



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Dr hab. inż. Hanna Staroszczyk
Katedra Chemii, Technologii i Biotechnologii Żywności

Gdańsk, 19 lipca 2023 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. SZYMONA POLIŃSKIEGO

*pt. Innowacyjne wyroby cukiernicze jako element zróżnicowanej i zbilansowanej diety
przyczyniający się do walki z chorobami cywilizacyjnymi*

Praca została wykonana w Katedrze Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaj Kopernika w Toruniu (UMK), pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Aleksandry Szydłowskiej-Czerniak. Promotorem pomocniczym byli, kolejno, mgr Przemysław Myśliwy i mgr Karolina Ziółowskiej-Wachowiak. Przeprowadzone badania odpowiadają na potrzeby przedsiębiorców sektora żywnościowego, głównie z branży cukierniczej, a ich efekty mają charakter wdrożeniowy. Zostały one zrealizowane w ramach II edycji programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Doktorat Wdrożeniowy” we współpracy z Fabryką Cukierniczą Kopernik S.A.

Sposób odżywiania się stanowi jeden z podstawowych czynników wpływających na zdrowie społeczeństwa, a w przypadku zagrożenia chorobami cywilizacyjnymi, o charakterze dietozależnym, ma znaczenie decydujące. Od naszych nawyków żywieniowych w dużej mierze zależy ryzyko powstania stresu oksydacyjnego, który w istotny sposób zwiększa podatność na choroby układu krążenia czy nowotwory złośliwe. Skutkom stresu oksydacyjnego mogą przeciwdziałać obecne w diecie związki o działaniu przeciwutleniającym. Z tego względu zainteresowanie nimi stale rośnie. Pomimo jednak, że prace nad wydzielaniem i oznaczaniem naturalnych związków biologicznie czynnych, mających właściwości przeciwutleniające prowadzone są intensywnie w wielu ośrodkach naukowych, w tym również w Zespole prof. Aleksandry Szydłowskiej-Czerniak z UMK, to wzbogacenie nimi receptur, które prowadzą do otrzymania produktów funkcjonalnych na bazie czekolady, jest pomysłem oryginalnym i atrakcyjnym. Dlatego, podjęcie przez mgr. inż. Szymona Polińskiego badań nad

zaprojektowaniem, a następnie wdrożeniem na rynek wyrobów cukierniczych wyjątkowo smakowitych o właściwościach prozdrowotnych, w tym przeciwutleniających i przeciwglukacyjnych, mogących stanowić element zróżnicowanej diety i w ten sposób przyczynić się do walki z chorobami cywilizacyjnymi, uważam za cenne i uzasadnione z poznawczego, ale przede wszystkim z aplikacyjnego punktu widzenia.

Przedłożona do recenzji praca stanowi przewodnik po pięciu powiązanych tematycznie i opublikowanych w 2021 (2), 2022 (2) i 2023 (1) roku artykułach (D1-D5) zamieszczonych w czasopismach indeksowanych przez bazę Journal Citation Reports (JCR), w tym *Antioxidants*, *Applied Sciences*, *International Journal of Molecular Sciences*, *Molecules* (sumaryczny IF = 26,575, pkt MEN = 620). W trzech z tych artykułów Pan Szymon Poliński jest pierwszym, a w dwóch pozostałych drugim autorem. Jak wynika z załączonych oświadczeń wkład Doktoranta w ich powstanie był znaczący.

Praca liczy 162 strony, rozpoczyna się wykazem skrótów i oznaczeń oraz Rozdziałem 1 zawierającym życiorys naukowy Doktoranta wraz z interesującym zestawieniem najważniejszych osiągnięć. Poza 5 publikacjami wchodzącymi w skład rozprawy rozdział ten obejmuje 2 artykuły w monografii pokonferencyjnej, 5 wystąpień konferencyjnych, 2 granty Dziekana Wydziału Chemii UMK, 4 projekty badawcze realizowane w ramach pracy w Fabryce Cukierniczej Kopernik S.A. oraz 1 patent i 2 zgłoszenia patentowe. Mając na uwadze znaczne ograniczenie możliwości publikowania, kiedy celem prowadzonych badań jest opracowanie know how o znaczeniu komercyjnym, przedstawiony dorobek uważam za wyróżniający.

Rozdział 2, w którym znalazło się 11 rycin i 4 tabele, to 45 stronicowe omówienie systematyzujące treści zawarte w artykułach. Obejmuje on: wstęp (2 str.), cele i założenia rozprawy (2 str.), opis podjętych problemów badawczych (26 str.) zakończony podsumowaniem i wnioskami, zarówno z rozprawy, jak i wdrożenia (4,5 str.) oraz spisem piśmiennictwa liczącym 97 pozycji, w przeważającej większości anglojęzycznych z ostatnich 10 lat (11 str.). Rozdział 3 i 4 to streszczenia, odpowiednio, w języku polskim i angielskim, Rozdział 5 to zbiór kopii 5 artykułów stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, a Rozdział 6 – oświadczenia współautorów. W mojej opinii, w Rozdziale 5, poza kopiami publikacji powinny znaleźć się również kopie patentu i zgłoszeń patentowych.

