

# AUTOREFERAT

z opisem osiągnięć naukowych  
związanych z postępowaniem habilitacyjnym

Dr inż. Anna Kamińska-Dwórznička

Wydział Nauk o Żywności  
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

## Spis treści

1. Dane osobowe .....	3
2. Posiadane tytuły, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej .....	3
3. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych .....	3
4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego.....	4
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego.....	4
4.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia stanowiącego podstawę ubiegania się o stopień doktora habilitowanego.....	4
5. Syntetyczne omówienie publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego .....	7
5.1. Wstęp.....	7
5.2. Pozyskanie biopolimerów na drodze hydrolizy kwasowej i enzymatycznej kappa karagenu oraz określenie masy cząsteczkowej pozyskanych hydrolizatów za pomocą chromatografii żelowej (SEC).....	11
5.3. Określenie wpływu otrzymanych hydrolizatów kwasowych, enzymatycznych i kappa karagenu na proces zamrażania, i krystalizacji lodu w układach modelowych (roztwory sacharozy) .....	13
5.4. Określenie wpływu otrzymanych hydrolizatów kwasowych oraz enzymatycznych na ograniczenie procesu rekrystalizacji w układach modelowych (roztwory sacharozy) .....	14
5.5. Dobór składników skutecznie ograniczających proces rekrystalizacji w lodach spożywczych typu sorbet (w oparciu o badania modelowe) oraz porównanie wpływu zaproponowanych nowych substancji stabilizujących oraz powszechnie stosowanych stabilizatorów do lodów typu sorbet.....	16
5.6. Dobór składników skutecznie ograniczających proces rekrystalizacji w lodach mlecznych (w oparciu o badania modelowe) oraz porównanie wpływu zaproponowanych nowych substancji stabilizujących oraz powszechnie stosowanych stabilizatorów do lodów mlecznych .....	18
5.9. Podsumowanie i wnioski .....	20
6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych .....	24
6.1. Wymiana ciepła i masy w materiale wstępnie odwodnionym osmotycznie, zamrożonym i przechowywanym .....	26
6.2. Badanie procesu zamrażania i określenie udziału wody niewymrożonej w modelowych roztworach sacharozy oraz sokach owocowych i warzywnych .....	28
6.3. Kontrola wzrostu kryształów lodu w układach modelowych i lodach spożywczych .....	31
6.4. Suszenie rozpyłowe miodu i materiałów biologicznie czynnych .....	33
6.5. Właściwości teksturalne produktów ekstrudowanych.....	36
7. Podsumowanie pracy naukowo-badawczej .....	38
8. Inne osiągnięcia związane z aktywnością dydaktyczną i organizacyjną .....	39
8.1. Działalność dydaktyczna .....	39
8.2. Działalność organizacyjna .....	40
8.3. Działalność w towarzystwach naukowych i zespołach eksperckich oraz konsorcjach i sieciach badawczych, recenzje grantów .....	41
8.4. Otrzymane nagrody i wyróżnienia.....	41
8.5. Współpraca z zagranicą, recenzje publikacji .....	41
8.6. Osiągnięcia w zakresie popularyzacji nauki.....	<b>Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.</b>
8.7. Konferencje.....	<b>Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.</b>
8.8. Współpraca z przemysłem.....	<b>Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.</b>

## 1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: **Anna Kamińska-Dwórznička**  
Miejsce pracy: Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie  
Wydział Nauk o Żywności  
Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji  
ul. Nowoursynowska 159c, 02-776 Warszawa  
tel. +48 22 59 37 569, e-mail: anna\_kaminska1@sggw.pl

## 2. Posiadane tytuły, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

- 18.03.2005 r. Stopień **doktora inżyniera nauk rolniczych w zakresie technologii żywności i żywienia**  
Wydział Technologii Żywności  
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie  
Praca doktorska pt. „*Ruch masy w materiale odwadnianym poddanym procesowi zamrażania i rozmrażania*” realizowana w Katedrze Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji pod kierunkiem Prof. dr hab. Piotra Lewickiego
- 21.07.2000 r. Stopień **magistra inżyniera nauk rolniczych**  
Wydział Technologii Żywności  
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie  
Praca magisterska pt. „*Badanie procesu wymiany ciepła podczas zamrażania jabłek wstępnie odwadnianych osmotycznie*” realizowana w Katedrze Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji pod kierunkiem Dr inż. Zbigniewa Pałachy

## 3. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- od 16.12.2007 **adiunkt**, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji Wydział Technologii Żywności (obecnie Wydział Nauk o Żywności), Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
- 01.10.2006–15.12.2007 **adiunkt (na czas określony)**, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydział Technologii Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
- 01.10. 2005–30.09.2006 **asystent z dr**, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji Wydział Technologii Żywności (obecnie Wydział Nauk o Żywności), Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
- 01.05.2005-30.09.2005 **specjalista nt**, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji Wydział Technologii Żywności (obecnie Wydział Nauk o Żywności), Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

01.10.2000–18.03.2005 **doktorant**, dzienne studia doktoranckie, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydział Technologii Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

01.02.2007-31.01.2008 stypendium naukowe po doktoracie DAAD – Modern Application of Biotechnology

07.09.2011–01.10.2012 (13 miesięcy) urlop macierzyński i wychowawczy

#### **4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego**

##### **4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego**

Osiągnięciem naukowym wynikającym 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. Dz. U. z 2011 r. nr 204, poz. 1200) jest cykl publikacji naukowych pt.:

#### **Badanie wpływu wybranych biopolimerów na przebieg procesu rekrytalizacji w układach modelowych i lodach spożywczych**

##### **4.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia stanowiącego podstawę ubiegania się o stopień doktora habilitowanego**

H1. **Kamińska-Dwórznička Anna**, Antczak Andrzej, Samborska Katarzyna, Lenart Andrzej. 2015. Acid hydrolysis of kappa-carrageenan as a way of gaining new substances for freezing process modification and protection from excessive recrystallization of ice. ***International Journal of Food Science and Technology***, 50, 8, 1799-1806

IF 1,504, MNiSW 25 p.

*Indywidualny wkład: autor korespondencyjny, autor wniosku o finansowanie badań, kierownik projektu badawczego, w ramach którego prowadzono badania, koncepcja pracy, wiodący udział w planowaniu doświadczeń, przeprowadzeniu badań, sformułowaniu wniosków i przygotowaniu manuskryptu (80%)*

H2. **Kamińska-Dwórznička Anna**, Antczak Andrzej, Samborska Katarzyna, Pomarańska-Łazuka Wanda. 2013. Wpływ kappa karagenu i jego hydrolizatów na proces zamrażania modelowych roztworów sacharozy. ***Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych***, 575, 63–70

MNiSW 9 p.

*Indywidualny wkład: autor korespondencyjny, autor wniosku o finansowanie badań, kierownik projektu badawczego, w ramach którego prowadzono badania, koncepcja pracy, wiodący udział w planowaniu doświadczeń, przeprowadzeniu badań, sformułowaniu wniosków i przygotowaniu manuskryptu (80%)*

- H3. **Kamińska-Dwórznička Anna**, Matusiak Magdalena, Samborska Katarzyna, Witrowa-Rajchert Dorota, Gondek Ewa, Jakubczyk Ewa, Antczak Andrzej. 2015. The influence of kappa carrageenan and its hydrolysates on the recrystallization process in sorbet. **Journal of Food Engineering**, 167, 162–165

IF 3,199, MNiSW 40 p.

*Indywidualny wkład: autor korespondencyjny, autor wniosku o finansowanie badań, kierownik projektu badawczego, w ramach którego prowadzono badania, koncepcja pracy, wiodący udział w planowaniu doświadczeń, przeprowadzeniu badań, sformułowaniu wniosków i przygotowaniu manuskryptu (75%)*

- H4. **Kamińska-Dwórznička Anna**, Samborska Katarzyna, Gondek Ewa, Jakubczyk Ewa. 2016. Wpływ stabilizatorów na ograniczenie rekrytalizacji w lodach typu sorbet. **Przemysł Spożywczy**, 9, 70, 32-35.

MNiSW 13 p.

*Indywidualny wkład: autor korespondencyjny, autor wniosku o finansowanie badań, kierownik projektu badawczego, w ramach którego prowadzono badania, koncepcja pracy, wiodący udział w planowaniu doświadczeń, przeprowadzeniu badań, sformułowaniu wniosków i przygotowaniu manuskryptu (75%)*

- H5. **Kamińska-Dwórznička Anna**, Samborska Katarzyna, Rybak Katarzyna. 2015. Wpływ hydrolizatów kappa karagenu na ograniczenie nadmiernego wzrostu kryształów lodu w lodach mlecznych. **ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość**, 5, 102, 87-98

MNiSW 13 p.

*Indywidualny wkład: autor korespondencyjny, autor wniosku o finansowanie badań, kierownik projektu badawczego, w ramach którego prowadzono badania, koncepcja pracy, wiodący udział w planowaniu doświadczeń, przeprowadzeniu badań, sformułowaniu wniosków i przygotowaniu manuskryptu (80%)*

- H6. **Kamińska-Dwórznička Anna**, Skrzypczak Paulina, Gondek Ewa. 2016. Modification of kappa carrageenan by  $\beta$ -galactosidase as a new method to inhibit recrystallization of ice. **Food Hydrocolloids**, 61, 31-35

IF\* 4,703, MNiSW 45 p.

*Indywidualny wkład: autor korespondencyjny, autor wniosku o finansowanie badań, kierownik projektu badawczego, w ramach którego prowadzono badania, koncepcja pracy, wiodący udział w planowaniu doświadczeń, przeprowadzeniu badań, sformułowaniu wniosków i przygotowaniu manuskryptu (80%)*

**Sumaryczny IF** prac stanowiących podstawę ubiegania się o stopień doktora habilitowanego wynosi **9,406**, suma punktów według punktacji MNiSW, obliczonej według roku publikacji, wynosi **145**

*\* IF za 2016 rok nie został obliczony, w związku z tym podany jest 5-letni IF*

## 5. Syntetyczne omówienie publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

### 5.1. Wstęp

Proces zamrażania w szerokim znaczeniu obejmuje cały cykl utrwalania produktów z wykorzystaniem niskich temperatur. Polega na obniżaniu temperatury produktów poniżej punktu krioskopowego, a następnie poddaniu żywności działaniu temperatury poniżej  $-18^{\circ}\text{C}$ . Z technologicznego punktu widzenia nie jest to operacja skomplikowana, jednak ze względu na zróżnicowanie wymagań produktów, nie ma jednej uniwersalnej metody prowadzenia tego procesu. Pod wpływem niskich temperatur zmiany fizyczne i biochemiczne w mrożonej żywności zachodzą w zwolnionym tempie, jednak z racji, że nie są całkowicie zahamowane powodują stopniowy spadek początkowej jakości produktów (Gruda i Postolski, 1999; Kozłowicz, 2012; **H2; H6**). Zamrażanie jest jednym z najważniejszych etapów podczas produkcji lodów, ponieważ jest głównym źródłem powstających zmian w mikrostrukturze produktu. Powstawanie kryształów lodu ma istotne znaczenie, zarówno w produkcji, jak i podczas przechowywania. Przebieg procesu krystalizacji jest czynnikiem warunkującym ostateczną jakość produktu końcowego, w którym decydujące znaczenie ma wielkość powstających kryształów. Wyższą jakością będą charakteryzowały się te desery lodowe, których strukturę utworzą małe kryształy (o wielkości od 20 do 50  $\mu\text{m}$ ). Natomiast duże kryształy lodu (o wielkości powyżej 50  $\mu\text{m}$ ), spowodują ukształtowanie się gruboziarnistej tekstury, co będzie miało wpływ na powstanie niepożądanego odczucia piaszczystości, a także wodnistości (Drewet i Hartel, 2007; Arellano i wsp., 2013; Gaukel i wsp., 2014; **H1; H3; H5; H6**). Tworzenie się i wzrost kryształów lodu może spowodować nieodwracalne zmiany w produkcie. Wpływ na to, mają dwie charakterystyczne wielkości: szybkość powstawania zarodków oraz szybkość wzrostu kryształów. W praktyce dąży się do ograniczania krystalizacji lodu, poprzez zwiększenie szybkości zamrażania, czyli do uzyskania maksymalnej liczby małych kryształów (Kamińska i Lewicki, 2008).

Lody są uniwersalnym mrożonym deserem o wyjątkowych cechach sensorycznych. Stale prowadzone są badania nad właściwościami lodów, ponieważ podczas przechowywania lodów zachodzi szereg niepożądanych zmian, między innymi: proces rekrytalizacji, ubytek powietrza, krystalizacja laktozy, utrata jakości produktu. Jednym z głównych problemów, w trakcie przechowywania, jest utrzymanie stałej temperatury, która ma znaczący wpływ na jakość produktu. Już niewielkie wahania przyczyniają się do inicjacji procesu rekrytalizacji. Polega ona na wzroście kryształów w trakcie przechowywania lodów (Goff i wsp., 1993; Regand i Goff, 2002; Gaukel i wsp., 2003; **H1; H3; H4**). Naturę tego zjawiska tłumaczy się w oparciu o dwa modele: koalescencji i migracji (Gaukel i wsp., 2003; Kamińska i Lewicki, 2008; Kamińska i Gaukel, 2009; **D1, D2; H1; H4; H5; H6**). Koalescencja polega na łączeniu dwóch małych kryształów, które sąsiadują ze sobą, w jeden duży. Jest to możliwe poprzez wytworzenie mostków wodorowych z dyfundujących cząstek wody między kryształami (Sutton i Wilcox, 1998; Adapa i wsp., 2000; Kamińska i Gaukel 2009; **D6; H3; H4; H6**). Migracja związana jest z topnieniem małych kryształów w wyniku wzrostu temperatury. Powstała woda, po kolejnym obniżeniu temperatury, zamraża wokół dużych kryształów. Według modelu Ostwalda ciśnienie

pary wodnej znajdujące się nad powierzchnią kryształu lodu jest odwrotnie proporcjonalne do jego promienia. Siłą napędową procesu dyfuzji molekuł wody – od mniejszych do większych kryształów – jest różnica ciśnień cząstkowych pomiędzy powierzchniami małych i dużych kryształów (Gruda i Postolski, 1999; Heiss i Eichner, 2002; Regand i Goff, 2003; **H3; H4; H6**).

Rozwiązaniem problemu z nadmiernym wzrostem kryształów lodu w trakcie przechowywania jest odpowiednio dobrany stabilizator, który może zmniejszyć, a nawet całkowicie wyeliminować zjawisko tworzenia się wyczuwalnych kryształów lodu (powyżej 50  $\mu\text{m}$ ) w gotowym produkcie (Goff i wsp., 1993; Adapa i wsp., 2000; Kamińska i Gaukel, 2009; **D1, D2; H3; H5**). W większości lodów dodatek substancji stabilizująco-emulgujących jest niezbędny, jeśli chce się uzyskać odpowiednią konsystencję i strukturę. Oprócz tego substancje stabilizujące odpowiadają za: wiązanie wody wolnej, zwiększenie lepkości i gęstości układu, utrwalenie emulsji, wydłużenie czasu topnienia oraz zmniejszenie odczucia zimna w ustach podczas konsumpcji. Adapa i wsp. (2000) w swoich badaniach określili, że stabilizatory działają w dwojaki sposób: (1) absorbując wodę, zmniejszają jej udział w mieszance; i (2) zwiększają lepkość układu, dzięki czemu obniżają stopień dyfuzji wody. Jak do tej pory nie zaobserwowano prostej korelacji pomiędzy lepkością układu i procesami rekrytalizacji (Bahramparvar i Mazaheri Tehrani, 2011; Gaukel i wsp., 2014). Niektóre stabilizatory wykazują w połączeniu ze sobą działanie synergistyczne. Łącząc różne substancje, można uzyskać lepszy efekt działania bądź wyeliminować niepożądany.

Wyjątkowe właściwości ochronne przed nadmiernym wzrostem kryształów lodu w żywności mrożonej wykazują białka określane mianem „antifreeze protein” (w skrócie AFP). Pozyskiwane są z ryb morskich strefy polarnej np. z dorsza atlantyckiego, flądry zimowej czy wybranych gatunków śledzia (DeVries, 1993). Ze względu na budowę, masę molową oraz źródło pochodzenia wyróżnia się: AFGP, AFP typ I, AFP typ II, AFP typ III oraz AFP typ IV (Crevel i wsp., 2002). AFP's stosowane są przede wszystkim w celu obniżenia temperatury krioskopowej oraz tłumienie wzrostu zarodków kryształów lodu (Gaukel i wsp., 2014; **H4**). Mechanizm działania białkowych substancji ochronnych opiera się na adsorpcji. W 1977r. Raymond i DeVries jako pierwsi przedstawili model hamowania rekrytalizacji poprzez adsorpcję AFP na powierzchni kryształów lodu. W konsekwencji struktura lodu staje się niestabilna i następuje jej rozpad. Dochodzi do całkowitego oddzielenia molekuł wody od istniejących już kryształów lodu, dzięki czemu dalszy wzrost kryształów jest niemożliwy (Kamińska i Lewicki, 2008; Gaukel i wsp., 2014; **H4**). Kosztowny i uciążliwy proces pozyskiwania AFP's wyklucza ich zastosowanie jako stabilizatorów do żywności na skalę przemysłową.

Karageny, stosowane jako stabilizatory, charakteryzują się masą molową powyżej  $10^6$  Da. Aby uzyskać oligosacharydy o nowych właściwościach stabilizujących, stosuje się proces hydrolizy. Hydrolizaty karagenu nie powinny mieć jednak niższej masy molowej niż  $10^5$  Da, ponieważ mogą negatywnie wpływać na układ pokarmowy człowieka (Delahunty i wsp., 1987; Haijin i wsp., 2003). Zbadano jednak, że część hydrolizatów kappa-karagenu może wykazywać działanie ochronne, a nawet zapobiegać powstawaniu niektórych rodzajów komórek nowotworowych (Haijin i wsp., 2003). W 2009 r. Yang i wsp., udowodnili, że w wyniku hydrolizy



kwasowej kappa karagenu powstają hydrolizaty o różnych masach cząsteczkowych, przez co proces ten jest trudny do kontrolowania.

