

AUTOREFERAT

Dr Ryszard Rezler
Katedra Fizyki i Biofizyki
Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
Poznań 2016 r.

1. Imię i nazwisko

Ryszard Rezler

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

2.1. **dr nauk rolniczych w zakresie technologii żywności i żywienia człowieka**, Akademia Rolnicza w Poznaniu, 1998 r. Tytuł rozprawy doktorskiej: „Dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna kseroproduktów skrobiowych i zmian ich właściwości w warunkach rehydratacji”.

Promotor: prof. dr hab. Stefan Poliszko.

2.2. **mgr fizyki**, specjalność fizyka doświadczalna, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu; 1985 r. Tytuł pracy magisterskiej: „Badania efektu NDE ortonitrotoluenu w n-hexadekanie”. Promotor: prof. dr hab. Jerzy Hilczer.

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

3.1. **adiunkt** (październik 1999 - obecnie) Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu (dawniej Akademia Rolnicza w Poznaniu)

3.2. **specjalista naukowo-techniczny** (kwiecień 1998 - wrzesień 1999) -Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu, Katedra Fizyki.

3.3. **młodszy specjalista naukowo-techniczny** (październik 1989 - marzec 1998) - Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu, Katedra Fizyki

3.4. **starszy technik** (luty 1988 - wrzesień 1989) - Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu, Katedra Fizyki

3.5. **technik** (luty 1986-styczeń 1988) - Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu, Katedra Fizyki

3.6. **meteorolog** (1 września 1985 - 31stycznia 1986) Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Poznaniu

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

4a) tytuł osiągnięcia naukowego:

„Właściwości mechaniczno-reologiczne i teksturowe układów skrobiowo-tłuszczowych”

4b) autor, rok wydania nazwa wydawnictwa: Ryszard Rezler, 2016, Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu.

4c) omówienie celu naukowego ww pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania:

Wprowadzenie

W restrukturyzowanych produktach mięsnych uzyskiwanych według receptur tradycyjnych faza tłuszczowa stanowi istotny składnik. Tłuszcz zawarty w produktach spożywczych reaguje z substancjami zapachowymi, powodując ich sensoryczne zrównoważenie a tym samym zapewnia wymagane parametry tekstury, jakości i trwałości wyrobu. Wzrost zapotrzebowania na produkty niskotłuszczowe skłania producentów do modyfikacji receptur wyrobów, między innymi poprzez redukcję zawartości tłuszczu na drodze jego zastąpienia przez wodę. W przypadku niewielkiego stopnia wymiany tłuszczu, gdy faza tłuszczowa stanowi emulsję typu woda w tłuszczu, białka zawarte w układzie są w stanie związać wodę nie powodując istotnego pogorszenia jakości wyrobu. Gdy stopień wymiany tłuszczu przekracza 70%, a ma to miejsce w typowo niskotłuszczowych wyrobach, faza ciągła produktu przekształca się w emulsję typu tłuszcz w wodzie tracąc przy tym cechy reologiczne charakterystyczne dla skondensowanych emulsji. Prowadzi to do znaczących zmian parametrów jakościowych wyrobów, zwłaszcza tekstury i zdolności wiązania wody. Dlatego też wymianę tłuszczu przeprowadza się wprowadzając do produktu wodę w połączeniu z innymi dodatkami nie tylko wiążącymi wodę, ale i strukturotwórczymi. Takie cechy przypisuje się zwłaszcza preparatom hydrokoloidalnym uzyskiwanymi na bazie białek, skrobi i innych polisacharydów. Z pośród wszystkich polisacharydów, z uwagi na swoje właściwości fizyko-chemiczne skrobia jest jednym z najważniejszych strukturotwórczych składników żywności odnosi się to zarówno do skrobi ziemniaczanej jak i uzyskanej ze zbóż.

Skrobia jest biopolimerem składającym się z dwóch składników: liniowej amylozy i rozgałęzionej amylopektyny. W stanie natywnym skrobia występuje w postaci sferolitycznych granuli odznaczających się anizotropią radialną. Podczas ogrzewania wodnych zawiesin skrobi do temperatur powyżej 50°C w strukturze ich sferolitów zachodzą nieodwracalne zmiany. Sferolity skrobi pęcznieją i tracą anizotropię optyczną, co jest utożsamiane z topnieniem fazy krystalicznej polimeru. Towarzyszy temu częściowe wymywanie niskocząsteczkowej amylozy. W przypadku, gdy dostępność wody jest ograniczona, tylko pewna ilość cząsteczek amylozy migruje do fazy wodnej, a część amylozy oraz pewna ilość cząsteczek amylopektyny, znajduje się na powierzchni granul. Wymyte z granul liniowe proste lub spiralnie skrzycone łańcuchy amylozy za pośrednictwem wiązań wodorowych, tworzą trójwymiarową sieć unieruchamiającą znaczne ilości wody. Struktura tych granul ulega wówczas nieodwracalnemu zniszczeniu. Etap przemian w wyniku ogrzewania zawiesin skrobi nazywa się kleikowaniem, a temperatura odpowiadająca tym

przemianom nazywa się temperaturą kleikowania. Natomiast tworzenie się przestrzennego sieciowania, będące następstwem kleikowania nazywa się żelowaniem.

