.K., Pappa, A., & Maroulis, Z.B., (2005). Structural properties of extruded corn starch. *Journal of Food Engineering*, 68, 519-526.
83. Tomasik P., Zaranyika M.F. (1995). Non-conventional methods of modification of starch. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 51, 243-320.
84. Voyle, C.A., (1987). Internal porosity of corn extrudate air cell wall. *Food Microstructure*, 6, 209-211.
85. Wattanchant, S., Muhammad, K., Hashim, D., & Rahman, R. A. (2003). Effect of crosslinking reagents and hydroxypropylation levels on dual-modified sago starch properties. *Food Chemistry*, 80, 463-471.
86. Włodarczyk-Stasiak, M., & Jamroz, J. (2008). Analysis of sorption properties of starchprotein extrudates with the use of water vapour. *Journal of Food Engineering*, 85, 580-589.
87. Włodarczyk-Stasiak, M., & Jamroz, J. (2009). Specific surface area and porosity of starch extrudates determined from nitrogen adsorption data. *Journal of Food Engineering*, 93(4), 379-385.
88. Włodarczyk-Stasiak, M., Mazurek, A., Jamroz, J., Hajnos, M., & Sokołowska, Z. (2017a). Influence of physico-chemical modification of waxy corn starch on changes in its structure. *Food Hydrocolloids*, 70, 201-210.
89. Włodarczyk-Stasiak, M., Mazurek, A., Kowalski, R., Pankiewicz, U., & Jamroz, J. (2017b). Physicochemical properties of waxy corn starch after three-stage modification. *Food Hydrocolloids*, 62 182-190.
90. Włodarczyk-Stasiak, M., Mazurek, A., Pankiewicz, U., Sujka, M., & Jamroz, J. (2014). Porosity of starch proteins extrudates determined from nitrogen adsorption data. *Food Hydrocolloids*, 36, 308-315.
91. Woo, K., & Seib, P. A. (1997). Cross-linking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate. *Carbohydrate Polymers*, 33, 263-271.
92. Wu, Y., & Seib, P. A. (1990). Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphates from waxy barley: Paste properties and freeze-thaw stability. *Cereal Chemistry*, 67, 202-208.
93. Würzburg, O. B. (1986). Nutritional aspects and safety of modified food starches. *Nutrition Reviews*, 44, 74-79.
94. Zhang, L. L., Deng, X. M., Zhao, S. J., & Huang, Z. T. (1997). Biodegradable polymer blends of poly (3-hydroxybutyrate) and starch acetate. *Polymer International*, 44, 104-110.
95. Xian-Zhong, H., & Hutton, T.K. (2012). Process for preparing inhibited non-regelatinized granular starches. US20130309386A1
96. Yağcı, S., & Göğüş, F. (2008). Response surface methodology for evaluation of physical and functional properties of extruded snack foods developed from food-byproducts. *Journal of Food Engineering*, 86(1), 122-132.
97. Yeh, A. L., & Yeh, S. L. (1993). Property differences between cross-linked and hydroxypropylated rice starches. *Cereal Chemistry*, 70, 596
98. Yook, C., Pek, U., & Park, K. (1993). Gelatinization and retrogradation characteristics of hydroxypropylated and cross-linked rice. *Journal of Food Science*, 58(2), 405-407.
99. Zdybel, E. (2006). The properties of potato starch preparations undergone by chemical modifications and roasting. *Foods*, 4(49), 6-18.
100. Zhang, L. L., Deng, X. M., Zhao, S. J., & Huang, Z. T. (1997). Biodegradable polymer blends of poly (3-hydroxybutyrate) and starch acetate. *Polymer International*, 44, 104-110.

### **3. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH**

#### **3.1. Działalność naukowo-badawcza przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora**

Po uzyskaniu tytułu magistra w 2000 r, przez 12 miesięcy pracowałam zawodowo na stanowisku kierowniczym w branży spożywczej. W roku 2001 rozpocząłam naukę na studiach doktoranckich, prowadzonych na Wydziale Rolniczym, Akademii Rolniczej w Lublinie. W obszarze moich zainteresowań było

m.in. wykorzystanie metod sorpcyjnych do analizy struktury surowców i produktów spożywczych.