Poszukiwanie nowych substancji wpływających na ograniczenie nadmiernego wzrostu kryształów lodu w przechowywanej żywności mrożonej stanowi niezwykle interesujący temat badawczy. Właściwości stabilizujące i ochronne oligosacharydów uzyskanych na drodze hydrolizy kwasowej i enzymatycznej frakcji kappa karagenu, właściwie nie były do tej pory przedmiotem badań, sprawdzano jedynie właściwości ochronne samego kappa karagenu (Gaukel i Spiess, 2004; Kamińska i Gaukel, 2009; Gaukel i wsp., 2014).

Zagadnienia te stały się dla mnie założeniami do realizacji kilkuletnich badań, prowadzonych w większości w ramach grantu własnego NCN N312 077 238, pt. Otrzymywanie, charakterystyka i badanie wpływu wybranych biopolimerów na przebieg procesu rekrytalizacji w układach modelowych i lodach spożywczych, którego byłam kierownikiem.

**Cykl publikacji stanowiący osiągnięcie naukowe obejmuje wyniki dotyczące następujących zadań badawczych:**

- pozyskanie biopolimerów na drodze hydrolizy kwasowej i enzymatycznej kappa karagenu oraz określenie masy cząsteczkowej pozyskanych hydrolizatów za pomocą chromatografii żelowej (SEC) (p. 5.2, publikacje **H1**, **H2** i **H6**),
- określenie wpływu otrzymanych hydrolizatów kwasowych, enzymatycznych i kappa karagenu na proces zamrażania i krystalizacji lodu w układach modelowych (roztwory sacharozy); (p. 5.3, publikacje **H1** i **H2**),
- określenie wpływu otrzymanych hydrolizatów kwasowych oraz enzymatycznych na ograniczenie procesu rekrytalizacji w układach modelowych (roztwory sacharozy); (p. 5.4, publikacje **H1** i **H6**),
- dobór składników skutecznie ograniczających proces rekrytalizacji w lodach spożywczych typu sorbet (w oparciu o badania modelowe) oraz porównania wpływu zaproponowanych nowych substancji stabilizujących oraz powszechnie stosowanych stabilizatorów do lodów typu sorbet (p. 5.5, publikacje **H3**, **H4**),
- dobór składników skutecznie ograniczających proces rekrytalizacji w lodach mlecznych (w oparciu o badania modelowe) oraz porównania wpływu zaproponowanych nowych substancji stabilizujących oraz powszechnie stosowanych stabilizatorów do lodów mlecznych (p. 5.6, publikacja **H5**),

**których celem było pozyskanie nowych substancji stabilizujących i zaprojektowanie układu mającego na celu ograniczenie procesu rekrytalizacji w trakcie przechowywania żywności mrożonej.**

**Metodyka – krótka charakterystyka**

**Hydrolizę kwasową** kappa karagenu Fluka (Sigma Aldrich) przeprowadzono przy użyciu kwasu solnego (HCl) lub kwasu siarkowego VI (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) przy pH=3,0 i w

temperaturze 60°C. Po upływie określonego czasu (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1 oraz 1,5 godziny; HCl – 3 godziny) próbki neutralizowano za pomocą NaOH. Zadanie zrealizowano w oparciu o metodykę przedstawioną przez Karlsson i Singh (1999). Dokładny opis umieszczono w publikacjach Kamińska-Dwórznička i wsp. (**H1, H2, H3, H5, H6**).

Prowadzono wiele prac dotyczących **hydrolizy enzymatycznej** kappa karagenu. Najefektywniejszym enzymem rozkładającym wiązania okazała się być kappa karaginaza (Mou i wsp., 2003; Mou i wsp., 2004; Guang-Lei i wsp., 2011). Ze względu jednak na brak jej komercyjnej wersji w pracy podjęto próbę przeprowadzenia hydrolizy przy użyciu β-glukozydazy oraz β-galaktozydazy (inaczej laktaza).

Pierwszym użytym enzymem była β-glukozydaza (Sigma-Aldrich) w buforze cytrynianowo-fosforanowym o pH 4,4, czas hydrolizy 24 godziny (Montero i Romeu, 1993), (wykorzystanie hydrolizatów – publikacja **H2**). Hydrolizę za pomocą β-galaktozydazy (Sigma Aldrich) prowadzono w buforze potasowo-fosforanowym o pH 7,8 (metodyka: Sigma-Aldrich – Product Info., Bhattacharyya i wsp., 2010). Próbki inkubowano w obecności enzymu, w temperaturze 37°C przez 2, 24, 48 i 72 godziny. Po upływie określonego czasu próbkę neutralizowano w temperaturze 48°C (dokładna metodyka w publikacji **H6** oraz doniesieniu **D4**).

**Masę molową** otrzymanych hydrolizatów wyznaczono przy pomocy chromatografii żelowej SEC (ang. Size Exclusion Chromatography), w oparciu o badania przeprowadzone wcześniej przez Karlsson i Singh (1999) oraz Yang i wsp. (2009). Analizę SEC wykonano z zastosowaniem chromatografu cieczowego HPLC firmy Shimadzu, wyposażonego w detektor refraktometryczny (RID-10A), pompę (LC-20AD), piec (CTO-20A) oraz kolumnę (Phenomenox) w ramach zlecenia – Wydział Technologii Drewna, SGGW. Ze względu na niedostępność wzorców karagenowych do skalibrowania kolumny użyto wzorców dekstranowych (Polymer Laboratories).

Roztwory modelowe z wybranymi wariantami stabilizatorów (dokładna metodyka w publikacjach: **H1** i **H2**) **zamrażano** w aluminiowym, cylindrycznym pojemniku o średnicy 5 i wysokości 12,5 cm, który umieszczano w kriostacie firmy HUBER (model CC 505). Zamrażanie prowadzono w temperaturze -20°C. Temperaturę w środku geometrycznym pojemnika z zamrażanym roztworem rejestrowano co 60 sekund za pomocą wielokanałowego termometru cyfrowego MPI-LAB (Metronic Instruments), podłączonego do komputera. Proces zamrażania prowadzono do osiągnięcia w badanym punkcie założonej średniej końcowej temperatury, równej -15°C. Pomiary zmian temperatury roztworów każdego wariantu stężenia powtórzono trzykrotnie.

**Analiza procesu rekryształizacji w roztworach modelowych** polegała na przygotowaniu odpowiednich stężeń i dodatku stabilizatorów, a następnie z każdego z przygotowanych wariantów pobierano próby w ilości 40 μl i umieszczano na szkiełku podstawowym, między dwa umocowane wcześniej za pomocą kleju szkiełka nakrywkowe. Próbę przykrywano kolejnym szkiełkiem nakrywkowym i uszczelniano za pomocą silikonu (dokładna metodyka w publikacjach: **H1, H6; D6**). Przed umieszczeniem próbek w komorze przechowalniczej o stałej, kontrolowanej temperaturze -8°C, zamrażano je w temperaturze -70°C za pomocą zamrażarki National Lab Profi Master przez 60 min. Analiza mikroskopowa miała na celu ocenę procesu rekryształizacji na podstawie zdjęć kryształów lodu w roztworach modelowych

sacharozy wykonanych po 24, 48, 72 oraz 96 godzinach przechowywania w założonej temperaturze (tak aby uzyskać możliwy do opisu postęp rekrytalizacji), w oparciu o wcześniejsze badania procesu rekrytalizacji (Gaukel i Spiess, 2004; Kamińska i Gaukel, 2009; Flores i Goff, 1999a,b; Regand i Goff, 2003).

Przygotowanie próbki lodów spożywczych (sorbetów i lodów mlecznych) odbywało się w temperaturze ujemnej. Polegało na pobraniu, za pomocą szpatułki, ze środka sorbetu niewielkiej ilości materiału do badań. Następnie umieszczono go na schłodzonym szkiełku podstawowym i nałożono również schłodzone szkiełko nakrywkowe.

Zdjęcia roztworów modelowych i lodów spożywczych wykonywane były przy pomocy mikroskopu i kamery firmy Nikon model Alphaphot – 2 YS2. Urządzenia były przystosowane do wykonywania zdjęć w temperaturze ujemnej, dzięki zastosowanemu systemowi chłodzenia Linkam Scientific PE94. Następnie otrzymany obraz przeanalizowano za pomocą programu NIS Elements D. Dokładna metodyka dotycząca obliczeń, statystyki i opisu zdjęć kryształów lodu zamieszczono w publikacjach **H1, H3, H4, H5, H6**.

## **5.2. Pozyskanie biopolimerów na drodze hydrolizy kwasowej i enzymatycznej kappa karagenu oraz określenie masy cząsteczkowej pozyskanych hydrolizatów za pomocą chromatografii żelowej (SEC)**

Celem pierwszego zadania badawczego było przeprowadzenie procesu hydrolizy kwasowej kappa karagenu przy użyciu kwasu siarkowego (VI) oraz kwasu chlorowodorowego (pH 3, temperatura 60°C w przypadku obu użytych kwasów) oraz wyznaczenie mas cząsteczkowych otrzymanych hydrolizatów – prawdopodobnie oligosacharydów. Wyniki zostały zaprezentowane w całym lub okrojonym zakresie w publikacjach **H1, H2, H3 i H5**, gdyż hydrolizaty te były potem wykorzystywane, jako dodatek stabilizujący do układów modelowych i lodów spożywczych, w celu określenia ich roli w ograniczaniu procesu rekrytalizacji w trakcie przechowywania. Firma Sigma Aldrich, z której pochodził użyty do badań kappa karagen nie przedstawia w specyfikacji masy cząsteczkowej tego produktu i zastrzega, że w trakcie przechowywania może on ulegać polimeryzacji i wartość ta może być w związku z tym zmienna w czasie. Podawana w literaturze masa cząsteczkowa kappa karagenu mieści się w zakresie  $0,35 \cdot 10^6$  –  $3 \cdot 10^6$  Da (Rochas i Heyraud, 1981; Karlsson i Singh, 1999; Yang i wsp., 2009). Badane próbki kappa karagenu, jako próby kontrolne miały masę cząsteczkową na poziomie  $3,4 \cdot 10^7$  Da, a jej wartość można tłumaczyć wspomnianą wcześniej polimeryzacją karagenu w trakcie jego przechowywania.

Po analizie chromatogramów wykazałam, że po godzinie hydrolizy kwasem chlorowodorowym średnia masa powstałych hydrolizatów zmniejszyła się ok 3-krotnie, natomiast kwasem siarkowym ok. 4,6-krotnie. Dalsza hydroliza powodowała ciągły rozpad cząsteczek karagenu na łańcuchy o niższej masie. Po dwóch godzinach procesu przy użyciu kwasu solnego nastąpił ponad 2-krotny spadek średniej masy karagenu w stosunku do próbki po godzinie. Hydrolizę z użyciem kwasu chlorowodorowego zakończono po 3 godzinach, w rezultacie otrzymując hydrolizaty o średniej masie cząsteczkowej ok.  $2,7 \times 10^6$  Da. Czas trwania hydrolizy przy pomocy kwasu siarkowego (VI) wynosił 1,5 godziny. Średnia masa łańcuchów karagenu po

procesie zmniejszyła się ok. 10,5-krotnie w stosunku do próby kontrolnej (ok  $3,2 \times 10^6$ ). Podobne wartości po hydrolizie kappa karagenu kwasem chlorowodorowym uzyskali Karlsson i Singh (1999). Masa cząsteczkowa otrzymanych hydrolizatów po 2 godzinach procesu kształtowała się na poziomie  $2,9 \times 10^6$  Da. Yang i wsp., (2009) po przeprowadzeniu hydrolizy kappa karagenu za pomocą kwasu siarkowego (VI) w tych samych warunkach (1,5h przy pH 3 i w temperaturze 60°C) zbadali masy cząsteczkowe uzyskanych hydrolizatów za pomocą spektrometrii masowej, uzyskując masy dla 8 frakcji w przedziale od  $0,65 \times 10^6$  do  $3,35 \times 10^6$  Da.

**Podsumowując, masa cząsteczkowa malała wraz z upływem czasu dla obu przedstawionych wariantów hydrolizy kwasowej. Najniższą masę molową hydrolizatów uzyskano po 3 godzinach hydrolizy kwasem solnym. Zbliżony efekt przyniosła hydroliza z wykorzystaniem kwasu siarkowego (VI) już po upływie 1,5h procesu. Masa uzyskanych hydrolizatów była praktycznie 13-krotnie niższa od wyjściowej masy kappa karagenu.**

Po przeprowadzonej hydrolizie kwasowej postanowiłam sprawdzić również efektywność hydrolizy enzymatycznej. Zadanie to utrudnił brak dostępnych na rynku enzymów karaginyazy, które byłyby w tym przypadku najodpowiedniejsze. Sięgnęłam jednak po inne enzymy działające na typ wiązań występujących w kappa karagenie dając tym samym możliwość sprawdzenia ich działania na związku, do którego nie były zwykle stosowane.

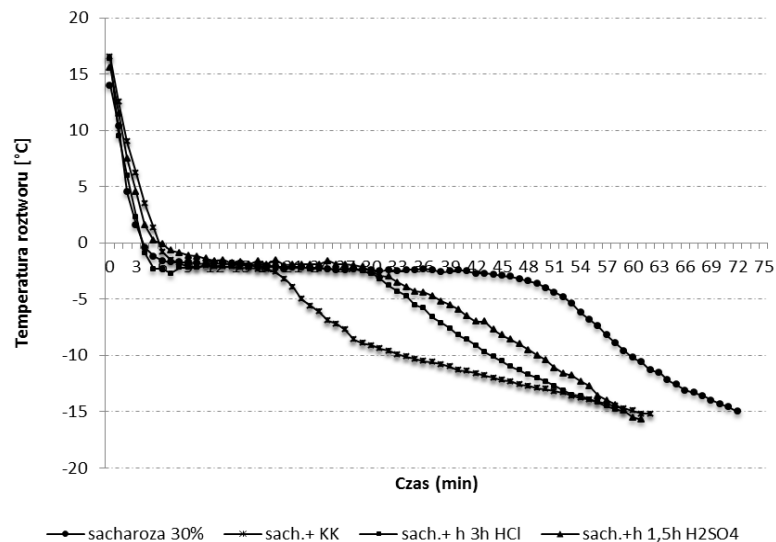
Pierwszym użytym enzymem była  $\beta$ -glukozydaza w buforze cytrynianowo-fosforanowym o pH 4,4 (Montero i Romeu, 1993). Próbkę inkubowano w obecności enzymu przez 24 godziny. Średnia wagowa masa cząsteczkowa po 24-godzinnej hydrolizie enzymatycznej zmniejszyła się ok. 2-krotnie w stosunku do próby kontrolnej. Zaobserwowano niewielkie przesunięcie krzywej rozkładu w kierunku początku układu współrzędnych, co oznacza nieduży spadek średniej masy cząsteczkowej po hydrolizie enzymatycznej. Rozpadowi, podobnie jak w przypadku hydrolizy kwasowej, ulegały przede wszystkim łańcuchy o dużej masie cząsteczkowej, lecz jego efektywność była mniejsza niż w przypadku użycia kwasów.

Proces hydrolizy za pomocą  $\beta$ -galaktozydazy znanej powszechnie, jako laktaza (enzym służący do usuwania laktozy z produktów mlecznych) zgodnie z referencjami firmy Sigma-Aldrich, z której pochodził enzym oraz na podstawie badań przeprowadzonych wcześniej przez Bhattacharyya i wsp., (2010), jak również w oparciu o własne przemyślenia, prowadziłam przez 2, 24, 48 i 72 godziny, w warunkach: pH 7,8 oraz temperatury 37°C (dokładna metodyka w publikacji **H6; D4**). Analiza chromatogramów wykazała niewielki spadek masy cząsteczkowej po 2 i 24 godzinach hydrolizy. Znaczące różnice zaobserwowano dopiero w przypadku próbek hydrolizowanych przez 48 i 72 godziny. Próbki te charakteryzowały się masą molową o ok. 1,2 razy (tj. o ok. 16%) niższą niż wyjściowa próbka kappa karagenu. Ten znikomy efekt w porównaniu do próbek hydrolizowanych za pomocą kwasów może świadczyć o tym, że  $\beta$ -galaktozydaza nie jest najlepszym wyborem w przypadku hydrolizy enzymatycznej kappa karagenu. Rochas i Heyraud (1981) zdegradowali masę cząsteczkową kappa karagenu o ok. 32% przy użyciu laboratoryjnej karaginyazy (pH 8,2; 40°C). Uzyskali ponad 10 frakcji zdegradowanego kappa karagenu, które scharakteryzowali potem za pomocą spektroskopii absorpcyjnej i NMR.