Właściwości żelujące skrobi lub jej wyodrębnionych składników wykorzystywane są nie tylko w produkcji kisielu, musów owocowych, sosów, w wypieku chleba, ale również jako zamiennik tłuszczu w wyrobie wędlin mięsnych.

Skrobia, a zwłaszcza jej frakcja amylozowa ma zdolność do tworzenia kompleksów z różnymi organicznymi i nieorganicznymi związkami (między innymi z jodem, alkoholami, wolnymi kwasami tłuszczowymi, emulgatorami, monoacyloglicerolami i innymi związkami powierzchniowo czynnymi), w których obecności amyloza przyjmuje formę spirali, a następnie tworzy strukturę krystaliczną. Kompleksy inkluzyjne mogą modyfikować właściwości i funkcjonalność skrobi, na przykład ograniczając jej rozpuszczalność w wodzie, hamując procesy retrogradacji i hydrolizy enzymatycznej. Dlatego tak wiele badań poświęconych jest zagadnieniom związanym z kleikowaniem i retrogradacją skrobi w obecności tłuszczów. Większość z nich dotyczy monoglicerydów lub pojedynczych kwasów tłuszczowych. Spośród prac związanych z wpływem tłuszczów na właściwości układów skrobiowych, większość z nich dotyczy tłuszczów pochodzenia roślinnego. Niewielu badaczy zajmuje się zagadnieniem oddziaływania pomiędzy układami skrobi i tłuszczami pochodzenia zwierzęcego, zwłaszcza że struktura kwasów tłuszczowych pochodzenia zwierzęcego jest bardziej złożona w porównaniu z roślinnymi kwasami tłuszczowymi. Odnosi się to nie tylko do zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych, których zdecydowanie jest więcej w tłuszczach zwierzęcych, jak i ich struktury molekularnej. Jeżeli są podejmowane takie badania, to większość z nich skupia się na problematyce związanej z stabilizacją struktury fazy ciągłej w niskotłuszczowych produktach spożywczych ograniczając się do badania właściwości produktu finalnego. Tym bardziej jest niewiele prac poświęconych związkom między zmianami w strukturze molekularnej układów zawierających skrobię i tłuszcz a ich właściwościami mechaniczno-reologicznymi. Pełny zakres informacji na temat molekularnych uwarunkowań reologicznych właściwości badanych układów można uzyskać stosując coraz bardziej rozpowszechnione techniki dynamiczno-mechanicznej analizy (DMA). Z powodzeniem są one stosowane również w badaniach układów skrobiowych.

W przypadku słabo usieciowanych układów skrobiowych, delikatna sieć połączeń międzymolekularnych zapewnia trwałość kształtu żeli w warunkach słabych nieniszczących oddziaływań mechanicznych. Reometria oscylacyjna z rozszerzeniem do techniki dynamiczno-mechanicznej analizy (DMA) jest jedną z najbardziej uniwersalnych i

obiektywnych metod, jakie można zastosować w badaniach tego typu układów. Stwarza, bowiem możliwości oznaczeń wartości współczynników sprężystości, współczynników tarcia wewnętrznego (lepkości) i innych parametrów mechaniczno-reologicznych przy dowolnych częstościach oddziaływań nieniszczących utworzonej struktury układu. Pozwala to na korelowanie teksturowych właściwości sensorycznych z właściwościami mechaniczno-reologicznymi różnego rodzaju produktów, w których skrobia jest dodatkiem mającym poprawić ich właściwości teksturowe.

Cel badań

Celem podjętych badań było poznanie mechanizmów molekularnych decydujących o mechaniczno-reologicznych i teksturowych właściwościach wynikających z wprowadzenia skrobi ziemniaczanych modyfikowanych chemicznie i fizycznie do układu emulsji typu tłuszcz zwierzęcy w wodzie. Badania reologiczne przeprowadzono metodą dynamiczno-mechanicznej analizy (DMA), stosując technikę drgań swobodnych. Do określenia parametrów tekstury wykorzystano metodę ekstruzji powrotnej.

Badania prowadzono na żelach skrobi ziemniaczanej: natywnej i skrobiach modyfikowanych chemicznie i fizycznie z dodatkiem tłuszczu wołowego lub wieprzowego.