Materiałem wykorzystanym do badań były ekstrudaty skrobi ziemniaczanej oraz surowce skrobiowe lub mieszanki skrobiowo-białkowe. Ekstruzji poddawano mieszanki skrobi z komponentami białkowymi (kwaśną kazeiną, preparatami białek serwatkowych i sojowych (belaniną). Ekstrudaty produkowano na jedno- i dwuślimakowym ekstruderze. W badaniach sorpcji na skrobiach i ekstrudatach użyto błękit metylenowy, do prowadzenia sorpcji z fazy ciekłej, Ocenę struktury powierzchni surowców i produktów ekstrudowanych prezentowano na 3 konferencjach naukowych [III.B.7-8, III.B.10, III.B.13].

Wykorzystanie metody SAXS (małokątowe rozpraszanie promieni X) umożliwia ocenę nowopowstałej struktury podczas ekstruzji. Zastosowana metoda pozwala na analizę wpływu warunków ekstruzji na powstawanie niejednorodności w rozkładzie gęstości elektronowej w ekstrudatach [II.D.6, III.B.6, III.B.9, III.B.14]. Badania z wykorzystaniem metody SAXS wykorzystano także do analizy struktury mąk pszennych o różnym wyciągu i mocy glutenu [II.D.4, III.B.11].

W okresie studiów doktoranckich przebywałam na urlopie macierzyńskim. Pracę doktorską nt. „Badanie struktury ekstrudatów skrobiowych z zastosowaniem metod sorpcyjnych”, obroniłam w 13 października 2006, przed Radą Wydziału Nauk o Żywności, Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Decyzją RW, dysertacja doktorska została wyróżniona [III.D.4].

### **3.2. Działalność naukowo-badawcza po uzyskaniu stopnia naukowego doktora**

Po obronie rozprawy doktorskiej zostałam zatrudniona na stanowisku asystenta w Katedrze Analizy i Oceny Jakości, Wydziału Nauk o Żywności i Biotechnologii, UP w Lublinie. W pracy naukowo-badawczej kontynuowałam badania nad wpływem ekstruzji na zmiany struktury otrzymywanych produktów. Do badań struktury, wykorzystywałam metody sorpcyjne adsorbatów z fazy ciekłej i gazowej. Zakres prowadzonych badań przyczynił się do poznania mechanizmów sorpcji zarówno pod względem fazy jak i oddziaływań międzycząsteczkowych adsorbat-adsorbent. Zastosowałam niskotemperaturową sorpcję azotu, jako metodę zalecaną przez IUPAC, celem wyznaczenia porowatości materiału nie tylko w obrębie powierzchni właściwej

ale także średnich średnic i objętości porów, ich rozkładu i powierzchni porów [II.A.6, II.A.8]. Analiza ekstrudatów skrobiowych i skrobiowo-białkowych, przy użyciu sorpcji pary wodnej, pozwoliła na opisanie odmiennych mechanizmów sorpcji niż przy użyciu cząsteczki azotu, jako adsorbentu. Oddziaływanie pary wodnej, przy różnym jej  $a_w$ , pozwala na prognozowanie trwałości i podatności na niekorzystne zmiany produktów, o wilgotności niższej od otoczenia. Analiza otrzymanych wyników i prawdopodobny mechanizm tworzenia struktury ekstrudatów, umożliwiły wyznaczenie korelacji pomiędzy warunkami ekstruzji a podatnością jej produktów na niekorzystne zmiany, m.in. chłonięcie pary wodnej z otoczenia [II.B.9, II.D.3,]. Dorobek publikacyjny [II.A.8, II.B.9] został zauważony i nagrodzony przez J.M. Rektora UP w Lublinie [III.D.1-2].