**Podsumowując tę część zadania, hydroliza enzymatyczna nie wykazała wysokiej efektywności w redukcji masy cząsteczkowej kappa karagenu, jednak dalsze zadania badawcze wykażą skuteczność hydrolizatów enzymatycznych w ograniczaniu nadmiernej rekrytalizacji lodu (H6).**

### **5.3. Określenie wpływu otrzymanych hydrolizatów kwasowych, enzymatycznych i kappa karagenu na proces zamrażania, i krystalizacji lodu w układach modelowych (roztwory sacharozy)**

Zagadnienie dotyczące wpływu substancji stabilizujących na poszczególne fazy procesu zamrażania ma istotne znaczenie w ocenie przebiegu procesów krystalizacji, a co za tym idzie następujących potem w trakcie przechowywania procesów rekrytalizacyjnych. Dlatego też zbadalam proces zamrażania modelowych roztworów sacharozy z dodatkiem kappa karagenu, jak również jego hydrolizatów kwasowych i enzymatycznych. Wyniki zaprezentowałam w publikacjach **H1** i **H2**. W publikacji **H1** analizowałam krzywe zamrażania (**rys. 1.** niepublikowany w **H1**) roztworów: 30% sacharozy bez dodatków oraz z dodatkiem kappa karagenu i jego hydrolizatów po hydrolizie kwasowej (po 3h w HCl i po 1,5h w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dodatek kappa karagenu skracał ponad 3 krotnie czas przemiany fazowej w stosunku do sacharozy bez dodatków. Można przypuszczać, że jest to związane z podwyższeniem lepkości roztworu, a także zmianą organizacji cząsteczek wody w roztworze z tym dodatkiem. Gaukel i wsp. (2014) badali lepkość roztworów sacharozy (49% bez dodatków) oraz sacharozy z dodatkiem (0,25 mg/ml) kappa karagenu. Lepkość roztworu przy dodatku karagenu wzrosła niemal dwukrotnie. Dodatek hydrolizatów spowodował skrócenie czasu przemiany fazowej o połowę w odniesieniu do próbki 30% sacharozy bez dodatków, był jednak o połowę dłuższy niż czas przemiany fazowej roztworu z dodatkiem kappa karagenu. Tu również można przypuszczać, że wpływ na ten etap zamrażania miała lepkość roztworów (prawdopodobnie wyższa dla dodatku kappa karagenu, niższa dla dodatku jego hydrolizatów).



**Rys. 1. Krzywe zamrażania sacharozy bez dodatków, z dodatkiem kappa karagenu (KK) oraz jego hydrolizatów kwasowych (po 3h hydrolizy HCl oraz po 1,5h hydrolizy H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); dotyczące badań H1, ale niepublikowane.**

Dodatek hydrolizatów nieznacznie ( $0,2 \div 0,3^{\circ}\text{C}$ ) podwyższał temperaturę krioskopową roztworów sacharozy z dodatkiem hydrolizatów kwasowych, co jest

również widoczne na rys. 1. Ta tendencja jest szczególnie korzystna w przypadku lodów spożywczych, których temperatura krioskopowa nie może być zbyt niska. Duże obniżenie temperatury krioskopowej wpływa na niekorzystne ukształtowanie struktury krystalicznej, która w trakcie przechowywania będzie bardziej mniej odporna na zmiany spowodowane fluktuacją temperatury (Smith i Bradley, 1983; **H1**).

Skrócenie czasu przemiany fazowej i wydłużenie fazy domrażania obserwowano również przy wyższym stężeniu dodatku hydrolizatów kwasowych - 0,05% całości roztworu (w publikacji **H1** - 0,005% całości roztworu), co przedstawiłam w publikacji **H2**. Co zaskakujące, w podobny sposób działał również dodatek hydrolizatu enzymatycznego po hydrolizie  $\beta$ -glukozydazą – skracał czas przemiany fazowej prawie o połowę, wydłużał natomiast fazę domrażania. Hydrolizaty enzymatyczne charakteryzowały się mniejszym stopniem degradacji, jeśli chodzi o masę cząsteczkową niż hydrolizaty kwasowe, ale w podobny sposób modyfikowały przebieg zamrażania roztworów sacharozy, co może sugerować, że nie masa cząsteczkowa, a budowa powstających hydrolizatów ma wpływ na ich właściwości stabilizujące i krioprotekcyjne. Badania przedstawione w publikacji **H2** zostały rozszerzone o zamrażanie 40% roztworów sacharozy bez dodatku, z dodatkiem kappa karagenu, jego hydrolizatów kwasowych i hydrolizatu enzymatycznego (po hydrolizie  $\beta$ -glukozydazą). Podobnie jak w przypadku roztworów 30% nastąpiło skrócenie fazy właściwego zamrażania i wydłużenie domrażania. Zwiększenie stężenia roztworu wpłynęło znacząco jedynie na obniżenie temperatury krioskopowej, w stosunku do temperatury wyznaczonej dla roztworów 30%.

**Przedstawione publikacje H1 i H2 wskazują, że oligosacharydy powstające po hydrolizie kwasowej i enzymatycznej kappa karagenu mogą modyfikować przebieg procesu zamrażania modelowych roztworów sacharozy, a zaprezentowane wyniki są kolejnym krokiem do zrozumienia procesów cieplnych towarzyszących krystalizacji i rekrytalizacji lodu.**

#### **5.4. Określenie wpływu otrzymanych hydrolizatów kwasowych oraz enzymatycznych na ograniczenie procesu rekrytalizacji w układach modelowych (roztwory sacharozy)**

Kolejny etap badań stanowił opis procesu rekrytalizacji w modelowych roztworach sacharozy z dodatkiem kappa karagenu lub jego hydrolizatów.

Analiza jednej próbki wymagała dokładnego obrysowania powierzchni od 300 do 500 kryształów lodu. Pole powierzchni każdego kryształu oraz średnica zastępcza były liczone automatycznie przez program NIS Elements D (ver. 3.00; Nikon). Następnie, na podstawie wyliczonych średnic przygotowano graficzny rozkład wielkości kryształów lodu w próbkach przechowywanych przez 24 i 96 godzin, z wykorzystaniem analizy danych programu Microsoft Excel 2011, analizując parametr  $X_{50}$ , czyli wartość reprezentującą 50% średnic kryształów lodu w próbce po określonym czasie przechowywania, zgodnie z przyjętą metodyką (Flores i Goff, 1999a,b; Regand i Goff, 2003); (**H1**, **H6**). Ten sposób analizy danych jasno pokazuje zmiany wielkości kryształów w funkcji czasu.

Dodatek kappa karagenu wpłynął na ograniczenie wzrostu kryształów, jednak po 96 godzinach przechowywania w temperaturze  $-8^{\circ}\text{C}$  średnica kryształów lodu kształtowała się już na poziomie  $20\ \mu\text{m}$ , przy czym w roztworze sacharozy bez dodatków po tym czasie kryształy lodu były już wielkości ok.  $43\ \mu\text{m}$ . Podobny efekt dla dodatku kappa karagenu do roztworu sacharozy zaobserwowali Regand i Goff (2003). Roztwory sacharozy z dodatkiem  $0,05\%$  kappa karagenu były zamrażane do  $-50^{\circ}\text{C}$ , następnie rozmrażane do temperatury od  $-3,5$  do  $-6^{\circ}\text{C}$ . Średnica zastępcza w otrzymanych próbkach wynosiła  $25\ \mu\text{m}$ . Tę samą tendencję wzrostu kryształów lodu w próbkach z dodatkiem kappa karagenu zaobserwowali również Gaukel i wsp. (2003), Gaukel i Spiess (2004), Drewett i Hartel (2007) oraz Kamińska i Gaukel (2009).

Dodatek hydrolizatów kappa karagenu wyraźnie wpłynął na obniżenie szybkości procesu rekrytalizacji. Zastosowanie kappa karagenu hydrolizowanego HCl miało największy wpływ na zahamowanie wzrostu kryształów w trakcie przechowywania. Po 24 godzinach przechowywana  $50\%$  średnic było na poziomie  $9\ \mu\text{m}$  i wielkość ta nie zmieniła się istotnie po 96 godzinach przechowywania (**H1**). Dodatek kappa karagenu hydrolizowanego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , również miał wpływ na przebieg procesu rekrytalizacji, a w trakcie przechowywania średnica kryształów lodu wzrosła z  $8$  do ok.  $13\ \mu\text{m}$ . Najprawdopodobniej niższa masa cząsteczkowa hydrolizatów ma wpływ na zahamowanie procesu wzrostu kryształów. Efekt ten można zaobserwować dokonując również analizy odpowiednich zdjęć kryształów lodu (**H1**). W roztworach sacharozy z dodatkiem kappa karagenu oraz jego hydrolizatów powstały bardzo regularne okrągłe kryształy, co obserwowali również Gaukel i wsp. (2003), Gaukel i Spiess (2004), Kamińska i Gaukel (2009) oraz Regand i Goff (2003). Widoczne różnice między zdjęciami z próbek z dodatkiem samego kappa karagenu po 24 i 96 godzinach przechowywania, świadczą najprawdopodobniej o wystąpieniu procesu koalescencji pomiędzy sąsiednimi kryształami lodu (**H1** i **H6**). Ponieważ tempo wzrostu kryształów lodu przy dodatku kappa karagenu hydrolizowanego HCl jest znikome, nie zaobserwowałam różnicy ani w wielkości, ani w morfologii kryształów widocznych na zdjęciu po 96 godzinach przechowywania (**H1**). Kryształy lodu w próbce z dodatkiem kappa karagenu hydrolizowanego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  po 24 godzinach przechowywania, są niemal identyczne, jak w roztworze z kappa karagenem niepoddanym degradacji. Tymczasem po 96 godzinach (**H1**) występuje wyraźna różnica w kształtach i rozmiarach kryształów lodu, co wskazuje na wolniejszy proces krystalizacji dla roztworów z dodatkiem hydrolizatów, niż dla próbek z dodatkiem samego kappa karagenu.

Mimo, że hydroliza enzymatyczna nie zmieniła w znacznym stopniu masy cząsteczkowej karagenu ( $16\%$  redukcja), powstałe hydrolizaty również miały wpływ na ograniczenie nadmiernego wzrostu kryształów lodu w roztworach sacharozy. Do badań nad wpływem hydrolizatów enzymatycznych na organicznie procesu rekrytalizacji w układach modelowych wybrano dwa hydrolizaty: po 48 i 72

godzinach hydrolizy za pomocą  $\beta$ -galaktozydazy (powszechnie znana, jako laktaza); (**H6; D4**). W publikacji **H6** wykazałam, że zarówno hydrolizaty po 48 jak i po 72 godzinach hydrolizy silnie ograniczają nadmierny wzrost kryształów lodu w trakcie przechowywania zamrożonych roztworów sacharozy. W roztworze z dodatkiem hydrolizatu h72 powstawały generalnie najmniejsze kryształy lodu - średnica zastępcza na poziomie ok. 5  $\mu\text{m}$ . W roztworach z dodatkiem h48 powstawały kryształy o wielkości ok. 7  $\mu\text{m}$ . Należy jednak podkreślić, że po 96 godzinach przechowywania w roztworach z dodatkiem obu wymienionych hydrolizatów średnica kryształów lodu pozostała praktycznie na niezmiennym poziomie (rys. 1 i tab. 2 w publikacji **H6; D4**).

Zaraz po procesie hydrolizy (zarówno kwasowej, jak i enzymatycznej), zaobserwowałam, że roztwory hydrolizatów wciąż posiadały zdolność do tworzenia sieci żelu oraz zatrzymywania wody. Przypuszczam, że właściwości te (zmodyfikowane procesem hydrolizy) wpływały prawdopodobnie na zmniejszenie mobilności wody w układzie, a co za tym idzie prowokowały przebieg procesów typu topnienie-wzrost, zamiast topnienie-dyfuzja-wzrost, co ma niebagatelne znaczenie, jeśli chodzi o rozmiar powstających kryształów lodu. Biorąc pod uwagę badania Blond (1988), Regand i Goff (2002), Regand i Goff (2003) oraz Hartel (2007), właściwości żelujące polimeru nie są jedynym czynnikiem wpływającym na mechanizm ograniczający nadmierny wzrost kryształów lodu. W roztworze cząsteczki hydrolizatów są uwodnione, a to powoduje, iż nie są one w stanie przyczynić się do utworzenia regularnej struktury krystalicznej. Objętość niezamrożonej fazy wzrasta, a rozmiar kryształów lodu maleje. Uchida i wsp. (2007) wykazali, że dodatek niektórych disacharydów (nieżelujących stabilizatorów) również prowadzi do ograniczenia wzrostu kryształów. Stwierdzili, iż może to wynikać z redukcji rozdziału fazy wodnej i stężonego roztworu oraz poprzez nagromadzenie się dużej ilości miejsc zarodkowania kryształów.

**Biorąc pod uwagę, że zarówno hydrolizaty kwasowe (o bardziej zredukowanej masie), jak i hydrolizaty enzymatyczne (zredukowane w mniejszym stopniu) doskonale ograniczały proces rekrytalizacji w zamrożonych i przechowywanych roztworach modelowych, wnioskuję, że większe znaczenie ma rodzaj i właściwości uzyskanych w procesie hydrolizy oligosacharydów niż ich masa cząsteczkowa.**

#### **5.5. Dobór składników skutecznie ograniczających proces rekrytalizacji w lodach spożywczych typu sorbet (w oparciu o badania modelowe) oraz porównanie wpływu zaproponowanych nowych substancji stabilizujących oraz powszechnie stosowanych stabilizatorów do lodów typu sorbet**

Materiał badawczy do pierwszej części tego zadania stanowiły lody spożywcze typu sorbet. Podstawowymi składnikami każdej z mieszanek były truskawki mrożone, sacharoza, syrop malinowy oraz woda destylowana. Do lodów typu sorbet



zapropnowałam następujące układy stabilizujące (wskaźniki ilościowe – metodyka **H3** i **H4**):

- S1:** żelatyna + ksantan + kappa karagen (**H3, H4**)
- S2:** żelatyna + ksantan + hydrolizat kwasowy h HCl (**H3**)
- S3:** żelatyna + ksantan + hydrolizat kwasowy h H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (**H3**)
- S4:** CRE (przemysłowa mieszanka mono- i diacylogliceroli); (**H4**)
- S5:** żelatyna + mączka chleba świętojańskiego + alkohol (**H4**)
- S6:** żelatyna + guma guar + AFP typ III (**H4**)

- *oznaczenia systemów stabilizujących przyjęłam na potrzeby syntetycznego opisu zadania 5.5*

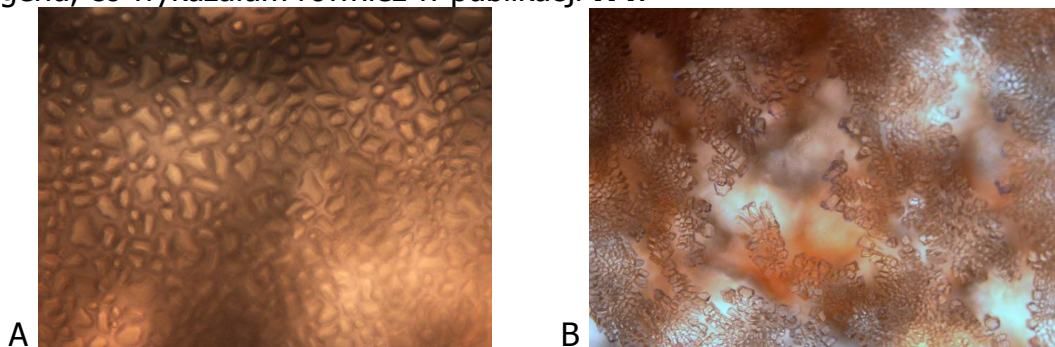
W pierwszej kolejności odmierzone dokładnie składniki sypkie, a następnie rozpuszczano je w fazie płynnej. Aby uzyskać mieszaninę jednorodną, konieczne było zastosowanie wysokiej temperatury, ale tak, żeby nie doprowadzić do stanu wrzenia. Kolejnym etapem było łączenie ciepłego roztworu z mrożonymi truskawkami. Całość homogenizowano przy użyciu domowego blendera firmy Bosch. Tak przygotowana mieszanka trafiała do maszynki do lodów firmy Nemox model Gelato Pro 1700 na okres 45 minut. Otrzymane sorbety poddawane były komputerowej analizie obrazu. Część lodów, przeznaczoną do przechowywania, pakowano w pojemniki o pojemności 500ml i umieszczano w zamrażarce w temperaturze -18°C na okres jednego miesiąca. Po upływie miesiąca sorbety ponownie zostały poddane komputerowej analizie obrazu (metodyka: **H3, H4; D2, D3, D5**).

Po upływie miesięcznego okresu przechowywania 50% średnic w próbkach z dodatkiem kappa karagenu było na poziomie 25µm. Najskuteczniejszym w opóźnieniu wzrostu kryształków lodu okazał się dodatek hydrolizatu, po hydrolizie HCl (system **S2**). W trakcie przechowywania próbki sorbetu z dodatkiem tego hydrolizatu kwasowego, praktycznie nie obserwowano wzrostu średnicy zastępczej kryształów lodu. Z analizy parametru X<sub>50</sub> wynika, że zarówno przed, jak i po procesie przechowywania 50% średnic było na poziomie 8µm. Dodatek hydrolizatu po hydrolizie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (system **S3**) również ograniczał proces rekrytalizacji. W trakcie miesięcznego przechowywania sorbetu z dodatkiem hydrolizatu kwasowego po hydrolizie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wielkość średnicy zastępczej kryształów lodu wzrosła o niecałe 2 µm. Z analizy zdjęć wynika, że dodatek kappa karagenu i jego hydrolizatów wpłynął na ukształtowanie kulistych i bardzo regularnych kryształów lodu w badanych tuż po produkcji sorbetach. W sorbecie z dodatkiem κ-karagenu można zaobserwować wyraźną różnicę wielkości i kształtu kryształów lodu pomiędzy próbką badaną po produkcji i po miesięcznym przechowywaniu, czego nie obserwuje się na zdjęciach sorbetów z dodatkiem hydrolizatów kappa karagenu (**H3; D3**).