We wstępie do Rozdziału 2 Autor skupił się na wyjaśnieniu wyboru problematyki badawczej by następnie sformułować jasno cel rozprawy, za który przyjął zaprojektowanie,

analizę i wdrożenie wyrobów cukierniczych: (a) z dodatkiem składników o właściwościach antyoksydacyjnych, (b) o właściwościach organoleptycznych takich samych lub lepszych w stosunku do wyrobów dostępnych na rynku, (c) stanowiących element zróżnicowanej i zbilansowanej diety przyczyniający się potencjalnie do walki z chorobami cywilizacyjnymi i (d) możliwych do wdrożenia w regularnej produkcji w skali przemysłowej. Ściśle określił także siedem zadań badawczych stanowiących syntetyczny opis planowanych do przeprowadzenia w ramach rozprawy prac. Aby realizacja ich mogła doprowadzić do osiągnięcia założonego celu opanował szereg zróżnicowanych metod badawczych z zakresu chemii analitycznej, w tym metod spektrofotometrycznych, chromatograficznych i obrazowania mikroskopowego, a także statystycznego modelu układu pokarmowego *in vitro* i metod obliczeniowych, w tym najważniejszych modeli optymalizacyjnych, tradycyjnych i wykorzystujących metodę powierzchni odpowiedzi (z ang. *Response Surface Model*, RSM) oraz planu centralnego kompozycyjnego (z ang. *Central Composite Design*, CCD) i planu Box'a-Behnken'a.

Kolejna część Rozdziału 2, zatytułowana *Problemy badawcze*, została podzielona na sześć zagadnień, zatytułowanych (1) *Wyroby cukiernicze o właściwościach antyoksydacyjnych*, (2) *Ciastka wzbogacone w wytloki rzepakowe*, (3) *Czekolada biała wzbogacona w sproszkowane liście zielonej herbaty matcha i sproszkowane liście moringa*, (4) *Czekolada deserowa wzbogacona w ekstrakty z owoców i kwiatów czarnego bzu oraz ekstrakt z owoców aronii*, (5) *Optymalizacja parametrów mielenia imbiru i gałki muszkatołowej*, (6) *Pierniki w czekoladzie deserowej wzbogaconej ekstraktem z kwiatów czarnego bzu, z nadzieniem zawierającym koncentrat soku z owoców czarnego bzu*. Poza pierwszym z nich, którego treść moim zdaniem mogła zostać wpleciona we wstęp do Rozdziału 2, tytuły wszystkich pozostałych zagadnień ściśle odpowiadają treści zawartej w artykułach D1-D5.

Bardzo ciekawy jest pomysł suplementowania wyrobów cukierniczych produktami ubocznymi pochodzącymi z przemysłu olejarskiego. Koncepcji tej dotyczy zagadnienie 2, opisane w artykule D1, który powstał w efekcie współpracy z Centrum Badań i Rozwoju *Bunge Europe* w Kruszwicy. W pracy tej Doktorant skoncentrował się na optymalizacji produkcji funkcjonalnych i akceptowalnych wyrobów cukierniczych wzbogacanych w wytloki rzepakowe bogate w wysokiej jakości tłuszcze i przeciwutleniacze. Zrealizował w niej dwa główne zadania badawcze: (a) optymalizacja produkcji ciastek przygotowanych na bazie mąki pszennej z dodatkiem wytlóków rzepakowych i różnych rodzajów tłuszczów roślinnych różniących się

zawartością nasyconych kwasów tłuszczowych (SFA), z wykorzystaniem CCD i RSM do oceny wpływu tych dwóch zmiennych niezależnych (zawartość wyłoków rzepakowych i SFA) oraz ich interakcji na zmienne odpowiedzi; (b) analiza sensoryczna uzyskanych produktów. Otrzymane wyniki uważam za interesujące, potwierdziły one znaczący wpływ dodatku wyłoków rzepakowych oraz brak takiego wpływu dodatku SFA na aktywność przeciwutleniającą otrzymanych produktów. Jednocześnie zagadnienie to rekomenduję do dalszych badań pod kątem wdrożeniowym, bo jak Doktorant konkluduje, choć z punktu widzenia właściwości antyoksydacyjnych dodatek do ciastek wyłoków rzepakowych jest dobrym rozwiązaniem, to jego wpływ na cechy sensoryczne jest niekorzystny.