Prowadziłam także prace nad dostosowaniem metodyki wykorzystującej błękit metylenowy do prowadzenia sorpcji z fazy wodnej. Błękit metylenowy jest barwnikiem popularnie stosowanym w gleboznawstwie, do wyznaczania powierzchni sorpcyjnej gleb. Sądzone, że dostosowanie metody do materiału skrobiowego nie stworzy większych trudności analitycznych. Okazało się jednak, że prowadzenie sorpcji z fazy ciekłej przyczynia się do silnego pęcznienia natywnego surowca skrobiowego, natomiast ekstrudaty tworzyły trudne do odwirowania koloidy, co nie pozwalało na użycie metod spektrofotometrycznych. Kolejnym problemem, było samoczynne kompleksowanie się barwnika po przekroczeniu krytycznego stężenia i wartości pH. Wobec poznanych ograniczeń, stosowanie błękitu metylenowego nie pozwalało na wyznaczenie powierzchni właściwej, w sensie fizycznym. Bardziej poprawnym, jest mówienie o pojemności sorpcyjnej materiału [II.D.1, III.B.4].

Użycie substancji słodzących do dehydratacji osmotycznej, poprzedzającej liofilizację stwarzało przesłanki na ich wykorzystanie na skalę technologiczną. Odwodnienie owoców przeprowadzałam za pomocą osmoaktywnych substancji słodzących, takich jak sorbitol, ksylitol i trehaloza. Zastosowanie szczególnie słodzików, może wskazywać na wykorzystanie liofilizowanych owoców jako naturalnych środków aromatyzujących żywność dietetyczną o obniżonej wartości kalorycznej lub do suplementacji produktów dietetycznych, zwłaszcza dla diabetyków [II.A.2].

Badania nad aromatyzacją oleju rzepakowego – rozmarynem, mają również charakter aplikacyjny [II.A.3]. Silne właściwości przeciwutleniające i wysoka zawartość substancji lotnych rozmarynu, stanowią o jego wykorzystaniu do

aromatyzacji olei. Badano właściwości przeciwutleniające oleju rzepakowego w zależności od sposobu przygotowania rozmarynu. Olej rzepakowy aromatyzowano bezpośrednio olejkiem eterycznym, po klasycznej maceracji ziół rozmarynowych, maceracji wspomaganej ultradźwiękami i maceracji wspomaganej mikrofalami. Głównym składnikiem olejku eterycznego z rozmarynu jest 1,8-cyneol, oraz w mniejszych ilościach kamfora, kamfen i  $\alpha$ -pinen. Zawartość 1,8-cyneolu, zmieniała się w zakresie od 25,17  $\mu\text{g/ml}$  w maceracie (dla sonikacji 60 min, w 25°C) do 38,61  $\mu\text{g/ml}$  przy wydłużonej do 300 min (sonikacji, w 25°C). Największą zawartością 1,8-cyneolu, charakteryzowała się mieszanina oleju z olejkiem eterycznym, i wynosiła 1093,21  $\mu\text{g/ml}$ . Oleje aromatyzowane przez bezpośrednie dodanie olejku eterycznego, mimo bardzo wysokiej zawartości 1,8-cyneolu, charakteryzowały się najniższą aktywnością antyoksydacyjną. Prowadzenie maceracji wspomaganej sonikacją było najbardziej korzystne ponieważ mieszaniny olej-olejek wykazywały najwyższe zdolności ochronne przed wolnymi rodnikami - DPPH [II.A.3].

Kontynuacją tematyki stabilizacji olejów spożywczych dodatkami wyciągów z ziół jest praca analizująca potencjalne zastosowania olejku majerankowego zamiast syntetycznych przeciwutleniaczy. Analizowano wpływ dodatku olejku majerankowego stabilizację profilu kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego. Próbkę olejów przetrzymywano w temperaturze otoczenia (20°C) i 40°C, do 11 miesięcy, dodatek antyoksydantów stanowił BHA (0,06%- 0,18%) a olejku majerankowego (0,06% - 0,21%). Na każdym z etapów przetrzymywania, analizowano chromatograficznie (GC/MS; GC/FID) zmiany w ilości kwasu oleinowego (18:2) i całkowitej ilości kwasów tłuszczowych. Wykazano niewielkie zmiany w całkowitej ilości kwasów tłuszczowych i kwasu oleinowego, w przechowywanym oleju rzepakowym z dodatkiem olejku majerankowego lub BHA. Czynniki determinującymi zmiany w profilu kwasowym oleju rzepakowego są stężenie substancji hamującej zmiany i temperatura przechowywania. Olejek majerankowy okazał się skutecznym inhibitorem zmian w profilu kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego, co może mieć potencjalne zastosowanie jako stabilizator w olejach roślinnych [II.A.1].