Przy porównaniu trzech pozostałych systemów stabilizujących (od **S4** do **S6**), nie wykazano istotnych różnic wielkości powstających kryształów lodu, a najskuteczniejszy w opóźnieniu wzrostu kryształów okazał się dodatek AFP (**S6**). Na podstawie zdjęć próbek sorbetu z dodatkiem białkowych substancji ochronnych obliczyłam, że 50% średnic kryształów lodu po miesiącu przechowywania nie przekraczało 15 µm. Zbliżoną skutecznością w ograniczaniu rekrytalizacji charakteryzował się sorbet z dodatkiem przemysłowego systemu stabilizującego CRE (**S4**). Z analizy parametru X<sub>50</sub> wynikało, że po produkcji 50% średnic kryształów lodu było na poziomie 11 µm, natomiast po upływie okresu przechowywania ich wielkość również nie przekraczała 15 µm. Kryształy lodu w próbkach z dodatkiem alkoholu (**S5**) nie odbiegały kształtem i rozmiarem od tych obserwowanych w próbkach z

dotądkiem innych stabilizatorów. Po miesiącu przechowywania kryształy lodu zwiększyły swoje średnice, co może wskazywać na proces rekryształizacji. Nie były jednak większe niż kryształy lodu w próbkach z dodatkiem kappa karagenu (**S1**). Mieszanka zawierająca dodatek alkoholu ukształtowała owalne, ale różnorodne pod względem wielkości, tzn. duże i małe kryształy lodu. W trakcie procesu przechowywania nastąpił ich wzrost oraz zmiana kształtu na bardziej „kanciaste”. Zdjęcia sorbetu z dodatkiem CRE (**S4**) przed i po przechowywaniu właściwie nie wykazują znacznych różnic. Dodatek AFP wpłynął przede wszystkim na zmianę kształtu kryształów lodu. Powstały kryształy o wyraźnych krawędziach i dobrze widocznej strukturze przestrzennej (**H4; D3**). Podobną zmianę struktury kryształów przy dodatku białek ochronnych opisują też badania Gaukel i wsp. 2014. Przedstawili oni również teorię, że kappa karagen w podobny sposób, co białka AFP wchodzi w interakcję z powierzchnią kryształów ograniczając ich wzrost w określonych kierunkach. Biorąc pod uwagę odmienną naturę polisacharydów i białek trudno podążać za tą teorią. Zdjęcia struktury kryształów lodu w sorbetach wykonane przy okazji realizacji zadania badawczego 5.5., również zdają się temu przeczyć.

Kryształy lodu w próbkach sorbetu z dodatkiem kappa karagenu (rys. 2, zdjęcie A) po miesiącu przechowywania nie są już tak regularne i okrągłe jak tuż po przygotowaniu. Zmiana ich kształtu jest jednak, jak miemam, wynikiem połączenia sąsiadujących kryształów, co definiowałam już wcześniej jako proces koalescencji. Patrząc na zdjęcie kryształów lodu w sorbecie z dodatkiem białek AFP typ III (rys. 2, zdjęcie B) trudno nie spostrzec, że sprawia ono wrażenie trójwymiarowości, a kryształy lodu w niczym nie przypominają tych ze zdjęcia sorbetu z dodatkiem kappa karagenu, co wykazałam również w publikacji **H4**.



Rys. 2. Zdjęcia kryształów lodu w sorbetach z dodatkiem kappa karagenu (A) oraz białka ochronnego AFP III (B); dotyczące badań H3 i H4, ale niepublikowane.

**Podsumowując hydrolizaty kappa karagenu skutecznie ograniczały proces rekryształizacji w lodach typu sorbet i po miesiącu przechowywania wielkość kryształów lodu pozostała praktycznie niezmienną (ok. 12µm), podczas gdy w sorbetach z dodatkiem kappa karagenu kryształy miały średnicę w granicach 30µm. Hydrolizaty okazały się nawet bardziej skuteczne w ograniczaniu nadmiernego wzrostu kryształów lodu niż białko ochronne AFP III i przemysłowa mieszanka stabilizująca CRE (kryształy na poziomie 15-16 µm).**

#### **5.6. Dobór składników skutecznie ograniczających proces rekryształizacji w lodach mlecznych (w oparciu o badania modelowe) oraz porównanie wpływu zaproponowanych nowych**

## **substancji stabilizujących oraz powszechnie stosowanych stabilizatorów do lodów mlecznych**

Lody mleczne są multidispersyjnym układem wielofazowym i ze względu na obecność tłuszczu i specyfikę białek mleka wymagają innego zestawu substancji stabilizujących. Mieszanka, z której przygotowano lody zawierała: 24,2% śmietany (o 30% zawartości tłuszczu), 56,24% odtłuszczonego (0,5%) mleka, 5% odtłuszczonego mleka w proszku, 10% sacharozy i ok. 4% glukozy oraz dodatek systemów stabilizujących (**SM1** do **SM5**); (wskaźniki ilościowe – metodyka **H5; D1**):

**SM1:** żelatyna + guma guar + kappa karagen

**SM2:** żelatyna + guma guar + hydrolizat kwasowy h HCl

**SM3:** żelatyna + guma guar + hydrolizat kwasowy h H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**SM4:** CRE (przemysłowa mieszanka mono- i diacylogliceroli)

**SM5:** żelatyna + guma guar + alkohol

- *oznaczenia systemów stabilizujących przyjęłam na potrzeby syntetycznego opisu zadania 5.6*

Mieszanka składników i stabilizatorów (wyjątek stanowił alkohol dodany po procesie pasteryzacji) była pasteryzowana w temperaturze 85°C przez 3 sekundy i natychmiast schładzana do temperatury pokojowej, po czym przenoszona była do chłodni o temperaturze 4°C na okres minimum 18 godzin. Po tym czasie mieszankę przenoszono do frezera Nemox Gelato Pro 1700 na czas przygotowania - ok. 40 min, a następnie, przygotowane lody, pakowano do pojemników o objętości 0,5 l i przechowywano przez miesiąc w temperaturze -18°C. Otrzymane w ten sposób lody poddawane były komputerowej analizie obrazu, podobnie jak próbki sorbetów.

Największy wymiar kryształów lodu zanotowałam dla lodów mlecznych z dodatkiem kappa karagenu (**SM1**) zarówno po godzinie, jak i po miesiącu przechowywania. Analiza danych wykazała, że 50% średnic po godzinie przechowywania w -18°C było na poziomie ok. 20 µm, a po miesiącu przechowywania wartości te były bliskie progu wyczuwalności, na poziomie 25 µm. Regand i Goff (2003) wykazali, na podstawie badań prowadzonych w układach modelowych z dodatkiem białek mleka, że interakcje na poziomie molekularnym między białkami mleka a stabilizatorami polisacharydowymi, takimi jak kappa karagen, mogą ograniczać ich zdolności do zahamowania nadmiernego wzrostu kryształów lodu. Potwierdzono, że sam kappa karagen wykazuje lepsze efekty, jako stabilizator lodów wodnych (Adapa i wsp., 2000; Kamińska i Gaukel, 2009; Kamińska i Tarnowska, 2010). Lepszym stabilizatorem lodów mlecznych jest iota karagen, który tworzy mocne żełe w obecności jonów wapnia. Nie bez wpływu jest tu również dodatek żelatyny i gumy guar, ale żelujące działanie niektórych stabilizatorów nie jest jedynym i najważniejszym czynnikiem wpływającym na ograniczanie procesów rekrytalizacji (Regand i Goff, 2002; Regand i Goff, 2003). Po analizie zdjęć lodów z dodatkiem kappa karagenu (**H5; D1**) można przypuszczać, że w próbkach przeważały procesy koalescencji między sąsiadującymi kryształami. Wskazują na to wymiary i nieregularność kryształów lodu w próbce po miesiącu przechowywania.

Najsukuteczniejszy w opóźnianiu wzrostu kryształów okazał się być system CRE (**SM4**), czyli sprawdzona przemysłowo mieszanka stabilizatorów. Stwierdziłam, że średnica zastępcza kryształów z tej próbki była najmniejsza i po miesiącu przechowywania lodów nie przekraczała 16 µm (**H5; D1**). W badaniach Regand i Goff (2003) dodatek stabilizatorów (mączka chleba świętojańskiego, karageny)

do roztworu zawierającego beztłuszczowe mleko w proszku, powodował zahamowanie rekrytalizacji skuteczniej, niż w roztworach sacharozy. Głównym składnikiem systemu CRE jest właśnie mączka chleba świętojańskiego. Także w badaniach Palki i Palicha (2008) jedną z najbardziej skutecznych substancji w opóźnianiu wzrostu kryształków lodu w lodach mlecznych okazała się właśnie mączka chleba świętojańskiego. Analizując zdjęcia zaobserwowałam, że podczas przechowywania kształty kryształów uległy zmianie. Po miesiącu przechowywania w temperaturze  $-18^{\circ}\text{C}$ , widać gęsto upakowane, nieco większe kryształy, o wyraźnie zaznaczonych kanciastych krawędziach (**H5; D1**).

Zastosowanie mieszanki żelatyna – guma guar – hydrolizat karagenu po hydrolizie HCl (**SM2**) przyniosło bardzo dobre efekty i w trakcie miesiąca średnica kryształów lodu wzrosła jedynie o ok.  $4\ \mu\text{m}$ . Niewielkie zmiany w strukturze i wielkości kryształów potwierdzają również zdjęcia – **H5; D1**. Kryształy na obu zdjęciach są kuliste i regularne, z frakcją bardzo drobnych kryształków usianych między większymi kryształami. Mimo że w przypadku obu dodatków (CRE i hydrolizat HCl) średnice po miesiącu były wielkościowo porównywalne, to jednak przy dodatku CRE powstawały kryształy o wyraźnie zarysowanych krawędziach, dość gęsto upakowane, trudno było dostrzec wolne przestrzenie między poszczególnymi kryształami.

Tak dobrych efektów nie przyniosło zastosowanie drugiego hydrolizatu kwasowego - po hydrolizie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (**SM3**). Po godzinie od momentu produkcji wielkość kryształów lodu w próbkach z dodatkiem obu hydrolizatów (po HCl i po  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) była praktycznie na tym samym poziomie. W ciągu miesiąca średnica kryształów lodu z dodatkiem hydrolizatu po hydrolizie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wzrosła o ok.  $10\ \mu\text{m}$ .

Alkohol, jak wiadomo, jest efektywnym krioprotektantem (Kozłowicz i Kluza, 2009). Próbka z alkoholem (**SM5**) po godzinie przechowywania miała średnicę zastępczą ( $X_{50}$ ) kryształów lodu na poziomie  $11\ \mu\text{m}$ , tak samo jak próbka z systemem CRE. Jednak po upływie miesiąca od czasu produkcji lodów 50% średnic było na poziomie  $21\ \mu\text{m}$ . Zdjęcia lodów z dodatkiem alkoholu, po godzinie i po miesiącu przechowywania wykazały niewielkie zmiany, jeśli chodzi o morfologię kryształów (**H5**).

**W przypadku lodów mlecznych stwierdziłam, że hydrolizat kappa karagenu po hydrolizie HCl ograniczał nadmierny wzrost kryształów lodu równie skutecznie, co przemysłowa mieszanka mono- i diacylogliceroli. Tak dobrych efektów nie przyniosło zastosowanie hydrolizatu kappa karagenu po hydrolizie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , jednak był on skuteczniejszy w porównaniu z dodatkiem kappa karagenu.**

## 5.9. Podsumowanie i wnioski

Pierwsze zadanie badawcze dotyczyło hydrolizy kwasowej oraz enzymatycznej kappa karagenu, która miała na celu pozyskanie biopolimerów o zredukowanej masie cząsteczkowej. Po tym etapie badań stwierdzono, że:

1. Zarówno hydroliza kwasowa, jak i enzymatyczna pozwoliła na pozyskanie nowych substancji o zredukowanej masie cząsteczkowej w stosunku do wyjściowej próbki kappa karagenu.

2. Porównywalne efekty przyniosło zastosowanie przez 3 h kwasu chlorowodorowego oraz przez 1,5 h kwasu siarkowego – masa cząsteczkowa hydrolizatów była 13-krotnie niższa od masy wyjściowej badanego kappa karagenu.
3. Hydroliza enzymatyczna redukowałą masę cząsteczkową kappa karagenu jedynie 1,2÷2 krotnie w zależności od zastosowanego enzymu, przy czym nie były to enzymy przeznaczone typowo do hydrolizy karagenu ze względu na brak dostępnej przemysłowej kappa karaginazy.

Kolejny etap badań dotyczył wpływu otrzymanych hydrolizatów kwasowych i enzymatycznych na proces zamrażania modelowych roztworów sacharozy. Po tym etapie badań stwierdzono, że:

4. Dodatek hydrolizatów kappa karagenu do modelowych roztworów sacharozy skracał przemianę fazowa i wydłużał fazę domrażania.
5. Przy dodatku otrzymanych hydrolizatów nieznacznie wzrosła temperatura krioskopowa roztworów, co jest korzystne ze względu na możliwość wykorzystania tych dodatków jako substancji stabilizujących lody.

W kolejnym etapie badań analizowano wpływ hydrolizatów kappa karagenu na proces rekrytalizacji w układach modelowych, stwierdzając, że:

6. Zarówno kwasowe jak i enzymatyczne hydrolizaty kappa karagenu skutecznie ograniczały proces rekrytalizacji w trakcie przechowywania zamrożonych roztworów sacharozy.
7. Mimo że hydroliza enzymatyczna w niewielkim stopniu redukowałą masę kappa karagenu, powstałe hydrolizaty wykazywały dobre właściwości inhibitujące postęp rekrytalizacji. Stąd wniosek, że nie masa cząsteczkowa tylko rodzaj uzyskanego w procesie hydrolizy oligosacharydu ma wpływ na jego właściwości ochronne.

W kolejnym etapie badań podjęto próbę wykorzystania hydrolizatów kappa karagenu jako składników skutecznie ograniczających proces rekrytalizacji w lodach spożywczych typu sorbet i lodach mlecznych. Po tym etapie badań stwierdzono, że:

8. Hydrolizaty kwasowe skutecznie hamowały proces rekrytalizacji w przechowywanych lodach typu sorbet i wykazywały lepsze rezultaty niż białko ochronne AFP III i przemysłowy mix mono- i diacylogliceroli (CRE).
9. W przypadku lodów mlecznych pozytywne efekty przyniosło zastosowanie hydrolizatu po hydrolizie HCl, a efekt ten był porównywalny z efektem działania mieszanki przemysłowej CRE. Tak dobrych wyników nie przyniosło zastosowanie hydrolizatu po hydrolizie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, jednak kryształy w próbkach z tym dodatkiem

były mniejsze niż w próbkach lodów mlecznych z dodatkiem kappa karagenu.

**Na podstawie przedstawionych powyżej wniosków szczegółowych z kolejnych zadań badawczych, całość można podsumować następująco: hydrolizaty kappa karagenu zarówno kwasowe jak i enzymatyczne wykazują dobre właściwości inhibitujące proces rekrytalizacji zarówno w układach modelowych jak i w lodach spożywczych. Dokładne zbadanie ich natury oraz właściwości mogłoby stworzyć możliwość ich zastosowania, jako substancji ochraniających strukturę żywności mrożonej.**

## Spis literatury

1. Adapa S., Schmidt K.A., Jeon I.J., Herald T.J., Flores R.A. (2000). Mechanisms of ice crystallization and recrystallization in ice cream: a review. *Food Reviews International*, 16 (3), 259-271
2. Arellano M., Flick D., Benkhelifa H., Alvarez G. (2013). Rheological characterization of sorbet using pipe rheometry during the freezing process. *Journal of Food Engineering*, 119, 385-394
3. Crevel R.W.R., Fedyk J.K., Spurgeon M.J. (2002). Antifreeze proteins: characteristics, occurrence and human exposure. *Food and Chemical Toxicology*, 1, 899-903.
4. Bahramparvar M., Mazaheri Tehrani M. (2011). Application and functions of stabilizers in ice cream. *Food Reviews International*, 27, 389-407
5. Bhattacharyya S., Liu H., Zhang Z., Jam M., Dudeja P.K., Michel G., Linhardt R.J., Tobacman J.K. (2010). Carrageenan-induced innate immune response is modified by enzymes that hydrolyze distinct galactosidic bonds. *Journal Nutrition Biochemistry*, 21, 906-913
6. Delahunty T., Recher L., Hollander D. (1987). Intestinal permeability changes in rodents: a possible mechanism for degraded carrageenan-induced colitis. *Food and Chemical Toxicology*, 25, 113-118
7. DeVries A.L. (1983). Antifreeze Peptides and Glycopeptides in Cold Water Fishes. *Annual Review of Physiology*, 45, 245-260
8. Drewett E.M., Hartel R.W. (2007). Ice crystallization in a scraped surface freezer. *Journal of Food Engineering*, 78, 1060-1066
9. Flores A.A., & Goff H.D. (1999a). Ice crystal size distributions in dynamically frozen model solutions and ice cream as affected by stabilizers. *Journal of Dairy Science*, 82, 1399-1407
10. Flores A.A., & Goff H.D. (1999b). Recrystallization in ice cream after constant and cycling temperature storage conditions as affected by stabilizers. *Journal of Dairy Science*, 82, 1408-1415
11. Gaukel V., Karl A., Müller F., Spieß W. (2003). Einfluss von Antifrierproteinen auf die Rekristallisation von Eis in Modelllösungen für Eiskrem. *Chemie Ingenieur Technik*, 8, 1073
12. Gaukel V., Spiess W.E.L. (2004). Untersuchungen zum Einfluss von Antifrierproteinen auf die Rekristallisation von Eis während der Gefrierlagerung, dargestellt an Modelllösungen für Eiskrem. Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, GCA-Verlag Herdecke
13. Gaukel V., Leiter A., Spiess W.E.L. (2014). Synergism of different fish antifreeze proteins and hydrocolloids on recrystallization inhibition of ice in sucrose solutions. *Journal of Food Engineering*, 141, 44-50