W zagadnieniu 3 Doktorant poddał ocenie wpływ bogatych w kwasy fenolowe sproszkowanych liści japońskiej zielonej herbaty matcha i indyjskiego zioła moringa, dodanych do białej czekolady w trakcie procesu konszowania oraz temperowania, na właściwości przeciwutleniające otrzymanego produktu. Wyniki otrzymane w ramach zaplanowanych doświadczeń zostały opisane w artykule D3, który powstał dzięki współpracy z naukowcami z Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie (UWM). Wykorzystując metody analityczne Doktorant wykazał istotny wpływ obu dodatków na całkowity potencjał przeciwutleniający białej czekolady i całkowitą zawartość w niej związków fenolowych na różnych etapach procesu produkcyjnego, ze znacznie większą zawartością polifenoli i znacznie lepszymi właściwościami przeciwutleniającymi w przypadku czekolady suplementowanej japońską zieloną herbatą matcha. Niemniej jednak dodatek japońskiego zioła moringa zapewniał znacznie większy niż zielona herbata matcha poziom lipofilowych przeciwutleniaczy, głównie karotenoidów, które również miały silne właściwości przeciwutleniające i dodatkowo, zapewniał korzystniejszy profil sensoryczny czekolady. Doktorant udowodnił także, że czynnikiem determinującym prozdrowotne właściwości białej czekolady jest etap suplementacji, gdyż włączenie badanych dodatków podczas procesu konszowania miało negatywny wpływ na zawartość polifenoli i karotenoidów oraz na całkowity potencjał przeciwutleniający gotowego produktu.

Zagadnienie 4, także dotyczące wzbogacania czekolady roślinnymi dodatkami o prozdrowotnych właściwościach, jednakże nie białej, a deserowej, która w odróżnieniu od czekolady białej jest bogata w bioaktywne komponenty, opisane zostało w artykule D2. W pracy tej mgr inż. Szymon Poliński określił całkowitą aktywność przeciwutleniającą i całkowitą

zawartość związków fenolowych w ekstraktach z owoców i kwiatów czarnego bzu oraz owoców aronii, a następnie wykazał wpływ tych dodatków na zwiększenie aktywności przeciwutleniającej i polepszenie wybranych parametrów fizykochemicznych czekolady deserowej wzbogaconej mleczanem cynku. Na podstawie wyników z trójfazowego procesu statycznego trawienia *in vitro* dowiódł także, że czekolada deserowa wzbogacona zbadanymi ekstraktami roślinnymi może być doskonałym źródłem biodostępnych związków fenolowych. Czekoladę wzbogaconą w ekstrakt z kwiatów czarnego bzu wskazał jako czekoladę o największym potencjale rynkowym.

W zagadnieniu 5 Doktorant odniósł się do problemu jakim jest opracowanie wydajnych procedur przygotowania przypraw korzennych o dużym potencjale przeciwutleniającym. Wyniki przeprowadzonych prac opisane zostały w artykule D4, opublikowanym, podobnie jak artykuł D3, wspólnie z naukowcami z UWM. Użycie metody RSM z modelem Box-Behnkena pozwoliło Doktorantowi wskazać optymalne parametry mielenia kłącza imbiru i gałki muszkatołowej oraz czasu przechowywania w celu uzyskania z nich bogatych w przeciwutleniacze ekstraktów etanolowych i etanolowo-wodnych, w których zidentyfikował kilkanaście kwasów fenolowych. Oba rodzaje przypraw są ważnymi składnikami ciasta piernikowego, dlatego przeprowadzony proces optymalizacji ich przygotowania uważam za bardzo przydatny w projektowaniu pierników o zwiększonych właściwościach funkcjonalnych.

Zwieńczeniem wszystkich przeprowadzonych prac są badania zaprezentowane w zagadnieniu 6, a opisane w artykule D5, który również powstał w efekcie współpracy z naukowcami z UWM. W pracy tej, opierając się na rezultatach wszystkich zaplanowanych w dysertacji prac i biorąc pod uwagę prozdrowotne właściwości czekolady deserowej, produktów z czarnego bzu i przypraw korzennych, Doktorant postawił hipotezę, że pierniki oblane czekoladą deserową z dodatkiem ekstraktu z kwiatów czarnego bzu i zawierające nadzienie z dodatkiem koncentratu z owoców czarnego bzu mogą być produktem pozytywnie wpływającym na zdrowie konsumenta. Weryfikację tej hipotezy, Pan Szymon Poliński przeprowadził z użyciem: (a) analizy chemicznej - określając aktywność przeciwutleniającą, całkowitą zawartość i profil związków fenolowych oraz zdolność hamowania tworzenia końcowych produktów glikacji, w wolnych i związanych frakcjach fenolowych; (b) analizy sensorycznej. Uzyskane wyniki potwierdziły zwiększenie zawartości związków fenolowych oraz właściwości przeciwutleniające i przeciwglikacyjne fortyfikowanych pierników, a także pozytywny wpływ użytych dodatków na

właściwości sensoryczne i intencję zakupu badanych pierników. Ten funkcjonalny produkt został wdrożony na rynek.

