

# Politechnika Łódzka

Instytut Technologii i Analizy Żywności

Łódź, 13.04.2023 r.

prof. dr hab. inż. Dorota Żyżelewicz  
Instytut Technologii i Analizy Żywności  
Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności  
Politechnika Łódzka

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Dolatowskiej-Żebrowskiej  
pt.: „Wpływ etapów przetwarzania surowca na stabilność tłuszczu w czekoladach gorzkich”

Dziedzina: nauki rolnicze

Dyscyplina: technologia żywności i żywienia

**Promotor: dr hab. inż. Ewa Ostrowska-Ligęza, prof. SGGW**  
**Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Magdalena Wirkowska-Wojdyła**

Recenzję sporządzono na podstawie:

- pisma Przewodniczącej Rady Dyscypliny Technologia Żywności i Żywienia Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie (SGGW) – prof. dr hab. Krystyny Gutkowskiej – z dnia 7 lutego 2023 r., w sprawie wykonania recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Dolatowskiej-Żebrowskiej pt.: „Wpływ etapów przetwarzania surowca na stabilność tłuszczu w czekoladach gorzkich”,
- art. 13.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595 z późn. zmianami),
- przesłanej przez Instytut Nauk o Żywności SGGW w Warszawie rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Dolatowskiej-Żebrowskiej.

Pani mgr inż. Karolina Dolatowska-Żebrowska pracę doktorską wykonała w Katedrze Chemii Instytutu Nauk o Żywności SGGW w Warszawie. Rozprawa została przygotowana w 2022 roku.

Instytut Technologii i Analizy Żywności  
90-537 Łódź ul. Stefanowskiego 2/22, budynek A2  
tel. 42 631-34-66, [w5i54@adm.p.lodz.pl](mailto:w5i54@adm.p.lodz.pl), [binoz.p.lodz.pl](http://binoz.p.lodz.pl)  
Adres do korespondencji:  
90-924 Łódź ul. Zeromskiego 116



### **Ocena wyboru i znaczenia podjętej tematyki badawczej**

Czekolada to najszlachetniejszy wyrób cukierniczy, otrzymywany w wyniku wielu skomplikowanych procesów jednostkowych wymagających reżimu technologicznego. Każdy z tych etapów wpływa na właściwości fizykochemiczne i sensoryczne wyrobu gotowego. Błędy popełnione w czasie przerobu ziaren kakaowych są trudne a często niemożliwe do naprawienia w kolejnych etapach produkcji czekolady. Kluczowe w procesie otrzymywania tego wyrobu jest także pochodzenie i jakość głównego surowca – ziaren kakaowych.

Składnikiem występującym w największej ilości w ziarnach kakaowych jest tłuszcz kakaowy, zwany masłem kakaowym. Stanowi on od 50 do 58% masowych ziarna i jest najdroższym surowcem wykorzystywanym w produkcji czekolad. Charakteryzuje się konsystencją stałą w temperaturze pokojowej. Fizyczne i termiczne właściwości masła kakaowego, takie jak zawartość fazy stałej tłuszczu i profil topnienia, determinowane są składem kwasów tłuszczowych i ich pozycyjnym rozmieszczeniem w cząsteczkach triacylogliceroli. Główne kwasy tłuszczowe występujące w maśle kakaowym to kwas palmitynowy, stearynowy i oleinowy. Badania naukowe potwierdzają, że skład kwasów tłuszczowych i proporcje pomiędzy triacyloglicerolami zależą m.in. od pochodzenia geograficznego ziaren kakaowych, w tym warunków klimatycznych panujących w danym regionie w roku uprawy, zwłaszcza od temperatury.