14. Goff H.D., Caldwell K.B., Stanley D.W. & Maurice T.J. (1993). Influence of polysaccharides on the glass transition in frozen sucrose solutions and ice cream. *Journal of Dairy Science*, 76, 1268-1277
15. Gruda Z., Postolski J. (1999). Zamrażanie żywności. WNT, Warszawa 443-461
16. Guang-Lei L., Yang L., Zhe C., Zhen-Ming C. (2011). Purification and characterization of  $\kappa$ -carrageenase from the marine bacterium *Pseudoalteromonas porphyrae* for hydrolysis of  $\kappa$ -carrageenan. *Process Biochemistry*, 46, 265-271
17. Haijin M., Xiaolu J., Huashi G. (2003). A  $\kappa$ -carrageenan derived oligosaccharide prepared by enzymatic degradation containing anti-tumor activity. *Journal of Applied Phycology*, 15, 297-303
18. Heiss R., Eichner K. (2002). *Haltbarmachen von Lebensmitteln. Chemische, physikalische und mikrobiologische Grundlagen der Verfahren.* Auflage. Springer, Berlin, 169-170
19. Kamińska A., Lewicki P.P. (2008). Metody ograniczania krystalizacji lodu w procesie zamrażania. *Przemysł Spożywczy*, 9, 24-29
20. Kamińska A., Gaukel V. (2009). Kontrola wzrostu kryształów w lodach spożywczych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1, 57-64
21. Kamińska A., Tarnowska E. (2010). Wpływ dodatków stabilizujących na strukturę kryształów lodu, jakość sensoryczną i właściwości fizyczne lodów mlecznych. *Wpływ Procesów Technologicznych na Właściwości Materiałów i Surowców Roślinnych*, PAN, Warszawa
22. Karlsson A., & Singh S.K. (1999). Acid hydrolysis of sulphated polysaccharides. Desulphation and the effect on molecular mass. *Carbohydrate Polymers*, 38, 7-15
23. Kozłowicz K., Kluza F. (2009). Wpływ dodatków napojów alkoholowych na proces zamrażania sorbetów owocowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1, 65-72
24. Kozłowicz K. (2012). Charakterystyka wykorzystania wybranych substancji kriochronnych w zamrażaniu i przechowywaniu żywności. *Acta Scientiarum Polonorum, Technica Agraria*, 11 (3-4), 13-24
25. Montero M.A., Romeu A. (1993). Properties of almond beta-glucosidase immobilized on concanavalin A-sepharose. *Biochemistry and Molecular Biology International*, 30 (4), 685-689
26. Mou H., Jiang X., Liv Z., Guan H. (2003). A kappa-carrageenan derived oligosaccharide prepared by enzymatic degradation containing anti-tumor activity. *Journal of Applied Phycology*, 15 (5), 297-303
27. Mou H., Jiang X., Liv Z., Guan H. (2004). Structural analysis of kappa-carrageenan oligosaccharides released by carrageenase from marine *Cytophaga* MCA-2. *Journal of Food Biochemistry* 28, 245-260
28. Palka A., Palich P. (2008). Wpływ fluktuacji temperatury przechowywania na wybrane cechy jakościowe lodów. *Acta Agrophysica*, 12, 755-765
29. Regand A., & Goff H.D. (2002). Effect of biopolymers on structure and ice recrystallization in dynamically frozen ice cream model system. *Journal of Dairy Science*, 85, 2722-2732
30. Regand A., Goff H.D. (2003). Structure and ice recrystallization in frozen stabilized ice cream model systems. *Food Hydrocolloids*, 17, 95-102

31. Rochas C., Heyraud A. (1981). Acid and Enzymic Hydrolysis of Kappa Carrageenan. Polymer Bulletin, 5, 81-86
32. Smith K.E., & Bradley J.R. (1983). Effects on Freezing Point of Carbohydrates Commonly Used in Frozen Desserts. Journal of Dairy Science, 66, 2464-2467
33. Sutton R. L., Wilcox J. (1998). Recrystallization in model ice cream solution as affected by stabilizer concentration. Journal of Food Science, 61, 9-11
34. Uchida T., Nagayama M., Shibayama T., Gohara K. (2007). Morphological investigations of disaccharide molecules for growth inhibition of ice crystals. Journal of Crystal Growth, 299, 125-135
35. Yang B., Yu G., Zhao X., Jiao G., Ren S., Chai W. (2009). Mechanism of mild acid hydrolysis of galactan polysaccharides with highly ordered disaccharide repeats leading to a complete series of exclusively odd-numbered oligosaccharides. FEBS Journal, 276 (7), 2125–2137

#### **Doniesienia naukowe związane z osiągnięciem naukowym stanowiącym podstawę postępowania habilitacyjnego**

**D1 Kamińska-Dwórznička Anna**, Samborska Katarzyna, Rybak Katarzyna. Wpływ hydrolizatów kappa karagenu na ograniczenie nadmiernego wzrostu kryształów w lodach mlecznych. Materiały konferencyjne IV Sympozjum Inżynierii Żywności, Warszawa, 1-2 lipca 2014 r., str. 73.

**D2 Kamińska-Dwórznička Anna**, Samborska Katarzyna, Matusiak Magdalena. Wpływ wybranych stabilizatorów na ograniczenie rekrytalizacji w lodach spożywczych typu sorbet. Materiały konferencyjne „XVI Konferencji Naukowo-Technicznej BEMS”, Lublin, 9-12 września 2014, str. 50.

**D3 Kamińska-Dwórznička Anna**, Matusiak Magdalena, Samborska Katarzyna, Witrowa-Rajchert D. The influence of kappa carrageenan and its hydrolystaes on recrystallization process in sorbets. Materiały konferencyjne 1<sup>st</sup> Congress On Food Structure Design, Porto, 14-17 października 2014 r., str. 128.

**D4 Kamińska-Dwórznička Anna**, Skrzypczak Paulina, Samborska Katarzyna. Enzymatyczne hydrolizaty kappa karagenu jako ochrona przed nadmiernym wyrostem kryształów lodu przy przechowywaniu żywności mrożonej. Materiały konferencyjne Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Metody fizyczne w badaniu środowiska rolno-spożywczeo i leśnego”, Malinówka k. Ełku, 9-11 września 2015 r., str. 29.

**D5 Kamińska-Dwórznička Anna**, Rosiak Ewelina, Samborska Katarzyna. Wpływ enzymatycznych hydrolizatów kappa karagenu na ograniczenie rekrytalizacji w sorbecie truskawkowym. Materiały konferencyjne V Sympozjum Inżynierii Żywności, Warszawa, 21-23 czerwca 2016 r, str. 63.

**D6 Kamińska-Dwórznička Anna**, Tarkowska Sylwia, Samborska Katarzyna. Ocena metod badania i opisu procesu rekrytalizacji w układach modelowych i lodach spożywczych. Materiały konferencyjne XVII Konferencji Naukowo-Technicznej BEMS, Białowieża, 21-23 września 2016 r., str. 77.

## **6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych**

Urodziłam się 7 lutego 1976 r. w Mińsku Mazowieckim. Egzamin maturalny zdałam w 1995 r. w I LO w Mińsku Mazowieckim, po czym w latach 1995-2000 studiowałam kierunek technologia żywności i żywienie człowieka na Wydziale Technologii Żywności (obecnie Wydział Nauk o Żywności) SGGW w Warszawie. Pracę magisterską pt. „Badanie procesu wymiany ciepła podczas zamrażania jabłek



*wstępnie odwodnionych osmotycznie*” wykonywałam w Katedrze Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji pod kierunkiem Dr inż. Zbigniewa Pałachy. Po ukończeniu studiów magisterskich w 2000 r. zostałam przyjęta na studia doktoranckie na tym samym wydziale. Pracę doktorską pt. *„Ruch masy w materiale odwodnianym poddanym procesowi zamrażania i rozmrażania”* realizowałam w Katedrze Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji pod kierunkiem Prof. dr hab. Piotra P. Lewickiego.

Po uzyskaniu stopnia doktora (marzec 2005 r.) zostałam zatrudniona w Katedrze Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji Wydziału Nauk o Żywności SGGW w Warszawie początkowo na stanowisku specjalisty naukowo-technicznego, następnie asystenta, a rok później adiunkta. Tematyka badawcza zespołu katedry obejmuje zagadnienia związane z operacjami jednostkowymi oraz wymianą ciepła i masy w czasie przetwarzania i utrwalania żywności (szczególnie przez suszenie i zamrażanie) oraz właściwościami fizykochemicznymi żywności (m.in. właściwościami sorpcyjnymi, funkcjonalnymi, teksturalnymi, akustycznymi). Profil moich zainteresowań naukowych od początku związany był z tematyką zamrażania żywności. W lutym 2007 roku zostałam stypendystką DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) i rozpoczęłam pracę nad nowym projektem realizowanym na Uniwersytecie w Karlsruhe (Instytut fuer Bio und Lebensmitteltechnik, Universität Karlsruhe T.H.). Oryginalny tytuł prowadzonego projektu: *„The influence of enzyme degraded carbohydrate polymers and some type of antifreeze proteins (AFPs) on the recrystallization of ice”*. Ten temat również częściowo pokrywał się z moimi poprzednimi zainteresowaniami, ponieważ rekrytalizacja jest jednym z najpoważniejszych problemów przechowywania żywności mrożonej. Temat kontynuowałam również po powrocie do pracy w SGGW, a uzyskane w 2010 roku środki na grant badawczy NCN pozwoliły na rozszerzenie badań nad związkami ograniczającymi proces rekrytalizacji. Ścisła współpraca z kierownikiem katedry (do 2008 r. Prof. dr hab. Dorota Witrowa-Rajchert, od 2008 r. Prof. dr hab. Andrzej Lenart, obecnie Prof. dr hab. Dorota Witrowa-Rajchert) oraz pozostałymi pracownikami pozwoliła mi podjąć badania w kilku kierunkach, wśród których dominujący jest ten autorski, związany z pozyskiwaniem nowych substancji ograniczających nadmierny wzrost kryształów lodu w żywności mrożonej, a pozostałe wynikają ze współpracy z innymi pracownikami katedry.

Poniżej zaprezentowałam opis moich kierunków badawczych, z przedstawieniem publikacji i doniesień z nimi związanych, według następującej kolejności:

- Wymiana ciepła i masy w materiale wstępnie odwodnionym osmotycznie, zamrożonym i przechowywanym (**p. 6.1**)
- Badanie procesu zamrażania i określenie udziału wody niewymrożonej w modelowych roztworach sacharozy oraz sokach owocowych i warzywnych (**p. 6.2**)
  - Badanie procesu zamrażania soków owocowych i warzywnych (**p. 6.2.1**)
  - Badanie procesu zamrażania modelowych roztworów sacharozy (**p. 6.2.2**)
- Kontrola wzrostu kryształów lodu w układach modelowych i lodach spożywczych (**p. 6.3**)
- Suszenie rozpyłowe miodu i materiałów biologicznie czynnych (**p. 6.4**)
- Właściwości teksturalne produktów ekstrudowanych (**p. 6.5**).

## **6.1. Wymiana ciepła i masy w materiale wstępnie odwodnionym osmotycznie, zamrożonym i przechowywanym**

Na temat wymiany ciepła i masy w materiale wstępnie odwodnionym osmotycznie, zamrożonym i przechowywanym opublikowałam 9 artykułów, z czego 6 po uzyskaniu stopnia doktora, w tym 2 w czasopismach znajdujących się w bazie Web of Science oraz artykuł przeglądowy (przedrukowany w 2 wydawnictwach) dotyczący metody utrwalania określanej, jako D-F (dehydrofreezing). Część badań prezentowanych w tych publikacjach była tematem mojej rozprawy doktorskiej.

Metoda „dehydrofreezing” (D-F), scharakteryzowana w publikacjach przeglądowych (**4, 6**), polega na wstępnym usunięciu wody do utraty ok. 50% masy przez odwadniany materiał. Usuwanie wody może być realizowane przez suszenie konwekcyjne lub odwadnianie osmotyczne, przy czym odwadnianie jest ekonomicznie korzystniejszą metodą. Uzyskanie wystarczająco trwałego produktu wymaga jeszcze utrwalenia, więc stosowane jest zamrażanie. W efekcie można uzyskać produkt zamrożony o zredukowanej zawartości wody, zredukowanej masie i objętości oraz korzystnym wyglądem po rozmrożeniu. Metoda D-F ma również korzystny aspekt ekonomiczny. Półprodukt o obniżonej zawartości wody zamraża się krócej, a koszty opakowań i transportu są znacznie niższe niż przy tradycyjnych metodach produkcji mrożonek (**1, 4, 6, 8, D13**).

Początkowy etap badań dotyczył wpływu wstępnej obróbki osmotycznej na przebieg procesu zamrażania i rozmrażania jabłek. Badania dotyczyły materiału odwodnionego osmotycznie, w roztworze sacharozy o stężeniu 61,5% przez 3 godziny w temperaturze 30°C oraz przez 1 godzinę w 70°C, a następnie zamrożonego w -35°C. Surowiec stanowiły jabłka odmiany Idared, z których wykrawano plastry spełniające warunki płyty nieskończonej (**3, D14**). Obróbka osmotyczna wpłynęła na przebieg procesu zamrażania. Czas schładzania i przemiany fazowej był krótszy, natomiast czas domrażania uległ wydłużeniu, przy czym całkowity czas zamrażania próbek był krótszy. Obniżyła się temperatura krioskopowa zarówno próbek odwodnionych, jak i odwodnionych, przechowywanych w warunkach chłodniczych, a następnie zamrożonych. Nie stwierdzono jednak zależności między ilością dyfundującej sacharozy w próbkach, a wyznaczoną dla nich temperaturą krioskopową. Czas rozmrażania próbek wydłużył się w stosunku do czasu ich zamrażania (**3, 9, D7, D8, D14**).

Celem kolejnego zadania była analiza procesu przenoszenia masy w jabłkach oraz 4 rodzajach żeli modelowych w procesie odwadniania (3h w 30°C i 1h w 70°C), a następnie chłodniczego i zamrażalniczego przechowywania. Określiłam również, w jakim stopniu proces rozmrażania modyfikował profil stężeń sacharozy w materiale. Po procesie odwadniania osmotycznego stwierdzono wnikanie sacharozy do warstwy odległej 5,0 mm od powierzchni próbek jabłka. W odległości powyżej 5,0 mm zawartość sacharozy i suchej substancji zbliżyła się do poziomu odpowiadającego zawartości sacharozy i suchej substancji w jabłku surowym. W próbkach żeli modelowych sacharoza wnikała znacznie głębiej i nawet w odległości 10,0 mm od powierzchni próbek zawartość sacharozy była wyższa niż w żelach przed obróbką osmotyczną. W próbkach przechowywanych następowało wyrównywanie stężeń zależne od temperatury i czasu przechowywania (wyjątek stanowił żel agarowy przechowywany miesiąc w temperaturze -35°C, po okresie przechowywania profil stężenia sacharozy nie zmienił się). We wszystkich próbkach profil stężenia cukru

kształtował się podobnie do profilu suchej substancji. Proces rozmrażania modyfikował profil stężenia sacharozy i suchej substancji w próbkach.

Współczynnik dyfuzji sacharozy, wyznaczony dla próbek przechowywanych w warunkach chłodniczych, wzrastał wraz ze zwiększaniem temperatury przechowywania (**2, 4, 8, D10, D12, D14**). Dla próbek przechowywanych w warunkach zamrażalniczych współczynnik dyfuzji był tym niższy, im niższa była temperatura przechowywania (**1, 5, 8, D11, D12, D14**). Dla próbek odwodnionych godzinę w 70°C współczynniki dyfuzji były wyższe, niż dla próbek odwodnionych 3 godziny w 30°C. Wydłużenie czasu przechowywania wpływało na pogorszenie warunków dyfuzji, dlatego też energia aktywacji wyznaczona dla dłuższego czasu przechowywania była wyższa. Komputerowa analiza struktury materiału odwodnionego i przechowywanego wykazała, że odwadnianie osmotyczne połączone z procesem zamrażania w znacznym stopniu modyfikowało strukturę tkanki jabłka (**2, 8**).

Podsumowując, w tym etapie badań stwierdziłam, że: 1) odwadnianie osmotyczne modyfikowało przebieg procesów zamrażania i rozmrażania jabłek; 2) wytworzona różnica stężeń sacharozy w procesie odwadniania osmotycznego prowadziła do przenoszenia masy wewnątrz materiału, a szybkość tego procesu zależała od temperatury tkanki i czasu przechowywania; 3) współczynnik dyfuzji sacharozy próbek przechowywanych chłodniczo wzrastał ze wzrostem temperatury przechowywania, a próbek przechowywanych w warunkach zamrażalniczych, był tym niższy im niższa była temperatura przechowywania; 4) odwadnianie osmotyczne połączone z procesem zamrażania w znacznym stopniu modyfikowało strukturę tkanki badanego materiału.