Witamina C, dodawana jest do żywności w celu m.in. poprawy i zachowania barwy, poprawy smakowości i zapachu. Jest jednak, bardzo podatna na straty podczas procesów przetwórczych i przechowalniczych. Skład produktu, dostępność tlenu, wartości pH determinują stabilność witaminy C. Preferowaną techniką oznaczania witaminy C jest wysokosprawna chromatografia cieczowa, lecz stale poszukiwane są

inne techniki łatwiejsze, szybsze i dokładniejsze. Wykorzystując właściwości elektrochemiczne kwasu askorbinowego i zdolność utleniania na kropłowej elektrodzie rtęciowej, zaproponowano polarograficzne jej oznaczanie. Do analizy zawartości wit. C, w próbkach żywności o zróżnicowanych matrycach zastosowano technikę impulsowej polarografii różnicowej (DPP). Porównano wyniki parametrów walidacyjnych (selektywności, liniowości, precyzji, poprawności, granicy wykrywalności i oznaczalności) otrzymane metodą polarograficzną z zaproponowaną metodą odniesienia, wysokosprawną chromatografią cieczową w układzie faz odwróconych z detekcją spektrofotometryczną. Wykazano, że techniką impulsowej polarografii różnicowej można uzyskać wiarygodne i precyzyjne wyniki charakteryzujące się wysoką zgodnością z chromatograficzną metodą odniesienia, a jest znacznie prostsza i szybsza [II.A.4, II.D.1, III.B.3].

W kolejnych zainteresowaniach naukowych, badano wpływ pulsacyjnego pola elektrycznego (PEF) na zdolność akumulacji wybranych jonów (selenu, cynku, magnezu) przez biomasę komórek *Saccharomyces cerevisiae*. Działanie PEF na komórki, powoduje wytworzenie w błonie komórkowej porów, przez które możliwe jest wprowadzenie do cytoplazmy, makrocząsteczek czy jonów metali. Elektroporacja pozwala na zachowanie cechy żywej komórki, która w sposób samoczynny odbudowuje ciągłość - uszkodzonej błony komórkowej, co powoduje zatrzymanie w cytoplazmie wprowadzanych jonów. Podczas badań ustalono optymalne parametry elektroporacji, przy których akumulacja jonów jest maksymalna. Określono także optymalny czas hodowli po jakim biomasa była najbardziej podatna na kumulację jonów metali. Analizując zdolność kumulacji jonów  $Zn^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ , stwierdzono, że cynk zdecydowanie łatwiej i w większych ilościach kumuluje się w organellach komórkowych, natomiast jony magnezu w ścianie komórkowej. Mapowanie i analizę jakościowo-ilościową wykonano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego wyposażonego w spektrometr rentgenowski, z detekcją typu Si (Li), [II.A.5, II.A.7, III.B.1].

Za wyróżniające się osiągnięcia w pracy naukowej za lata 2017-2018, otrzymałam nagrodę Rektora [III.D.3].

### **3.3. Staże i szkolenia**

Po uzyskaniu stopnia doktora (2006) i zatrudnieniu na stanowisku asystenta (2007) w Katedrze Analizy i Oceny Jakości Żywności, UP w Lublinie – uczestniczyłam w szeregu kursów podnoszących kwalifikacje zawodowe. Zestawienie kursów

i szkoleń umieszczono w załączniku 5. Szczególnie przydatnymi w pracy analitycznej były kursy z obsługi chromatografu LC i pomiarów porowatości ciał stałych [III.Q.7, III.Q.13, III.Q.14]. Uczestniczyłam w kursach podnoszących moje kwalifikacje i umiejętności, do prowadzenia zajęć praktycznych na kierunku *Gastronomia i sztuka kulinarna* [III.A.2-3, III.Q.9-12] oraz w szeregu szkoleń interdyscyplinarnych [III.A.1, III.Q.6, III.Q.8, III.Q.15].

### **3.4. Współpraca z przemysłem**

Obok pracy naukowej i dydaktycznej, realizuje także ogólnie pojętą współpracę z jednostkami oświatowymi i podmiotami gospodarczymi.