Tłuszcz kakaowy w formie stałej występuje w sześciu formach polimorficznych charakteryzujących się inną temperaturą topnienia, budową stereochemiczną i stabilnością termiczną. Trwałą formą, zapewniającą czekoladzie odpowiednie właściwości topnienia w czasie przechowywania i konsumpcji, teksturę, w tym twardość, a także połysk, muszlowy przełom i trzask w czasie łamania tabliczki zapewnia forma V. Stąd konieczność poddania masy czekoladowej procesowi temperowania w celu wytworzenia właśnie tej formy polimorficznej tłuszczu kakaowego. Wówczas kwasy tłuszczowe krystalizują w formie trójłańcuchowej, co powoduje lepsze przyleganie cząsteczek triacylogliceroli do siebie i zapewnia większą stabilność termodynamiczną tłuszczu. Dlatego tak istotne jest określenie stabilności tłuszczu kakaowego, który bezpośrednio wpływa na cechy jakościowe i handlowe czekolad.

Proces technologiczny otrzymywania czekolady składa się z wielu etapów, w których następuje wielokrotne rozdrabnianie, walcowanie, rozcieranie cząstek masy czekoladowej a także długotrwałe mieszanie połączone z napowietrzaniem masy. Może to wpływać na właściwości czekolad, w tym stabilność termiczną i oksydacyjną frakcji tłuszczowej. Wyjaśnieniem wpływu procesów technologicznych zachodzących w czasie otrzymywania czekolady na właściwości frakcji lipidowej półproduktów i gotowego wyrobu postanowiła zająć się mgr inż. Karolina Dolatowska-Żebrowska w ramach swojego projektu doktorskiego.

### **Ocena formalna**

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Dolatowskiej-Żebrowskiej została przedłożona do recenzji w formie maszynopisu liczącego łącznie 193 strony, o strukturze typowej dla prac eksperymentalnych, z zachowaną właściwą kolejnością rozdziałów i wzajemnymi ich proporcjami. Praca składa się ze wstępu, przeglądu piśmiennictwa (42 strony - ok. 21,8%

maszynopisu), celu i zakresu pracy, rozdziałów części doświadczalnej z opisem materiału i metodyki badawczej, omówieniem i dyskusją wyników oraz wnioskami (84 strony - ok. 43,5% maszynopisu). Na końcu zamieszczony jest spis literatury (14 stron - ok. 7,2% maszynopisu) i aneks (30 stron - ok. 15,5% maszynopisu). Dysertacja zawiera także streszczenia w językach polskim i angielskim, wykaz stosowanych skrótów i symboli, wymagane oświadczenia oraz dodatkowe strony z podziękowaniami, dedykacją, dorobkiem naukowym. W tekście zamieszczonych jest 16 tabel autorskich i 5 pochodzących ze źródeł literaturowych a także 24 rysunki autorskie i 6 rysunków „źródłowych”. Aneks zawiera 55 tabel.

### Ocena merytoryczna

Praca doktorska mgr inż. Karoliny Dolatowskiej-Żebrowskiej jest pracą analityczną. Składa się z dwóch części: A i B. Część B to zestawienie dorobku naukowego Doktorantki, która opublikowała 4 artykuły związane z tematyką dysertacji – 2 w czasopiśmie „Applied Sciences” (40 pkt MEiN, wydawnictwo MDPI) i 2 w czasopiśmie Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (100 pkt MEiN, wydawnictwo Springer) i 2 monografie (rozdziały). Wśród pozostałych osiągnięć znajdują się 2 artykuły w czasopiśmie „Applied Sciences”, 1 artykuł w czasopiśmie „Proceedings” (wydawnictwo MDPI), 7 komunikatów ustnych i 5 komunikatów w formie posterów prezentowanych na konferencjach naukowych.

Część A podzielona jest na siedem głównych rozdziałów, do których dołączono Aneks, w którym zawarto pomocnicze dane służące szczegółowej analizie danych eksperymentalnych.

Rozdział I to 2,5-stronicowy **Wstęp**, w którym zarysowane jest bardzo ogólne tło badań prowadzonych przez Doktorantkę.