1. Lewicki P.P., **Kamińska A.** (2015). Diffusion of sucrose in osmo-dehydrofrozen Apple. *International Journal of Food Properties*, 18(10), 2110-2123
2. **Kamińska A.**, Lewicki P.P., Malczyk P. (2008). Mass transfer in osmotically dehydrated apple stored at temperatures above zero. *Journal of Food Engineering*, 86(1), 140-149
3. **Kamińska A.**, Lewicki P.P. (2006). Wpływ wstępnej obróbki osmotycznej na przebieg procesów zamrażania i rozmrażania jabłek. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2(47) Supl., 101-107
4. **Kamińska A.**, Lewicki P.P. (2006). Metoda dehydrofreezing (D-F) – znaczenie i przyszłość (Dehydrofreezing metod (D-F) – Meaning and Future) – **Przedruk za zgodą autora i Przemysłu Spożywczego (2005, 9(59), 12-15)**, *Chłodnictwo*, XLI, 10, 38-41
5. **Kamińska A.**, Lewicki P.P. (2005). Ruch masy w żelach modelowych i jabłkach odwodnionych osmotycznie, zamrożonych i przechowywanych (Mass motion in model gels and apples dehydrated by osmosis, frozen and stored). *Inżynieria Rolnicza*, IX, 9(69), 167-173
6. **Kamińska A.**, Lewicki P.P. (2005). Metoda dehydrofreezing (D-F) – znaczenie i przyszłość (Dehydrofreezing metod (D-F) – Meaning and Future). *Przemysł Spożywczy*, 59(9), 12-15
7. **Kamińska A.**, Lewicki P.P. (2002). Ruch masy w jabłkach odwodnionych osmotycznie i przechowywanych w zróżnicowanej temperaturze. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 3 (32), Kraków, Supl., 73-79
8. **Kamińska A.**, Lewicki P.P. (2002). Dyfuzja sacharozy w materiale odwodnionym osmotycznie i przechowywanym w różnej temperaturze". *Inżynieria Rolnicza*, 5(38), 111-117

9. Pałacha Z., **Kamińska A.** (2001). Wpływ wstępnej obróbki osmotycznej na przebieg procesu zamrażania jabłek. *Chłodnictwo*, XXXVI, 3, 44–47

### **Doniesienia naukowe związane z zadaniem badawczym 6.1.**

**D7 Kamińska A.**, Pałacha Z. (2001). Badanie procesu wymiany ciepła podczas zamrażania jabłek wstępnie odwadnianych osmotycznie. Materiały konferencyjne XXXII Sesji Naukowej Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN, „Technologia żywności a oczekiwania konsumentów” (red. T. Haber, H. Porzucek), Warszawa, stron 6 (płyta CD)

**D8 Pałacha Z., Kamińska A.** (2001). Effect of osmotic pre-treatment on the process of apple freezing. Materiały konferencyjne – 3rd International Conference of PhD Students, Agriculture University of Miskolc Press, Miskolc, 207-214

**D9 Kamińska A.**, Lewicki P.P. (2002). Ruch masy w materiale odwodnionym osmotycznie i przechowywanym w zróżnicowanej temperaturze”. Materiały konferencyjne - VII Sesja Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Wrocław-Oleśnica, 67

**D10 Kamińska A.**, Lewicki P.P. (2003). Mass transfer in osmotically dehydrated material stored at different temperatures. Materiały konferencyjne - 4th International Conference of PhD Students, Agriculture University of Miskolc, Hungary, 311-315

**D11 Kamińska A.**, Lewicki P.P. (2003). Ruch masy w materiale odwodnionym osmotycznie, zamrożonym, przechowywanym, a następnie rozmrożonym”. Materiały konferencyjne XXXIV Sesji Naukowej Komitetu Nauk o Żywności PAN, Jakość polskiej żywności w przededniu integracji Polski z Unią Europejską, Wrocław, 112

**D12 Kamińska A.**, Lewicki P.P. (2004). Ruch masy w żelach modelowych odwodnionych osmotycznie, zamrożonych i przechowywanych”. Materiały konferencyjne - XI Konferencja Naukowo-Techniczna, BEMS, Koszalin-Darłówek, 84

**D13 Kamińska A.**, Lewicki P.P. (2005). “Dehydrofreezing” jako metoda utrwalania gwarantująca jakość żywności mrożonej, V Jubileuszowa Konferencja Naukowa z cyklu: Jakość i Bezpieczeństwo Żywności, Białobrzegi nad Zalewem Zegrzyńskim, 29-30

**D14 Kamińska A.**, Lewicki P.P. (2006). Wpływ wstępnej obróbki osmotycznej na przebieg procesów zamrażania i rozmrażania jabłek. Jakość i zdrowotne cechy żywności. Materiały konferencyjne XI Sesji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Warszawa, 36

## **6.2. Badanie procesu zamrażania i określenie udziału wody niewymrożonej w modelowych roztworach sacharozy oraz sokach owocowych i warzywnych**

### **6.2.1. Badanie procesu zamrażania soków owocowych i warzywnych**

Jako wstęp do badań nad wpływem dodatku substancji ograniczających krystalizację lodu na przebieg procesu zamrażania, krystalizacji i rekrystalizacji przeprowadziłam doświadczenia z zakresu zamrażania soków owocowych, warzywnych oraz modelowych roztworów sacharozy. Pierwsza publikacja dotyczyła wpływu kwasu askorbinowego, alkoholu etylowego oraz białek ochronnych AFGP (antifreeze- glicoprotein) na przebieg procesu zamrażania soku jabłkowego o różnym stężeniu oraz soku buraczanego o ekstrakcie 10%. Stwierdziłam, że temperatura krioskopowa soku jabłkowego zamrażanego w zróżnicowanej temperaturze była tym niższa, im wyższe było stężenie próbki soku. Wraz ze wzrostem stężenia soku jabłkowego, wydłużeniu uległ całkowity czas zamrażania. Dodatek kw. askorbinowego, alkoholu i AFGP nie wpłynął znacząco na wartość temperatury

krioskopowej soku jabłkowego (**10; D15**). Natomiast zarówno dodatek kw. askorbinowego, jak i dodatek AFGP wpłynęły na obniżenie temperatury krioskopowej soku buraczanego, różnice te wynikają z obecności cukrów w soku jabłkowym. Pod wpływem kwasu askorbinowego oraz AFGP czas przemiany fazowej w obu rodzajach soku uległ znacznemu wydłużeniu. Dodatek kwasu askorbinowego oraz AFGP do soków jabłkowego i buraczanego (zamrażanych w temperaturze  $-20^{\circ}\text{C}$ ), spowodował wydłużenie całkowitego czasu zamrażania, natomiast dodatek alkoholu spowodował skrócenie całkowitego czasu zamrażania (**10; D15**).

Kolejne eksperymenty dotyczyły zamrażania soków owocowych bez dodatków, na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metodę wyliczania udziału wody niewymrożonej. Zamrażanie soków: wiśniowego, jabłkowego, z czarnej porzeczki, o stężeniu 30 i 40%, prowadziłam w temperaturze  $-20^{\circ}\text{C}$ , przy użyciu kriostatu. Z krzywych mrożenia wykreślonych w różnych warunkach pomiarowych (dla soku jabłkowego i wiśniowego), określiłam czas trwania procesu zamrażania oraz temperaturę krioskopową. Udział wody niewymrożonej określiłam na podstawie obliczeń korzystając ze wzoru Raoult'a oraz bilansu masowego procesu zagęszczania. Temperatura krioskopowa soków była tym niższa, im wyższe było stężenie badanego soku (**11; D16**). Wraz ze wzrostem stężenia skróceniu uległ całkowity czas zamrażania soku jabłkowego i wiśniowego, natomiast całkowity czas zamrażania soku z czarnej porzeczki wydłużył się. Przy tej samej średniej temperaturze końcowej najwięcej wody wymarzało w próbkach soku jabłkowego, a najmniej w próbkach soku z czarnej porzeczki. Niezależnie od rodzaju soku więcej wody wymarzało w próbkach o wyższym stężeniu (**11**).

Badalam również, wpływ dodatku substancji ochronnych (krioprotektantów) takich jak: alkohol, chlorek sodu oraz kwas askorbinowy na zakres temperatury krioskopowej i przebieg procesu zamrażania soku z ziemniaka (**14; D18**). Zamrażanie prowadziłam w kriostacie, w temperaturze  $-20^{\circ}\text{C}$ . Podobnie jak przy badaniu soków owocowych temperaturę krioskopową oraz długość poszczególnych etapów procesu zamrażania odczytałam z krzywych mrożenia, a przy pomocy bilansu masowego procesu zagęszczania obliczyłam również zawartość wody wymrożonej i niewymrożonej w badanych próbkach. Badanie dowiodło, że dodatek wszystkich substancji ochronnych spowodował obniżenie temperatury krioskopowej zamrażanych próbek. Najniższą temperaturę krioskopową ( $-2,6^{\circ}\text{C}$ ) zanotowano dla soku z dodatkiem NaCl. Całkowity czas zamrażania wszystkich badanych próbek uległ skróceniu w wyniku dodatku substancji ochronnych. Najwięcej wody (91,69%) uległo wymrożeniu w próbce soku z dodatkiem NaCl, co koreluje z obniżeniem punktu krioskopowego.

Podsumowując, w tym etapie badań stwierdziłam, że: 1) dodatek naturalnych krioprotektantów, takich jak: kwas askorbinowy, alkohol czy AFGP modyfikował przebieg procesów zamrażania soków owocowych i warzywnych; 2) wyższe stężenie soków owocowych obniżało temperaturę krioskopową oraz skracало proces zamrażania; 3) więcej wody wymarzało w próbkach o wyższym stężeniu, dla soku z

ziemniaka najwięcej wody wymarzało przy dodatku NaCl, co korelowało z obniżeniem punktu krioskopowego w przypadku dodatku substancji dysocjujących (zgodne z prawem Raoult'a).

### 6.2.2. Badanie procesu zamrażania modelowych roztworów sacharozy

Po pierwszych doświadczeniach z hydrolizą kwasową kappa karagenu przeprowadziłam szereg wstępnych badań nad wpływem kappa karagenu i jego hydrolizatów na przebieg procesu zamrażania modelowych roztworów sacharozy w odniesieniu do sacharozy bez dodatków i z dodatkiem białek ochronnych AFP (**13; D17**). Badaniu poddano próbki roztworów sacharozy o stężeniu 30% zamrożone w temperaturze -20°C za pomocą kriostatu. Wyniki badań wykazały, że najdłużej zamrażała się próbka z dodatkiem proteiny AFP III. Ponadto, w przypadku tej próbki, w porównaniu z próbką bez dodatków, wydłużeniu uległa faza domrażania natomiast czas przemiany fazowej uległ skróceniu o 12 minut. Próbki z dodatkiem hydrolizatów kappa karagenu zamrażały się krócej niż próbki z dodatkiem samego kappa karagenu, co potwierdziły również kolejne badania (**H1, H2**). Czas domrażania próbek zawierających hydrolizaty uległ wydłużeniu o 30 minut w stosunku do czasu zamrażania próbek bez dodatków oraz o 20 minut w stosunku do próbek z dodatkiem karagenu. Dodatek hydrolizatów, podobnie jak dodatek kappa karagenu, skracał czas przemiany fazowej o ok. 80%. Każda z użytych substancji wpłynęła na podwyższenie temperatury krioskopowej o ponad 1°C. Określenie procentowego udziału wody wymrożonej i niewymrożonej w zamrażanych modelowych roztworach sacharozy, było kolejnym etapem tych badań. Dodatek substancji ochronnych nie wpłynął jednak istotnie na zmianę zawartości wody wymrożonej i niewymrożonej, w badanych roztworach (**12; D17**).

Podsumowując, w tym etapie badań stwierdziłam, że: 1) dodatek hydrolizatów kappa karagenu skracał przemianę fazową w odniesieniu do próbki sacharozy bez dodatków, była ona jednak dłuższa niż w roztworze sacharozy z dodatkiem karagenu niehydrolizowanego; 2) dodatek hydrolizatów w niewielkim stopniu podwyższał temperaturę krioskopowa roztworów i praktycznie nie wpływał na ilość wody wymrożonej, niewymrożonej.

- 10. Kamińska A.,** Olejnik B.H. (2010). Wpływ dodatku substancji ochronnych na przebieg procesu zamrażania soków owocowych i warzywnych. Zeszyty Problemowe Postępu Nauk Rolniczych, 553, 129-137
- 11. Kamińska A.,** Karlińska A. (2011). Przebieg procesu zamrażania wybranych soków owocowych i określenie udziału wody wymrożonej i niewymrożonej. Zeszyty Problemowe Postępu Nauk Rolniczych, 558, 103-109
- 12. Kamińska-Dwórznička A.,** Ulanicka U.K. (2012). Badanie udziału wody wymrożonej i niewymrożonej po zamrożeniu roztworów modelowych sacharozy bez dodatku i z dodatkiem substancji ochronnych. Zeszyty Problemowe Postępu Nauk Rolniczych, 571, 59-66

- 13. Rafalska U. K., Kamińska-Dwórznička A.** (2014). Porównanie wpływu dodatku wybranych biopolimerów na parametry procesu zamrażania modelowego roztworu sacharozy. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4(21), 53-62
- 14. Kamińska-Dwórznička A.,** Kozłowska K., Samborska K., Gondek E., Jakubczyk E. (2016). Wpływ dodatku substancji ochronnych na zakres temperatury krioskopowej i przebieg procesu zamrażania soku z ziemniaka. *Zeszyty Problemowe Postępu Nauk Rolniczych*, 584, 39-46

#### **Doniesienia naukowe związane z zadaniem badawczym 6.2.**

- D15 Kamińska A.,** Olejnik B.H. (2009). Wpływ dodatku substancji ochronnych na przebieg procesu zamrażania i jakość żywności mrożonej. *Materiały konferencyjne – IIV Konferencja Naukowa z cyklu: Jakość i Bezpieczeństwo Żywności*, Warszawa, 41
- D16 Kamińska A.,** Karlińska A. (2010). Przebieg procesu zamrażania wybranych soków owocowych i określenie udziału wody niewymrożonej. *Materiały konferencyjne II Sympozjum Inżynierii Żywności*, Warszawa, 60
- D17 Kamińska-Dwórznička A.,** Ulanicka U.K. (2013). Badanie wpływu wybranych biopolimerów na przebieg procesu zamrażania modelowych roztworów sacharozy. *Materiały konferencyjne – XLI Sesja naukowa Komitetu Nauk o Żywności PAN Innowacyjność w Nauce o Żywności i Żywieniu*, 136
- D18 Kamińska-Dwórznička A.,** Samborska K., Kozłowska K. (2015). Wpływ dodatku substancji ochronnych na zakres temperatury krioskopowej i przebieg procesu zamrażania soku z ziemniaka. *Materiały konferencyjne IX Konferencji Naukowej: Jakość i Bezpieczeństwo Żywności*, Warszawa, 17-18 listopada 2015, 32

### **6.3. Kontrola wzrostu kryształów lodu w układach modelowych i lodach spożywczych**

Kontrola wzrostu kryształów lodu, czyli badanie procesu rekrytalizacji lodu w układach modelowych i lodach spożywczych to mój autorski temat badawczy, realizowany w całości po uzyskaniu stopnia doktora, od około 2007 r., kiedy rozpoczęłam pracę nad nowym projektem realizowanym na Uniwersytecie w Karlsruhe (Instytut fuer Bio und Lebensmitteltechnik, Universität Karlsruhe T.H.). Oryginalny tytuł prowadzonego projektu: „The influence of enzyme degraded carbohydrate polymers and some type of antifreeze proteins (AFPs) on the recrystallization of ice”. Temat kontynuowałam również po powrocie do pracy w SGGW, a uzyskane w 2010 roku środki na grant badawczy NCN pozwoliły na rozszerzenie badań nad związkami ograniczającymi proces rekrytalizacji. W sumie z zakresu tej tematyki opublikowałam 8 publikacji (w tym rozdział w monografii), z tego połowę w czasopismach znajdujących się w bazie Web of Science, a najważniejszych 6 (**H1-H6**) wybrałam jako osiągnięcie stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego. Poniżej przedstawiłam listę oraz opis pozostałych publikacji z tej tematyki, będących podsumowaniem badań wstępnych nt. kontroli wzrostu kryształów lodu w układach modelowych i lodach spożywczych oraz pozostałe (oprócz przedstawionych, jako ściśle związane z osiągnięciem naukowym do postępowania habilitacyjnego – **D1** do **D6**) 6 doniesień naukowych, przedstawionych na konferencjach krajowych oraz międzynarodowych, w formie referatów oraz plakatów (doniesienia **D2, D5, D20, D21** i **D22** zostały wyróżnione przez organizatorów konferencji).

Publikacje **15** (publikacja o charakterze przeglądowym) i **16** były pierwszymi pracami, jakie opublikowałam na temat kontroli wzrostu kryształów lodu w lodach spożywczych. Tematyka publikacji **16** dotyczyła badań przeprowadzonych w Instytucie w Karlsruhe. Praca określała wpływ kappa karagenu i dwóch przemysłowych mieszanek stabilizujących udostępnionych przez firmę Danisco (obecnie DuPont) oraz białka ochronnego z grupy glikoprotein (AFGP) na proces rekrytalizacji lodu. Materiał do badań stanowiły modelowe roztwory sacharozy oraz mleczne lody spożywcze z dodatkiem wymienionych substancji stabilizujących. Proces rekrytalizacji opisałam na podstawie zdjęć kryształów lodu wykonanych po odpowiednim czasie przechowywania (w układach modelowych przez 7 dni co 24 godziny, w lodach po miesiącu przechowywania w -12 i -20°C). Mikroskop (Olympus bz-41) i kamera (SIS-Altra 20) były przystosowane do wykonywania zdjęć w temperaturze ujemnej. Zdjęcia przeanalizowałam za pomocą programu Image-Pro Plus. Stwierdziłam, że dodatek samego kappa karagenu lepiej ograniczał nadmierny wzrost kryształów lodu niż dodatek przemysłowych mieszanek stabilizujących. Najskuteczniej proces rekrytalizacji zahamował dodatek białka ochronnego AFGP. W próbkach lodów spożywczych dodatek kappa karagenu nie wykazał tak dobrego efektu jak w przypadku układów modelowych, a przemysłowe mieszanki stabilizujące okazały się tu być równie skuteczne, co dodatek białka AFGP (**15, D19, D20, K1**).

Publikacja **16**, poza ogólną charakterystyką produktu, jakim są lody spożywcze, oraz analizą wpływu wybranych stabilizatorów (w tym również kappa karagenu) na strukturę krystaliczną przechowywanego produktu, zawiera również ocenę sensoryczną lodów z dodatkiem kappa karagenu, alkoholu i białka ochronnego AFGP. Smakowitość lodów zawierających kappa karagen została oceniona najniżej. Bardzo wysokie noty w ocenie smakowitości otrzymały lody z dodatkiem standardowych substancji stabilizujących – powszechnie stosowanych w produkcji lodów (żelatyna, guma guar, ksantan). Dodatek alkoholu do lodów korzystnie wpłynął na wszystkie cechy sensoryczne lodów, a efekt ten był porównywalny do działania AFGP. Alkohol sprawdza się jednak jako dodatek do lodów przeznaczonych do konsumpcji bezpośrednio po wyprodukowaniu, gdyż tracą one smakowitość w trakcie przechowywania. Z badań wynikało również, że AFGP wykazuje duży synergizm w połączeniu z ksantanem. AFGP z dodatkiem gumy guar wykazuje nieznacznie niższe noty w ocenie jakości lodów spożywczych niż AFGP z ksantanem, jednak to połączenie wpływało w największym stopniu na obniżenie piaszczystości. Zbliżone efekty działania AFGP z ksantanem zanotowano w przypadku połączenia alkoholu z ksantanem (**16, D21, D22, K1, K2**).