Na podstawie porozumienia o współpracy zawartego w 2017 roku, pomiędzy Uniwersytetem Przyrodniczym a **Zespołem Szkół Rolniczych Centrum Kształcenia Praktycznego z siedzibą w Pszczelej Woli** zostałam osobą odpowiedzialną za koordynowanie działań wynikających z w/w umowy. Podczas spotkań z uczniami, ostatnich klas, przybliżam ofertę edukacyjną UP w Lublinie. Na zaproszenie kadry pedagogicznej wygłosiłam wykład o produktach tradycyjnych i regionalnych.

Na podstawie porozumienia o współpracy zawartego w 2017 roku, pomiędzy Uniwersytetem Przyrodniczym a **Szkołami dla Dorosłych ETAT w Lublinie** zostałam osobą odpowiedzialną za koordynowanie działań wynikających z w/w umowy. Od roku 2018, na mocy porozumienia, prowadzę kursy podnoszące kompetencje i doszkalające, dla osób dorosłych, pozwalające na podjęcie pracy w zawodzie – cukiernik.

Na mocy umowy o dzieło, z marca 2018, opracowałam dla ORTEX P.P.H.U recepturę bułki pszennej z dodatkiem pokrzywy [III.M]. Do opracowanej receptury bułki pszennej z dodatkiem pokrzywy, wykonano na wniosek zainteresowanego ORTEX P.P.H.U ekspertyzę o innowacyjności produktu. Wypracowaną recepturę oceniono jako innowację produktową, nieznaną i niestosowaną dotychczas. W wyniku podpisania, w roku 2019, porozumienia o współpracy z przemysłem pomiędzy Uniwersytetem Przyrodniczym a **ORTEX P.P.H.U, Krzysztof Orzeł w Lublinie** zostałam osobą odpowiedzialną za koordynowanie działań wynikających z w/w umowy. Moja współpraca z w/w podmiotem gospodarczym skupia się wokół doradztwa przy opracowaniu nowych i modyfikowaniu istniejących receptur wypieku pieczywa; opracowywaniu receptur pieczywa z dodatkiem ziół.

Inne formy kontaktu z przemysłem polegały na organizowaniu ćwiczeń terenowych i stacjonarnych, dla studentów Wydziału Nauk o Żywności i Biotechnologii, w Fabryce Cukierków „Pszczółka” Sp. z o.o. w Lublinie oraz szefem kuchni, Hotelu Piano.

### **3.5. Działalność dydaktyczna i organizacyjna**

Moja działalność dydaktyczno-organizacyjna skupia się w głównej mierze na przygotowywaniu i realizacji zajęć dydaktycznych w Katedrze Analizy i Oceny Jakości Żywności, dla studentów studiów stacjonarnych i niestacjonarnych, I° i II°. Szczegółowe zestawienie umieszczono w załączniku 5 (III.I).

W latach 2010-19, odpowiedzialna byłam za przygotowanie treści i prowadzenie wykładów z przedmiotów „Technologie węglowodanów i tłuszczów”, „Procesy technologiczne a wartość odżywcza żywności”, „Metody badawcze surowców i produktów rolniczych” oraz wykłady specjalizacyjne „Analiza żywności”. We wspomnianym okresie opracowałam i współprowadziłam również, wykłady z przedmiotów „Analiza i ocena jakości żywności”, „Sztuka kulinarna i kuchnie świata” i „Cukiernictwo” [III.I. 1.1-1.10].

Odpowiedzialna byłam także za przygotowanie i prowadzenie zajęć laboratoryjnych dla studentów *Technologii Żywności i Żywnienie Człowieka, Biotechnologii, Dietetyki, Towaroznawstwa* oraz *międzywydziałowych studiów doktoranckich* z zakresu metod oceny i analizy żywności, takich jak „Analiza i ocena jakości”, „Analiza instrumentalna żywności”, „Analiza żywności”, „Metody analizy instrumentalnej”, „Techniki analityczne w biotechnologii”, „Metody badawcze surowców i produktów rolniczych”, „Współczesne metody badań i dydaktyki w technologii żywności i żywienia” oraz „Metody analityczne” [III.I.2.1-2.18].