Rozdział II stanowi **Przegląd literatury** w zakresie przedmiotu badań, będący zwięzłym wprowadzeniem w tematykę prac objętych projektem doktorskim mgr inż. Karoliny Dolatowskiej-Żebrowskiej. Składa się on z kilku podrozdziałów, w których opisana jest historia czekolady, ziarno kakaowe i jego przetwarzanie, surowce stosowane w produkcji czekolady oraz przede wszystkim proces technologiczny otrzymywania tego wyrobu. Następnie, omówiono w sposób syntetyczny rodzaje czekolad, regulacje prawne dotyczące składu recepturowego czekolad gorzkich oraz wartość odżywczą czekolad, z wyłączeniem opisu substancji słodzących opisanych we wcześniejszym podrozdziale pracy. Wartościowym elementem tej części opracowania jest charakterystyka metod termicznych wykorzystywanych w analizie czekolad, takich jak różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), wysokociśnieniowa różnicowa kalorymetria skaningowa (PDSC) i termograwimetria (TGA). Dobór treści do przeglądu literatury dobrze wprowadza w problematykę rozprawy doktorskiej i część eksperymentalną pracy.

Rozdział III zawiera cel naukowy i badawczy pracy, hipotezę badawczą oraz zakres prac doświadczalnych. Za **cel naukowy** Doktorantka obrała zbadanie stabilności termicznej tłuszczu w surowcach, półproduktach do otrzymywania czekolady oraz w wyrobach gotowych wyprodukowanych przez trzech różnych producentów czekolad. W mojej opinii został on sformułowany w sposób niepełny. Po jego przeczytaniu nie wiadomo do końca z jakich surowców i półproduktów oraz z jakich etapów procesu technologicznego pochodził materiał badawczy. Dowiadujemy się tego dopiero w kolejnym rozdziale recenzowanego opracowania. **Cel badawczy** został określony w sposób syntetyczny jako wpływ poszczególnych etapów

i warunków produkcji czekolad na kierunek zmian stabilności frakcji tłuszczowej. Jednakże, brak w nim wyjaśnienia jakie etapy produkcji i jakie warunki procesowe są przedmiotem analizy Autorki pracy. Doktorantka przyjęła także **hipotezę badawczą**, która mówi, że zastosowane procesy jednostkowe i warunki przetwarzania surowców wpływają na profil kwasów tłuszczowych oraz stabilność oksydacyjną i termiczną frakcji tłuszczowej czekolad gorzkich. Mgr inż. Karolina Dolatowska-Żebrowska zaproponowała także sposób weryfikacji hipotezy badawczej poprzez zastosowanie analizy termicznej materiału badawczego i wyizolowanej z niego frakcji lipidowej. Następnie, przedstawiony został **zakres badawczy**, do którego nie mam uwag.

Rozdział IV to **Metodyka badań**, w której scharakteryzowano materiał badawczy oraz stosowane nowoczesne metody analityczne. Niektóre opisy metod wymagają komentarza Doktorantki w czasie publicznej obrony pracy doktorskiej. Szczegółowe pytania zamieściłam w części recenzji zatytułowanej „Wybrane uwagi, w tym wymagające wyjaśnienia”.

Rozdział V – **Omówienie i dyskusja wyników** - jest najobszerniejszym fragmentem rozprawy doktorskiej, w którym mgr inż. Karolina Dolatowska-Żebrowska przedstawiła zebrane wyniki badań. Ich interpretacja generalnie nie budzi zastrzeżeń, co świadczy o dojrzałości naukowej Autorki dysertacji. Cele pracy, które stanowią złożone problemy badawcze zostały zrealizowane w sposób przemyślany, spójny, skrupulatny i pełny. W celu uzyskania prawidłowej interpretacji danych doświadczalnych Doktorantka zastosowała także analizę statystyczną. Otrzymane wyniki zostały przez nią omówione i poddane krytycznej analizie w porównaniu do rezultatów podobnych badań opisanych w literaturze naukowej. Z punktu widzenia określenia prawidłowych cech fizycznych i organoleptycznych czekolad interesujące wydają się uzyskane przez Doktorantkę wyniki pomiarów entalpii topnienia oraz temperatury topnienia i krystalizacji tłuszczu kakaowego, miazgi kakaowej oraz czekolad.