Opisane przez Doktoranta *Problemy badawcze* wpisują się w strategię rozwoju Fabryki Cukierniczej Kopernik S.A. Przedstawiona metoda wzbogacania wyrobów cukierniczych naturalnymi składnikami o właściwościach przeciwutleniających jest innowacją produktową. Dzięki opracowaniu receptury pierników oblanych czekoladą deserową wzbogaconą ekstraktem z kwiatów czarnego bzu i nadzieniem zawierającym koncentrat soku z owoców czarnego bzu o udokumentowanych właściwościach przeciwutleniających powstał funkcjonalny produkt, mogący potencjalnie stanowić element zróżnicowanej i zbilansowanej diety przyczyniający się do walki z chorobami cywilizacyjnymi. Zatem opracowana technologia może być wykorzystywana przez Firmę do zdobycia i utrzymania przewagi konkurencyjnej tak na rynku polskim, jak i zagranicznym.

Pod względem edytorskim praca została przygotowana bardzo starannie. W tekście tylko incydentalnie zdarzają się potknięcia językowe (zaznaczone w recenzowanym egzemplarzu pracy). Na uznanie zasługują pięknie zilustrowane wyroby czekoladowe.

Poniżej przedstawiam dwa komentarze jakie nasunęły mi się podczas czytania pracy.

- W pracy nie znalazłam wyjaśnienia w jakim celu odbyła się suplementacja czekolady deserowej mleczanem cynku. Czy związek ten użyto też do przygotowania pierników?
- Jaka jest wartość kaloryczna czekolady białej, jaka deserowej, a jaka pierników w polewie czekoladowej? Czy korzyści zdrowotne wynikające z systematycznego spożywania tych produktów wzbogaconych o biologicznie aktywne związki przeważają nad tymi, wynikającymi z równoczesnego spożywania znacznej ilości SFA i sacharydów?

Podsumowując z satysfakcją stwierdzam, że mgr inż. Szymon Poliński, realizując cele badawcze rozprawy, wykazał się dużą wiedzą, głównie z zakresu (a) chemii nieodżywczych związków bioaktywnych w żywności pochodzenia roślinnego; (b) chemii analitycznej, w tym metod służących do izolacji, rozdzielania i oznaczania związków o właściwościach przeciwutleniających, tradycyjnych i nowoczesnych metod instrumentalnych w analizie chemicznej, w tym metod chromatograficznych: wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), także w warunkach odwróconych układach faz RE-HPLC), z detektorem fluorescencyjnym i diodowym (DAD), ultrasprawnej chromatografii cieczowej połączonej ze

spektrometrią mas z potrójnym kwadrupolem i źródłem jonizacji elektrorozpryskowej (UPLC-MS-ESI), systemem ultrawysokosprawnej chromatografii ciekowej sprzężonej z detektorem DAD i spektrometrem masowym (UHPLC-DAD-MS) oraz metod obrazowania mikroskopowego: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), zintegrowanej z kolumną skanującą zogniskowanej wiązki jonowej (SEM/FIB) i ze spektrometrem rentgenowskim z dyspersją energii (SEM/EDS) oraz z detektorem elektronów wstecznie rozproszonych i detektorem katodoluminescencji (SEM/BSE/CL); (d) nowoczesnych metod obliczeniowych stosowanych przy projektowaniu i optymalizacji eksperymentów, wymienionych wcześniej w recenzji. Wykazał się również umiejętnością poprawnej interpretacji wyników badań doświadczalnych i znajdowania między nimi związków przyczynowo–skutkowych. Wyniki te doprowadziły do opracowania receptury funkcjonalnych produktów, dlatego też stanowią oryginalny i istotny wkład Doktoranta w rozwój chemii (chemii żywności) i technologii chemicznej. Tym samym Pan mgr inż. Szymon Poliński spełnił ustawowe wymagania dotyczące rozpraw doktorskich. Dlatego wnoszę do Wysokiej Rady Dyscypliny Nauki chemiczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie Pana Szymona Polińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Równocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny recenzowanej pracy, zbadanie i pełną charakterystykę nowych produktów, opracowanie i wdrożenie innowacyjnej metody produkcji wyrobów nadziewanych, a także dorobek naukowy Doktoranta, przedstawiam Wysokiej Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu wniosek o wyróżnienie rozprawy. W mojej opinii jest to znakomity, kompletny doktorat wdrożeniowy.