W latach 2016-19, odpowiedzialna byłam za współpracowanie programu ćwiczeń z przedmiotów „Sztuka kulinarna i kuchnie świata” oraz „Cukiernictwo” na nowopowstałym kierunku studiów *Gastronomia i Sztuka Kulinarna*, prowadzonym na Wydziale Nauk o Żywności i Biotechnologii. Wychodząc naprzeciw, nowopowstałego kierunku studiów *Gastronomia i Sztuka Kulinarna*, uczestniczyłam w szeregu kursach podnoszących kwalifikacje zawodowe, potwierdzone egzaminami OKE i Izby Rzemieślniczej [III.A.1-2, III.Q.9-12]

Opracowałam także, autorski program wykładów i ćwiczeń z przedmiotu „Procesy technologiczne a wartość odżywcza żywności”, na kierunku *Dietetyka i Żywnienie*



*Człowieka*, który ma wykształcić w przyszłych dietetykach świadomość wpływu podstawowych procesów przygotowania, obróbki i przechowywania żywności na ich końcową zdrowotność.

W roku 2018 byłem kierownikiem projektu *Slow Food kontra Fast Food* (#1372/4900), na XV Lubelskim Festiwalu Nauki, 15-21 września 2018.

### **3.5.1. Opieka naukowa nad studentami**

W latach 2006-2019 byłem promotorem 33 prac inżynierskich i 34 prac magisterskich, realizowanych na Wydziale Nauk o Żywności i Biotechnologii oraz Bioinżynierii [III.J].

### **3.5.2. Pozostała działalność organizacyjna**

Przez Radę Wydziału Nauk o Żywności i Biotechnologii, zostałam powołana do Rady programowej kierunku *Technologia żywności i żywienie człowieka*, w latach 2012-2016 a w latach 2016-2020 na członka Rady programowej kierunku *Gastronomia i sztuka kulinarna*.

W latach 2012-2016, zostałam powołana także do Wydziałowej Komisji do Spraw Promocji, z ponownym wyborem na lata 2016-2020.

Jestem także opiekunem roku, na kierunku studiów *Technologia żywności i żywienie człowieka*, I<sup>o</sup>, od 01.10.2016.

Poza pracą naukowo-organizacyjną, udzielam się społecznie [III.Q.16-17]. Uczestniczyłam w przekształceniu Pracowniczego Ogrodu Działkowego „Kalina” w Lublinie w Stowarzyszenie. Jestem współzałożycielką wspomnianego, stowarzyszenia Rodzinny Ogród Działkowy „Kalina” w Lublinie (2016). Uczestniczyłam aktywnie w procedurze przekształcenia ROD „Kalina”, opracowaniu statutu oraz regulaminu, działania komisji i rejestracji w sądzie. Od 2016 roku jestem we wspomnianym stowarzyszeniu Przewodniczącą Komisji Rozjemczej w Rodzinnym Ogródzie Działkowym „Kalina” w Lublinie. Przy okazji Walnych Zebrań prowadzę, dla członków stowarzyszenia i użytkowników działek, wykłady z zakresu zdrowego żywienia i przygotowywania posiłków oraz możliwości uprawy, w naszych warunkach klimatycznych, nowych roślin, określanym mianem Super Foods.

#### **4. ZESTAWIENIE LICZBOWE I WSKAŹNIKI DOKONAŃ NAUKOWYCH**

**4.1. Suma punktów za publikacje**, według załączników do Komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za odpowiedni rok (wg roku opublikowania)\*/według załącznika do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 25 grudnia 2017 roku\*\* wynosi odpowiednio: **516\*/559\*\*** (odpowiednio **491\*/523\*\*** po uzyskaniu stopnia naukowego doktora).

**4.2. Sumaryczny impact factor** publikacji naukowych według listy *Journal Citation Reports* (JCR) zgodnie z rokiem opublikowania wynosi: **43,2771**.

**4.3. Liczba prac opublikowanych w czasopismach indeksowanych** przez *Journal Citation Reports* (JCR) wynosi **13** (łącznie 458 punktów\*/490 punktów\*\*, co stanowi odpowiednio 88,76% / 87,66% ogólnej liczby punktów).