Podsumowując, w tym etapie badań stwierdziłam, że: 1) dodatek stabilizatorów do lodów spożywczych wpływa na ukształtowanie ich struktury krystalicznej oraz jej zmiany w trakcie procesu przechowywania; 2) walory sensoryczne lodów również można kształtować przez dodatek odpowiednich grup stabilizatorów o działaniu synergistycznym.

**15. Kamińska A.,** Lewicki P.P. (2008). Metody ograniczania krystalizacji lodu w procesie zamrażania. *Przemysł Spożywczy*, 62(9), 24-29

**16. Kamińska A.,** Gaukel V. (2009). Kontrola wzrostu kryształów w lodach spożywczych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1(62), 57-65



### **Rozdział w monografii nr 1**

- 17. Kamińska A.,** Tarnowska E. (2010): Wpływ dodatków stabilizujących na strukturę kryształów lodu, jakość sensoryczną i właściwości fizyczne lodów mlecznych. Wpływ Procesów Technologicznych na Właściwości Materiałów i Surowców Roślinnych (red. Witrowa-Rajchert D., Lenart A., Rybczyński R.), Wydawnictwo Naukowe FRNA, Lublin, 57-64

### **Doniesienia naukowe związane z zadaniem badawczym 6.3.**

- D19 Kamińska A.,** Gaukel V. (2008). Kontrola wzrostu kryształów w lodach spożywczych. Materiały I Sympozjum Inżynierii Żywności, Warszawa, Wydawnictwo SGGW, s. 56
- D20 Kamińska A.,** Gaukel V. (2008). Wpływ wybranych biopolimerów i AFPs na przebieg procesu rekryształizacji lodu. Materiały XIII Sesji Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Łódź, Wydawca - Oddział Łódzki PTTŻ, 85
- D21 Kamińska A.,** Tarnowska E. (2009). Wpływ dodatków stabilizujących na strukturę kryształów lodu, jakość sensoryczną i właściwości fizyczne lodów mlecznych. IV Konferencja Naukowa PTA, Właściwości geometryczne, mechaniczne i strukturalne surowców i produktów spożywczych, Wydawnictwo PTA, Oddział w Olsztynie, 28
- D22 Kamińska A.,** Tarnowska E. (2009). The quality evaluation of ice cream produced with addition of selected stabilizers. 8th International Workshop for Young Scientists, BioPhys Spring 2009, Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Lublin, 36-37

### **Komunikaty naukowe związane z zadaniem badawczym 6.3.**

- K1 Kaminska A.,** Gaukel V., Schuchmann H.P. (2008). Verringerung des Eiskristallwachstums bei der Eiskremherstellung und -lagerung mit Hilfe von Antiegefrierglykoproteinen aus atlantischem *Kabeljaugadusogac*. Process Net Fachausschußsitzung Lebensmittelverfahrenstechnik, München-Weihenstephan, wissenschaftliche Poster.
- K2 Kaminska A.** (2008). Einfluss von Polysacchariden und Antiegefrierproteinen (AFP) auf die Rekristallisation von Eis. Seminar Doktoranten und Mitarbeiter, Karlsruhe.

## **6.4. Suszenie rozpyłowe miodu i materiałów biologicznie czynnych**

Prace w zakresie badania procesu suszenia rozpyłowego miodu i preparatów enzymatycznych prowadziłam, jako wykonawca w granie własnym Narodowego Centrum Nauki N312 267 140 pt.: „Suszenie rozpyłowe miodu oraz preparatów enzymatycznych”, którego kierownikiem w latach 2011-2015 była dr inż. Katarzyna Samborska. Poniżej przedstawiłam listę oraz opis publikacji z tej tematyki, będących podsumowaniem badań nt. suszenia miodu oraz spis 6 doniesień naukowych przedstawionych na konferencjach krajowych oraz międzynarodowych, w formie referatów oraz plakatów (doniesienia **D24, D25, D28** zostały wyróżnione przez organizatorów konferencji).

Publikacja **18** była pierwszą, jaką na temat suszenia miodu oraz preparatów enzymatycznych, opracowaliśmy wraz z członkami zespołu badawczego. Mój wkład w powstanie prac dotyczących suszenia miodu polegał na udziale wykonywaniu wybranych pomiarów oraz w interpretacji wyników.

Preparat pektynometyloesterazy suszono w laboratoryjnej suszarce rozpyłowej Anhydro Lab 1 z dodatkiem maltodekstryny stosując różne temperatury powietrza wlotowego (160, 180 i 200°C) oraz różne szybkości obrotowe dysku (34 000, 35 000 i 36 000 obr./min). Bezpośrednio po suszeniu oraz po 12 tygodniach przechowywania oznaczano aktywność enzymu w suszonym preparacie oraz jego właściwości fizyczne (zawartość wody, aktywność wody, gęstość nasypową, rozpuszczalność). Aktywność

względna bezpośrednio po suszeniu była wysoka i wynosiła od 67,8 do 81,0%, najlepszy wynik osiągnięto po zastosowaniu temperatury powietrza wlotowego 160°C i szybkości obrotowej dysku 36 000 obr./min. Po 12 tygodniach przechowywania aktywność preparatu pozostała na niezmiennym poziomie, a w niektórych wariantach obserwowano nawet wzrost aktywności względnej w porównaniu wartości bezpośrednio po suszeniu, co tłumaczono odwracalnością procesu inaktywacji po ustaniu działania niekorzystnego czynnika, czyli podwyższonej temperatury. Właściwości fizyczne suszonych preparatów bezpośrednio po suszeniu, a także po przechowywaniu były korzystne, tzn. cechowała je dobra rozpuszczalność oraz sypkość (publikacja **18**).

Roztwory miodów z dodatkiem różnych zawartości nośnika (2:1, 1:1 lub 1:2 w stosunku do suchej substancji miodu) różnych nośników (dekstryna, maltodekstryna, guma arabska), ich mieszanin, a także z dodatkiem substancji ułatwiającej suszenie (kazeinian sodu) suszono w laboratoryjnej suszarce rozpyłowej Anhydro Lab 1 stosując różne temperatury powietrza wlotowego (160, 180, 200°C) i przy prędkościach obrotowych dysku rozpylającego (32 000, 36 000, 38 000 obr/min). Bezpośrednio po suszeniu oraz po przechowywaniu oznaczano aktywność enzymów amylolitycznych, czyli w otrzymanych proszkach oznaczano liczbę diastazową oraz ich właściwości fizyczne (zawartość i aktywność wody, gęstość nasypową luźną i utrzęsoną, sypkość jako kąt nasypu, higroskopijność, barwę, zwilżalność, morfologię i wielkość cząstek, rozpuszczalność, gęstość pozorną, zwilżalność). Wyznaczano izotermy sorpcji proszków miodowych. Otrzymano proszki miodowe o korzystnych właściwościach fizycznych i wysokiej aktywności enzymów amylolitycznych (publikacja **19**). Wśród zastosowanych nośników najkorzystniejszymi właściwościami charakteryzowały się proszki zawierające maltodekstrynę, miały one niższą zawartość wody, lepszą sypkość i niższą higroskopijność niż otrzymane z dodatkiem gumy arabskiej i dekstryny. Zastosowanie kazeinianu sodu wpłynęło na zwiększenie wydajności suszenia oraz na poprawę właściwości fizycznych proszków (publikacja **20**). Zastosowanie gumy arabskiej pozwoliło na zmniejszenie ilości nośnika w „suszonym miodzie”, jednakże, w tym etapie badań maksymalna zawartość miodu w proszkach wynosiła 67% s.s., a proszki o tej maksymalnej zawartości „miodu w miodzie” charakteryzowały się znacznie gorszymi właściwościami fizycznymi, a zatem, w dalszej części projektu badano możliwość obniżenia zawartości nośnika w miodzie suszonym dzięki obróbce wstępnej surowca przed suszeniem (publikacja **21**).

Podsumowując, w badaniach wstępnych nt. suszenia miodu przedstawionych powyżej stwierdzono, że: 1) podczas suszenia rozpyłowego stabilność termiczna enzymów szybko wzrasta; 2) metodą suszenia rozpyłowego można otrzymać proszki miodowe o korzystnych właściwościach fizycznych; 3) metodą suszenia rozpyłowego, stosując maltodekstrynę jako nośnik, można otrzymać „miód w proszku” o korzystniejszych właściwościach fizycznych niż w przypadku zastosowania gumy arabskiej; 3) dodatek 1% kazeinianu sodu przynosi korzyści w postaci podwyższonej wydajności suszenia oraz lepszej sypkości.

Przetwórstwo żywności jest jednym z największych odbiorców preparatów zawierających żywe mikroorganizmy, które mają spełnić określoną funkcję w czasie procesu przetwórczego, wśród wszystkich gałęzi przemysłu. Materiały te muszą charakteryzować się wysoką aktywnością, aby mogły właściwie spełniać swoje

funkcje w procesie produkcyjnym. O ich jakości i przydatności decyduje aktywność i zdolność do spełniania określonej funkcji biologicznej, lecz także trwałość, ściśle związana z formą preparatów. Dlatego, celem suszenia jest otrzymanie aktywnych preparatów zdolnych do długiego przechowywania, a celem prowadzonych przeze mnie badań było określenie wpływu metod i parametrów suszenia na aktywność biologiczną wybranych materiałów pochodzenia mikrobiologicznego bezpośrednio po suszeniu oraz w trakcie przechowywania.

We własnej publikacji **22** podjęłam tematykę suszenia drożdży piekarskich. W pracy zbadalam jak wpływają różne metody suszenia, ich parametry oraz przechowywanie na zdolność fermentacyjną drożdży *Saccharomyces cerevisiae*. Miarą wykorzystaną do oznaczenia aktywności świeżych drożdży oraz suszy bezpośrednio po suszeniu była ilość CO<sub>2</sub> uwolnionego w trakcie pomiaru zdolności fermentacyjnej. Suszenie drożdży przeprowadziłam następującymi metodami: fluidyzacyjnie, konwekcyjnie w suszarce tunelowej, liofilizacyjnie i rozpyłowo.

Najlepsze wyniki uzyskano dla suszenia konwekcyjnego drożdży w suszarce tunelowej. Drożdże początkowo suszone w temperaturze 40°C były następnie dosuszane w 60°C. Aktywność względna drożdży suszonych w suszarce taśmowej wynosiła 80% w porównaniu do drożdży świeżych. Drożdże suszone fluidyzacyjnie w temperaturach powietrza wlotowego 40 oraz 60°C osiągnęły niższą aktywność o odpowiednio 49 i 57% od poprzednich (średnio 41% aktywności drożdży świeżych). W tych trzech przypadkach materiał poddawany suszeniu charakteryzował się zbliżonymi temperaturami, ale czas trwania procesu był różny. Po zastosowaniu wyższej temperatury (80°C) przy suszeniu fluidyzacyjnym zaobserwowano największą degradację materiału biologicznego na poziomie 85% względem świeżych drożdży i 63% spadek aktywności w porównaniu do średniego wyniku osiągniętego przy pozostałych dwóch temperaturach. Kolejną metodą jaką zastosowano było suszenie sublimacyjne po zamrażaniu materiału w temperaturach -70, -40, -30 i -20°C. Najniższy stopień degradacji stwierdzono dla drożdży zamrażanych w temperaturze -40°C (43%), a następnie dla -30°C (51%). Natomiast największa degradacja nastąpiła podczas zamrażania w -70°C i wynosiła 82%. Niska wartość aktywności względnej w najniższej z zastosowanych temperatur (-70°C) może być uzasadniona tym, że podczas suszenia mogła zostać usunięta woda związana – związana z frakcjami białek czynnych enzymatycznie, której utrata podczas suszenia wywołuje ich inaktywację, prowadząc do utraty aktywności biologicznej drożdży piekarskich.

Wartości aktywności względnej materiału po suszeniu rozpyłowym wynosiły 22, 15 i 14% dla procesów prowadzonych odpowiednio w temperaturze: 160, 180 i 220°C. Najmniejszy spadek aktywności względnej względem drożdży świeżych uzyskano w przypadku temperatury powietrza wlotowego wynoszącego 160°C, co odpowiadało temperaturze materiału suszącego, co najwyżej 58°C.

Podsumowując, w badaniach nt. suszenia drożdży piekarskich przedstawionych powyżej, stwierdziłam, że: 1) Najmniejszą, 20% degradację materiału można osiągnąć w wyniku konwekcyjnego suszenia dwuetapowego w temperaturach 40 i 60°C w suszarce tunelowej; 2) Średnią aktywność suszonych drożdży piekarskich, wynoszącą od 31 do 57%, można uzyskać po zastosowaniu suszenia liofilizacyjnego (zamrażanie przed procesem sublimacji w -30, -40°C) oraz fluidyzacyjnego w temperaturach 40 i 60°C (42 i 39%); 3) Temperatura zamrażania ma wpływ na aktywność względną drożdży suszonych liofilizacyjnie. Najbardziej optymalną

aktywność uzyskano przy  $-40$  (57%) oraz  $-30^{\circ}\text{C}$  (49%); 4) Liofilizacja (zamrażanie w  $-70^{\circ}\text{C}$ ), suszenie fluidyzacyjne w temperaturze  $80^{\circ}\text{C}$  oraz suszenie rozpyłowe bez względu na zastosowaną temperaturę powietrza wlotowego powodowały największą degradację materiału.

18. Samborska K, Zdrojewska J, Witrowa-Rajchert D, **Kamińska-Dwórznička A.** (2014). Wpływ parametrów suszenia rozpyłowego na aktywność pektynometyloesterazy i właściwości fizyczne suchych preparatów. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 577, 103-114
19. Samborska K., Gajek P., **Kamińska-Dwórznička A.** (2015). Spray Drying of Honey: The Effect of Drying Agents on Powder Properties. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 65(2), 109-118
20. Samborska K., Langa E., **Kamińska-Dwórznička A.**, Witrowa-rajchert D. (2015). The influence of sodium caseinate on the physical properties of spray-dried honey. International Journal of Food Science and Technology, 50(1), 256-262
21. Samborska K, Wasilewska A, Gondek E, Jakubczyk E, **Kamińska-Dwórznička A.** (2017): Diastase activity retention and physical properties of honey/Arabic gum mixtures after spray drying and storage. International Journal of Food Engineering, /doi 10.1515/ijfe-2016-0320
22. **Kamińska-Dwórznička A.**, Skoniecka A. (2013). Wpływ warunków i czasu przechowywania na aktywność suszonych drożdży piekarskich. Zeszyty Problemowe Postępu Nauk Rolniczych, 573, 35-42

#### **Doniesienia naukowe związane z zadaniem badawczym 6.4.**

**D23** Samborska K., Śledź M., **Kamińska-Dwórznička A.**, Witrowa-Rajchert D. A new method to obtain honey powder containing a reduced amount of the carrier material. Materiały konferencyjne 1<sup>st</sup> Congress on Food Structure Design, Porto, 14-17 października 2014, 127

**D24** Samborska K., **Kamińska-Dwórznička A.**, Witrowa-Rajchert D., Bakier S., Miastkowski K. Badanie wpływu obróbki wstępnej miodu za pomocą ultrafiltracji na przebieg procesu suszenia rozpyłowego oraz właściwości otrzymanych proszków. Materiały konferencyjne Międzynarodowej Konferencji Naukowej - Metody fizyczne w badaniu środowiska rolno-spożywczeo i leśnego, Malinówka k. Ełku, 9-11 września 2015, 51.

**D25** Samborska K., Jaworski P., **Kamińska-Dwórznička A.**, Witrowa-Rajchert D. Właściwości fizyczne miodów suszonych rozpyłowo. Międzynarodowa Konferencja Naukowa - Inżynieria rolnicza w ochronie i kształtowaniu środowiska, Lublin, 23-24 września 2015

**D26** Samborska K., Jaworski P., **Kamińska-Dwórznička A.** Właściwości sorpcyjne proszków otrzymanych poprzez suszenie rozpyłowe soków owocowych i miodów. Materiały konferencyjne IX Konferencji Naukowej „Jakość i Bezpieczeństwo Żywności”, Warszawa, 17-18 listopada 2015, 56

**D27** Samborska K., Sokołowska P., **Kamińska-Dwórznička A.**, Gondek E., Jakubczyk E., Witrowa-Rajchert D. Czy możliwe jest polepszenie właściwości suszarniczych miodu za pomocą procesów membranowych? XXIII Sympozjum Naukowe - Postęp Naukowo-Techniczny i Organizacyjny w Rolnictwie, Zakopane, 1-5 lutego 2016

**D28** Samborska K., Wasilewska A., Witrowa-Rajchert D., **Kamińska-Dwórznička A.** Wpływ obróbki cieplnej i suszenia na aktywność enzymatyczną miodu. Materiały konferencyjne XVII Konferencji Naukowo-Technicznej BEMS, Białowieża, 21-23 września 2016, 119.

#### **6.5. Właściwości teksturalne produktów ekstrudowanych**

W publikacji **23** przedstawiono wyniki badania właściwości teksturalnych pieczywa chrupkiego ekstrudowanego z dodatkiem fitosteroli. Praca wykazała istotnym wpływ zmian aktywności wody na mechaniczne i akustyczne cechy pieczywa chrupkiego. Sygnały akustyczne generowane w czasie przenikania były

rejestrwane za pomocą mikrofonu i akcelerometru. Po przebadaniu pieczywa chrupkiego wytłaczanego z dodatkiem i bez fitosteroli stwierdzono, że ich dodatek wpłynął na zwiększeni twardości i chrupkości pieczywa. Badania z zakresu właściwości teksturalnych i akustycznych produktów ekstrudowanych prowadziłam we współpracy z innymi członkami zespołu Katedry Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji.