Wyniki badań i ich dyskusja zostały podsumowane czternastoma **Wnioskami** zawartymi w Rozdziale VI. Są one odpowiedzią na postawione w pracy: hipotezę i zadania badawcze. Za szczególnie cenne, zwłaszcza z punktu widzenia żywieniowego, uważam wnioski 4, 5, 11 i 14 mówiące o tym, że 1.) łagodne warunki stosowane w czasie produkcji czekolad sprzyjają zachowaniu trwałości termicznej tłuszczu kakaowego i uzyskaniu jego większej odporności na utlenianie, 2.) wprowadzenie do masy czekoladowej emulgatora w etapie mokrego konszowania wpływa korzystnie na wzrost stężenia kwasu linolowego (C18:2) w wyrobie gotowym, 3.) procesy technologiczne stosowane w czasie produkcji czekolad nie powodują zmian w rozmieszczeniu kwasów tłuszczowych pomiędzy pozycje triacylogliceroli.

W rozdziale VII zamieszczony jest alfabetyczny **Spis literatury**, który liczy 190 pozycji, w tym 5 źródeł internetowych. Wszystkie cytowane pozycje są ściśle związane z podjętą tematyką badań a 61 z nich opublikowane zostało w ostatnim dziesięcioleciu (od 2013 r.). Większość z nich to artykuły w języku angielskim. Spis literatury został przygotowany dość starannie. Tylko w nielicznych przypadkach tekst nie został wyjustowany (np. pozycje 29, 30, 106). Szkoda, że poszczególne pozycje nie zostały ponumerowane.

### Wybrane uwagi, w tym wymagające wyjaśnienia

Rozprawa napisana jest zrozumiałym i poprawnym językiem oraz starannie pod względem edytorskim. Jej lektura nasunęła mi następujące uwagi i pytania:

1. Czy Doktorantka może wyjaśnić, czym podyktowany był wybór metody Folcha ekstrakcji tłuszczu? Szeroko wykorzystywaną metodą do tego celu jest metoda Soxhleta.
2. W punkcie 4.3.1 Autorka opisała stosowaną przez siebie metodę oznaczania estrów metylowych kwasów tłuszczowych tłuszczu kakaowego. W tekście brakuje wskazania oprogramowania wykorzystanego do sterowania i analizy danych. Proszę także podać, jaki był skład mieszaniny gazów do spalania w detektorze płomieniowo-jonizacyjnym oraz ich wzajemny stosunek.
3. W punkcie 4.4.1 opisana jest metoda oznaczania temperatury topnienia czekolad i mas czekoladowych bez podania odnośnika literaturowego. Czy szybkość ogrzewania próbek wynosząca 4 °C/min jest wartością zaczerpniętą z danych literaturowych (brak odnośnika) czy może wyznaczoną eksperymentalnie przez Doktorantkę? Dlaczego Autorka zastosowała szybkość ogrzewania 4 a nie 5 lub 1 °C/min. Parametr ten jest bardzo istotny w tego rodzaju oznaczeniach. Proszę o wyjaśnienie. Ponadto, w metodyce Doktorantka podała, że próbki ogrzewano z szybkością 4 °C/min natomiast na s. 99 w omówieniu wyników badań napisała, że ogrzewanie prowadziła także z szybkością 5 °C/min.
4. Punkt 4.4.2: Badane próbki były ogrzewane do temperatury 80 °C z szybkością 15 °C/min. Czy Autorka sprawdzała jak wpłynęłaby na profil mięknięcia badanych tłuszczów szybkość „skanowania” 5 lub 10 °C? Z reguły, dla większości tłuszczów, literatura podaje szybkość ogrzewania 10 °C/min.
5. Czy do sterowania i analizy danych w oznaczeniu temperatury topnienia czekolad i mas czekoladowych oraz profilu mięknięcia tłuszczów zastosowano to samo oprogramowanie jak w oznaczeniu stabilności oksydacyjnej tłuszczów?
6. Punkt 4.4.4: Czy temperatura chłodzenia próbek z szybkością 2 °C/min była wyznaczona eksperymentalnie czy na podstawie analizy literatury przedmiotu (brak odnośnika literaturowego)? Szybkość chłodzenia próby ma duży wpływ na uzyskiwane wyniki badań. Większy niż szybkość ogrzewania. Proszę o komentarz.