**4.4. Indeks Hirscha** opublikowanych prac według bazy na dzień 20 kwietnia 2019, wynosi:

**Web of Science** = 5,

**Scopus** = 6,

**Google Scholar** = 6.

**4.5. Liczba cytowań publikacji** według bazy na dzień 20 kwietnia 2019, wynosi:

**Web of Science** = 61 (bez autocytowań – 54),

**Scopus** = 86 (bez autocytowań – 76),

**Google Scholar** = 108.

#### 4.6. Liczbowe zestawienie dorobku naukowego

Rodzaj publikacji	Liczba	Punkty MNiSW*	Punkty MNiSW**	IF***
<b>Przed uzyskaniem stopnia doktora</b>				
Publikacje w czasopismach znajdujących się w bazie <i>Journal Citation Reports</i> (JCR)	-	-	-	-
Publikacje w czasopismach recenzowanych innych niż znajdujące się w bazie <i>Journal Citation Reports</i> (JCR)	2	10	21	-
Rozdziały w monografiach	-	-	-	-
<b>Łącznie publikacje</b>	<b>2</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Po uzyskaniu stopnia doktora</b>				
Publikacje w czasopismach znajdujących się w bazie <i>Journal Citation Reports</i> (JCR)	13	458	490	43,277
W tym stanowiące szczególne osiągnięcie	4	175	175	18,466
Publikacje w czasopismach recenzowanych innych niż znajdujące się w bazie <i>Journal Citation Reports</i> (JCR)	1	15	15	-
W tym stanowiące szczególne osiągnięcie	1	15	15	-
Monografie	1	25	25	-
W tym stanowiące szczególne osiągnięcie	-	-	-	-
Rozdziały w monografiach	2	8	8	-
W tym stanowiące szczególne osiągnięcie	-	-	-	-
<b>Łącznie publikacje</b>	<b>15</b>			
<b>Przed uzyskaniem stopnia doktora</b>				
<b>Przed uzyskaniem stopnia doktora</b>	2	-	-	-
<b>Po uzyskaniu stopnia doktora</b>	15	-	-	-
<b>Łącznie komunikaty naukowe</b>		-	-	-
<b>Publikacje niepunktowane</b>				
<b>Przed uzyskaniem stopnia doktora</b>	-	-	-	-
<b>Po uzyskaniu stopnia doktora</b>	-	-	-	-
<b>Łącznie publikacje</b>				
<b>RAZEM (oryginalne prace twórcze, komunikaty naukowe, publikacje niepunktowane)</b>		<b>516</b>	<b>559</b>	<b>43,277</b>

\* wg roku opublikowania

\*\* według załącznika do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 25 grudnia 2017 roku

\*\*\* obowiązujący w roku wydania

#### 4.7. Zestawienie czasopism, w których opublikowano prace naukowe

Czasopismo	Punkty MNiSW*	Punkty MNiSW**	Liczba prac		Suma punktów*	Suma punktów**
			Przed doktoratem	Po doktoracie		
<b>Czasopisma znajdujące się w bazie Journal Citation Reports (JCR)</b>						
LWT	40	40	-	2	80	80
Food Hydrocolloids	45	45	-	4	180	180
Food Chemistry	40	40	-	2	80	80
Journal of Food Engineering	24	40	-	3	88	120
Acta Alimentaria	15	15	-	2	30	30
<b>Razem</b>				<b>13</b>	<b>458</b>	<b>490</b>
<b>Czasopisma naukowe nieujęte w wykazie czasopism naukowych MNiSW</b>						
Publikacje w czasopismach recenzowanych innych niż znajdujące się w bazie <i>Journal Citation Reports (JCR)</i>	25	36	2	1	25	36
Monografie***	25	25	-	1	25	25
Rozdziały w monografiach w języku polskim***	4	4	-	2	8	8
Komunikaty naukowe na konferencje międzynarodowe	-	-	1	1	-	-
Komunikaty naukowe na konferencje krajowe	-	-	10	4	-	-
<b>Razem</b>			<b>13</b>	<b>9</b>	<b>58</b>	<b>69</b>
<b>RAZEM punkty MNiSW</b>					<b>516</b>	<b>559</b>

\* wg roku opublikowania

\*\* według załącznika do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 25 grudnia 2017 roku

*Marek Niedzielski*  
Koniec załącznika 2