Publikacja **24** dotyczyła badań nad wpływem dodatku mąki z żołądzi na wybrane właściwości fizyczne bezglutenowego pieczywa ryżowego otrzymanego metodą ekstruzji. Wykazano, że dodatek mąki z żołądzi pogarszał współczynnik ekspandowania, powodował wzrost gęstości pozornej oraz niewielkie zmniejszenie porowatości, ale nie wpływało to na twardość materiału, określoną za pomocą siły maksymalnej testu penetracji. Badania aktywności akustycznej wykazały, że obie badane próby pieczywa cechowały się znaczną chrupkością. Stwierdzono, że dodatek mąki z żołądzi, poza poprawą walorów żywieniowych, miał również korzystny wpływ na teksturę pieczywa ryżowego. Mój wkład w powstanie obu tych prac polegał na udziale w interpretacji wyników.

23. Jakubczyk Ewa, Linde Martyna, Gondek Ewa, Kamińska-Dwórznička Anna, **Samborska Katarzyna**, Antoniuk Aleksandra. 2015. The effect of phytosterols addition on the textural properties of extruded crisp bread, *Journal of Food Engineering*, 167(B), 156-161.
24. Gondek Ewa, Nowak Dorota, Jakubczyk Ewa, Kamińska-Dwórznička Anna, **Samborska Katarzyna**. 2016. Wybrane właściwości fizyczne ekstrudowanego pieczywa bezglutenowego wzbogaconego dodatkiem mąki z żołądzi. *Zeszyty Naukowe Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej im. Witelona w Legnicy*, 20 (3), 33-41.

#### **Publikacje nieujęte w zadaniach badawczych**

##### **Rozdział w monografii nr 2**

25. **Kamińska A.** (2008). Nowoczesne techniki mrożenia – jakość dodana. **Koncepcje zarządzania jakością doświadczenia i perspektywy**, Wydawnictwo Naukowe PTTŻ, Kraków, 602-609

##### **Rozdział w monografii nr 3**

26. Sitkiewicz I., **Kamińska-Dwórznička A.** (2012). Przepływ płynów przez warstwy sypkie lub porowate, opadanie cząstek ciał stałych w płynie, fluidyzacja, Podręcznik akademicki: Wybrane zagadnienia obliczeniowe inżynierii żywności, 58-80

#### **Komunikaty naukowe**

**K3 Kamińska, A.**, Teixeira, I., Moreno, C., Fonseca, S.C. and Silva, C.L.M „Influence of low O<sub>2</sub> and high CO<sub>2</sub> concentrations on shelf life extension of fresh-cut red bell peppers”. X Congresso Nacional de Biotecnologia (BIOTEC' 2003), Lisboa, Portugal (6-8 grudzień 2003), 63 (with reference P13).

**K4 Kamińska A.**, Lenart A. (2009). Food safety hazards and safety managements. Materiały konferencyjne w języku rosyjskim. Wydawnictwo MGUR, Moskwa, 69

## 7. Podsumowanie pracy naukowo-badawczej

<b>Publikacje (oryginalne prace twórcze)</b>	<b>32</b>
w tym:	
publikacje w czasopismach z Web of Science	10
publikacje przeglądowe	3
rozdziały w monografii	3
Cytowania    według Web of Science	17 (bez autoc. 13)
według Scopus	19 (bez autoc. 12)
<b>Index Hirsha</b>	<b>3</b>
<b>Sumaryczny Impact Factor</b>	<b>19,626</b>
<b>Suma punktów wg listy MNiSW</b>	<b>427</b>
Doniesienia konferencyjne	28
Referaty	12
Kierownictwo grantu NCN	1

### Zestawienie oryginalnych prac twórczych

	Liczba	IF	Punkty wg MNiSW	Numer w autoreferacie
<b>Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Web of Science (po doktoracie)</b>	<b>10</b>	<b>19,626</b>	<b>273</b>	
Food Hydrocolloids (2016)	1	4,703	45	H6
International Journal of Food Engineering (2017)	1	0,712	25	21
International Journal of Food Properties (2015)	1	1,586	25	1
International Journal of Food Science and Technology (2015)	2	2x1,504	2x25	H1,20
Journal of Food Engineering (2008)	1	2,54	24	2
Journal of Food Engineering (2015)	2	2x3,199	2x40	H3,23
Polish Journal of Food and Nutrition Sciences (2015)	1	0,679	15	19
Żywność. Nauka. Technologia. Jakość (2009)	1	-	9	16
<b>Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się na liście B MNiSW</b>	<b>19</b>		<b>140</b>	
<i>Przed doktoratem</i>	<i>3</i>		<i>17</i>	
Chłodnictwo (2001)	1		4	9
Inżynieria Rolnicza (2002)	1		4	8
Żywność. Nauka. Technologia. Jakość (2002)	1		9	7
<i>Po doktoracie</i>	<i>16</i>		<i>123</i>	
Chłodnictwo (2006)	1		-	4
Inżynieria Rolnicza (2005)	1		4	5
Przemysł Spożywczy (2016, 2008, 2005)	3		1x13, 2x6	H4, 15, 6
Zeszyty Naukowe PWSZ im. Witelona w Legnicy (2016)	1		7	24
Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych	7		1x13,	14, 18, H2, 22,

(2016, 2014, 2013x2, 2012, 2011, 2010)		4x9, 2x6	12, 11, 10
Żywność. Nauka. Technologia. Jakość (2015, 2014, 2006)	3	2x13, 1x9	H5, 13, 3

<b>Rozdziały w monografii (po doktoracie)</b>	<b>3</b>	<b>6, 3, 5</b>	<b>17, 25, 26</b>
<b>SUMA</b>	<b>32</b>	<b>19,626</b>	<b>427</b>
<i>Przed doktoratem</i>	3	-	17
<i>Po doktoracie</i>	29	19,626	410

## 8. Inne osiągnięcia związane z aktywnością dydaktyczną i organizacyjną

### 8.1. Działalność dydaktyczna

W 2005 r., ukończyłam **Studium Doskonalenia Pedagogicznego** prowadzone na SGGW w Warszawie. Od tamtej pory prowadziłam, i nadal prowadzę, zajęcia dydaktyczne dla studentów następujących kierunków studiów: **technologia żywności i żywienie człowieka, bezpieczeństwo żywności** oraz **towaroznawstwo** na Wydziale Nauk o Żywności, **biotechnologia** na Wydziale Ogrodnictwa Biotechnologii i Architektury Krajobrazu (do roku akad. 2013/2014 na Międzywydziałowym Studium Biotechnologii), **ochrona środowiska** na Wydziale Budownictwa i Inżynierii Środowiska, w średnim wymiarze rocznym około 300 h (w tym około 30% stanowią aktualnie wykłady). W czerwcu 2005 roku ukończyłam kurs „Mathcad – wprowadzenie do obliczeń numerycznych”, a w 2008 roku ukończyłam szkolenie „Modele planowania i organizacji pracy, Zarządzanie czasem”, co pozwoliło mi na zmodyfikowanie przeze mnie zajęć prowadzonych dla studentów.

Zajęcia prowadzone przeze mnie dla studentów Wydziału Nauk o Żywności należą do grupy **przedmiotów obligatoryjnych, jak i fakultatywnych**. Są one kierowane do wszystkich studentów (*innowacyjne procesy i aparatura w inżynierii żywności, rysunek techniczny z elementami maszynoznawstwa, maszynoznawstwo przemysłu spożywczego, inżynieria i aparatura przemysłu spożywczego, inżynieria procesowa, inżynieria żywności, aparatura i inżynieria procesów produkcyjnych*), jak i takie kierowane wyłącznie do studentów specjalności inżynieria żywności (*innowacyjne procesy i aparatura w inżynierii żywności, inżynieria układów wielofazowych żywności, współczesne trendy w nauce o żywności i żywieniu, technologiczne projektowanie zakładów przemysłu spożywczego, projektowanie produktu*).

Zajęcia dla studentów kierunku *biotechnologia* są oferowane zarówno przed wyborem specjalności (*analiza i sterowanie procesów biotechnologicznych, inżynieria procesów biotechnologicznych, przemysłowe procesy biotechnologiczne*), jak i studentom specjalności *biotechnologia spożywcza: bioinżynieria, suszarnictwo produktów biosyntezy i biologicznie aktywne*. Na Wydziale Budownictwa i Inżynierii Środowiska prowadzę zajęcia z przedmiotu *technologia żywności a środowisko*, kierowanego do studentów kierunku *ochrona środowiska*.

Opracowałam **koncepcję wielu nowych zajęć laboratoryjnych**, przygotowałam samodzielnie konspekty i instrukcje do następujących ćwiczeń: fluidyzacja, zagęszczanie produktów biosyntezy (biosynthesis product evaporation), zamrażanie i liofilizacja, mathcad – obliczanie współczynnika dyfuzji, układy

stabilizujące w produkcji lodów. Jestem także (lub byłam) koordynatorem przedmiotów: *inżynieria procesowa, inżynieria żywności, bioinżynieria, przemysłowe procesy biotechnologiczne, bioengineering in food industry – fakultet dla studentów II stopnia (15h) oraz przedmiot dla studentów Erasmus (30h)*.

Wszystkie prowadzone przeze mnie **wykłady** opracowałam samodzielnie w oparciu o najnowszą literaturę, informacje zdobywane na konferencjach naukowych, materiały gromadzone w czasie ich trwania, a także wzbogacając je o najciekawsze wyniki i spostrzeżenia wynikające z prowadzonych przeze mnie badań. Z moich zainteresowań naukowych, skupiających się na tematyce zamrażania, produkcji lodów spożywczych oraz zagadnień związanych ze stabilizacją mieszanek lodowych i ograniczaniem nadmiernego wzrostu kryształów lodu w żywności mrożonej, wyniknęło opracowanie koncepcji i przygotowanie wykładów z przedmiotów *Innowacyjne procesy i aparatura w inżynierii żywności oraz Inżynieria układów wielofazowych żywności*. Prowadzę również całość wykładów w przedmiocie *Przemysłowe procesy biotechnologiczne* dla studentów Biotechnologii, przedstawiające szerokie możliwości produkcji biopolimerów takich jak substancje białkowe, czy polisacharydy na drodze wyłącznej biosyntezy od fazy laboratorium przez produkcję na szeroką skalę przemysłową.

Od roku akad. 2008/2009 prowadzę **zajęcia w jęz. angielskim** (wykłady oraz ćwiczenia laboratoryjne) dla studentów studiów wymiennych Erasmus+, z przedmiotów: *Biotechnology and food engineering in production of some biopolymers, Bioengineering in food industry*, które są autorskim opracowaniem tematyki produkcji materiałów „bio” na skalę przemysłową (przedmiot jako całość opracowany we współpracy z dr inż. Katarzyną Samborską).

W czasie pracy na Wydziale Nauk o Żywności byłam **promotorem** 12 prac magisterskich oraz 19 inżynierskich. Jestem także **promotorem pomocniczym** w przewodzie doktorskim mgr inż. Eweliny Tryzno „Optymalizacja procesów suszenia owoców jagodowych” (postępowanie otwarte w lutym 2016 r.).

W latach 2014-2015 uczestniczyłam w realizowanym przez Wydział Nauk Ekonomicznych SGGW w Warszawie projekcie „**Program doskonalenia dydaktyki SGGW w dziedzinie bioekonomii oraz utworzenia kwalifikacji Młodszy menadżer jakości**”, w ramach którego przewodniczyłam opracowaniu autorskiego programu zajęć (sylabusa) przedmiotu *Gospodarcze znaczenie biotechnologii*.

## 8.2. Działalność organizacyjna

Od początku mojego zatrudnienia biorę aktywny udział w życiu Katedry, Wydziału i Uczelni. Aktualnie (również w roku poprzednim) jestem członkiem Wydziałowej Komisji Dydaktycznej oraz komitetów organizacyjnych konferencji organizowanych przez zespół Katedry: V Konferencji z cyklu Jakość i Bezpieczeństwo Żywności (2005), I i V Sympozjum Inżynierii Żywności (lata 2008 i 2016).

Jako pełnomocnik Dziekana ds. Współpracy Międzynarodowej (2008-2011) zajmowałam się naborem studentów na wymienne studia i praktyki Erasmus, wyjazdy w ramach programu CEEPUS oraz Erasmus Mundus. Organizowałam pobyty nauczycieli z uczelni partnerskich programu Erasmus i CEEPUS wizytujących nasz Wydział. Koordynowałam podpisywanie nowych umów z uczelniami partnerskimi w ramach programu Erasmus. Brałam udział w spotkaniach międzynarodowych,



gdzie prezentowałam doniesienia naukowe (Lublin 2009 – **D22** w autoreferacie , Moskwa 2009 – **K4**).

Jestem opiekunem pierwszego roku studiów stacjonarnych pierwszego stopnia, w roku akademickim 2016/2017, na kierunku studiów Technologia Żywności i Żywienie Człowieka.

### **8.3. Działalność w towarzystwach naukowych i zespołach eksperckich oraz konsorcjach i sieciach badawczych, recenzje grantów**

Od 2016 r. jestem członkiem Komisji Rewizyjnej Oddziału Warszawskiego Polskiego Towarzystwa Agrofizycznego.

### **8.4. Otrzymane nagrody i wyróżnienia**

Moja praca doktorska pt. „Ruch masy w materiale odwadnianym poddany procesowi zamrażania i rozmrażania”, została wyróżniona przez Radę Wydziału Technologii Żywności 18 marca, 2005 roku.

W czasie pracy na Wydziale Nauk o Żywności SGGW w Warszawie otrzymałam nagrodę JM Rektora SGGW w Warszawie indywidualną stopnia III za osiągnięcia organizacyjne (2010) oraz nagrodę JM Rektora SGGW w Warszawie zespołową I stopnia za osiągnięcia dydaktyczne (2013 r.) (*Zał. 4, p.IIID*). Doniesienia naukowe, które prezentowałam w czasie konferencji krajowych i międzynarodowych, w formie plakatów lub wystąpień, były ośmiokrotnie wyróżniane przez organizatorów konferencji (*Zał. 4, p. IIIJ*).

### **8.5. Współpraca z zagranicą, recenzje publikacji**

W czasie trwania studiów doktoranckich (kwiecień-lipiec 2003 r.) przebywałam w Escola Superior de Biotecnologia w Porto (Portugalia), gdzie pod kierownictwem Prof. Cristiny L.M. Silva realizowałam projekt nt. przechowywania świeżej papryki w atmosferze modyfikowanej (niskie stężenie O<sub>2</sub>, wysokie CO<sub>2</sub>) - **program Socrates/Erasmus**. W czasie trwania stypendium wzięłam udział w seminarium doktoranckim, wygłaszając referat nt. „Influence of low O<sub>2</sub> and high CO<sub>2</sub> concentrations on shelf life extension of resh-cut red bell peppers”.

Po zatrudnieniu na stanowisku adiunkta, w lutym 2007 roku zostałam stypendystką DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) i rozpoczęłam pracę nad nowym projektem realizowanym na Uniwersytecie w Karlsruhe (Instytut fuer Bio und Lebensmitteltechnik, Universitat Karlsruhe T.H.). Oryginalny tytuł prowadzonego projektu: „The influence of enzyme degraded carbohydrate polymers and some type of antifreeze proteins (AFPs) on the recrystallization of ice”. W czasie trwania stypendium wzięłam udział w seminarium naukowym instytutu, wygłaszając w czerwcu 2007 roku referat pt. „Mass transfer in osmotically dehydrated apple stored at different temperature, frozen and unfrozen”, a na ponownym seminarium w styczniu 2008 referat pt. “Einfluss von Polysacchariden und Antifrierproteinen (AFP) auf die Rekristallisation von Eis”.

Wykonałam **5 recenzji publikacji**, w tym:

- 4 do czasopism znajdujących się w bazie Web of Science: Journal of Food Engineering (2), Food Hydrocolloids (2),
- 1 do czasopism znajdujących się w wykazie B MNiSW: Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych.

### 8.6. Osiągnięcia w zakresie popularyzacji nauki

Od 2005 r. corocznie reprezentowałam Wydział Nauk o Żywności jako ekspert na stoisku wydziałowym w trakcie Dni SGGW – dorocznego pikniku popularyzującego wśród mieszkańców Warszawy działalność naukową i dydaktyczną naszej uczelni. Brałam udział w organizacji lekcji pokazowych dla grup przedszkolnych nt. produkcji lodów i właściwości sensorycznych żywności.

### 8.7. Konferencje

W czasie trwania studium doktoranckiego wzięłam aktywny udział w 6, a w okresie zatrudnienia jako asystent i adiunkt w 23 konferencjach, w tym 5 międzynarodowych. Prezentowałam wyniki badań w formie plakatów (25) oraz referatów (10). Ośmiokrotnie moje doniesienia zdobywały wyróżnienia organizatorów konferencji (*Zał. 4., p.III*). Byłam również członkiem komitetów organizacyjnych następujących konferencji:

- V Konferencja Naukowa z cyklu: Jakość i Bezpieczeństwo Żywności, Warszawa/Białobrzegi, 17-18 listopada 2005 r.,
- I Sympozjum Inżynierii Żywności, Warszawa, 4 - 6 czerwca 2008 r.,
- V Sympozjum Inżynierii Żywności, Warszawa, 21 - 23 czerwca 2016 r.

### 8.8. Współpraca z przemysłem

W ramach współpracy z przemysłem wykonałam **ekspertyzę** na zamówienie firmy zewnętrznej PERINO Sp. z o.o. pt. „Opinia naukowa oparta o najnowsze doniesienia naukowe dotycząca nowoczesnej linii produkcyjnej pozwalającej na produkcję przez PERINO Sp. z o.o. świeżych pasteryzowanych oraz głęboko mrożonych prozdrowotnych makaronów na bazie naturalnych składników”, wrzesień 2016 r.

Od października 2016 r. jestem współkoordynatorem działań wynikających z porozumienia o współpracy między SGGW w Warszawie a firmą **PERINO Sp. z o.o.**, mających na celu konsultacje i doradztwo w dziedzinie ogólnej i kierunkowej technologii żywności, opakowań produktów gotowych, procesu mrożenia, technologicznych rozwiązań dla zakładów produkcji spożywczej oraz przechowywania.

*Anna Kamińska-Dwórznicza*