Uwagi dodatkowe:

- Doktorantka używa nazwy „łupina” zamiast „łuska” kakaowa, co jest nieprawidłowe (np. s. 19, rysunek 2). Sam proces pozbawiania tej części ziaren kakaowych nazywany jest „odfuszczaniem”, czyli usuwaniem łuski. Łupina występuje np. w orzechu włoskim.
- Za nieprawidłowe uważam też używanie słowa kakao zamiast ziarno kakaowe (np. s. 15). Jest to wyrażenie zwyczajowe (z żargonu branżowego), z umocowaniem marketingowym. Kakao (*ang.* cocoa powder) to przecież jeden z produktów przerobu ziaren kakaowych. Ma postać proszku, otrzymanego w wyniku rozdrobnienia kuchenki kakaowej powstałego po wyłoczeniu tłuszczu kakaowego z miazgi kakaowej. Zatem, czekolada zawierająca np. 60% tzw. kakao to czekolada, w której zawarte jest 60% masy pochodzącej z ziaren kakaowych,

w tym także tłuszcz kakaowy. Ponadto, kakao nie jest głównym składnikiem czekolady a miazga kakaowa otrzymywana poprzez mielenie/rozcieranie ziaren kakaowych.

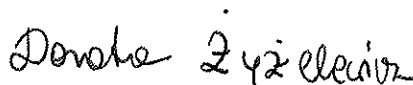
- Podobnie jest z tłuszczem kakaowym. Tłuszcz otrzymywany w wyniku tłoczenia z wykorzystaniem pras hydraulicznych nazywa się tłuszczem tłoczonym a nie prasowanym.
- Ziarna kakaowe „pokruszone” (s. 120) nazywane są śrutą kakaową.
- Jak w każdym opracowaniu pisemnym, w tekście rozprawy można odnaleźć pewną ilość błędów edytorskich (w tym literowych), interpunkcyjnych, stylistycznych czy skrótów myślowych. Nie jest ich wiele i można je uznać za pomijalne.

Wymienione przeze mnie dyskusyjne uchybienia i niedociągnięcia przedstawionego opracowania nie umniejszają jego wartości merytorycznej.

#### **Podsumowanie i wniosek końcowy**

W mojej opinii przedłożona do recenzji praca stanowi nowy i oryginalny wkład do wiedzy w dziedzinie nauk rolniczych, w dyscyplinie technologia żywności i żywienia w zakresie analitycznym badającym wpływ procesów przetwórczych w produkcji czekolad gorzkich na właściwości tłuszczu kakaowego. Autorka wykazała się dobrą znajomością trudnej tematyki badań, trudnego materiału badawczego, poprawnie zaplanowała i wykonała prace eksperymentalne, dokonała krytycznej analizy otrzymanych wyników i wyciągnęła wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Doktorantka osiągnęła postawione cele badań i potwierdziła postawioną hipotezę badawczą. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest opracowaniem samodzielnym łączącym aspekt naukowy z praktycznym. Naukowy związany jest ze zbadaniem sekwencji triacylogliceroli w analizowanych próbkach tłuszczów oraz z wpływem procesów technologicznych na zachowanie się frakcji lipidowej czekolad. Natomiast aspekt praktyczny wskazuje sposób postępowania z masą czekoladową pozwalający na uzyskanie pożądaných cech fizycznych i organoleptycznych wyrobu gotowego.

**Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Karoliny Dołatowskiej-Żebrowskiej pt.: „Wpływ etapów przetwarzania surowca na stabilność tłuszczu w czekoladach gorzkich” spełnia wszystkie warunki rozprawy doktorskiej, określone w art. 13.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595 z późn. zmianami), zawierając oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Technologia Żywności i Żywienia SGGW w Warszawie o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



prof. dr hab. inż. Dorota Żyżelewicz