Realizacja powyższego wymagała:

- analizy właściwości mechaniczno-reologicznych dyspersji skrobiowych i skrobiowo-tłuszczowych w trakcie ogrzewania,
- analizy właściwości mechaniczno-reologicznych dyspersji skrobiowych i skrobiowo-tłuszczowych w trakcie ochładzania oraz wyznaczenie parametrów termodynamicznych,
- określenia charakterystyki reologicznej badanych układów skrobiowych w czasie formowania się ich struktury przestrzennej,
- oceny wpływu obecności tłuszczu na kinetykę formowania się sieci polimerowej w żelach skrobiowo-tłuszczowych,
- określenie związku między właściwościami mechaniczno-reologicznymi i teksturowymi żeli skrobiowych i skrobiowo-tłuszczowych.

Właściwości mechaniczno-reologiczne dyspersji skrobiowych i skrobiowo-tłuszczowych w trakcie ogrzewania

Kleikowanie skrobi jest jedną z jej najistotniejszych właściwości, dzięki którym znajduje ona zastosowanie w przemyśle spożywczym. Ogólnie stosowanym sposobem wyznaczenia charakterystyki kleikowania skrobi są pomiary reologiczne powstającego kleiku skrobiowego. W tym celu, najczęściej stosuje się wiskografy-przyrządy służące do pomiarów

lepkości. W laboratoriach powszechnie stosowane są wiskografy Brabendera. Przyrządy te wprawdzie nie pozwalają na wyznaczenie bezwzględnej lepkości, jednak uzyskane dzięki nim charakterystyki kleikowania skrobi dostarczają szeregu informacji o charakterze technologicznym.

Istnieją również przyrządy pozwalające na wyrażenie wyników przebiegów kleikowania skrobi w jednostkach fizycznych np. wiskografy RVA (Rapid Visco Analyser) lub powszechnie wykorzystywane w przemyśle skrobiowym wiskozymetry Brookfielda. Natomiast w laboratoriach naukowych oznaczanie charakterystyk kleikowania skrobi wykonuje się metodami reometrii oscylacyjnej. Podobnie jak metody wiskozymetryczne, tak i te pozwalają na określenie charakterystycznych temperatur kleikowania skrobi na podstawie przebiegów temperaturowych parametrów reologicznych: lepkości dynamicznej η bądź składowych zespolonego modułu sprężystości: G' i G'' . Za początkową temperaturę kleikowania skrobi można przyjąć temperaturę występowania maksimum na przebiegach temperaturowych lepkości dynamicznej η lub modułu sprężystości G' .

Zastosowana obróbka termiczna badanych układach skrobiowo-wodnych umożliwia wyróżnienie dwóch obszarów zmian wartości modułu sprężystości G' pod wpływem temperatury. Odznaczają się one różnym przebiegiem, odnośnie, co do wartości, jak i charakteru zmian. Pierwszy od 50 do ok. 60°C i drugi powyżej 60°C.

W zakresie temperatur 50 do 60°C we wszystkich badanych dyspersjach skrobiowych obserwuje się bardzo powolny wzrost wartości modułu sprężystości G' . Równocześnie wartość tego parametru w układzie skrobi niemodyfikowanej kształtuje się na wyższym poziomie w porównaniu do układów skrobi modyfikowanych. Zmiany będące skutkiem początkowego ogrzewania zawiesin skrobiowych związane są z wymywaniem z napęczniałych granул skrobi rozpuszczonej, niskocząsteczkowej amylozy. Na tym etapie następuje transformacja dyspersji w zol.

Gwałtowny wzrost wartości G' następujący powyżej 60°C dla wszystkich próbek skrobi jest efektem tworzenia się trójwymiarowej sieci żelu za pośrednictwem wiązań wodorowych między spęczniałymi granulami skrobi a wymyтыми z nich wcześniej prostymi lub spiralnie skręconymi łańcuchami amylozy. Struktura granул ulega nieodwracalnym zmianom. Etap przemian w wyniku ogrzewania zawiesin skrobi nazywa się kleikowaniem, a temperatura odpowiadająca maksimum wartości G' odpowiada początkowej temperaturze kleikowania.

Wartości maksymalne G'_{max} dla kleików natywnej (Superior Standard) i granulowanej (LU 1432) skrobi ziemniaczanej przypadają w podobnych temperaturach tj. około 64°C, natomiast w przypadku dwóch pozostałych skrobi: acetylowanej (LU-1420) i alkalizowanej (LU-1412) wspomniane wcześniej maksima mają miejsce w temperaturach, odpowiednio: 62°C i 68°C.

Dalsze ogrzewanie kleików skrobiowych powyżej temperatury występowania G'_{max} przyczynia się do zmniejszenia wartości modułów sprężystości G' . Z jednej strony przyczyny tego należy upatrywać w częściowym zniszczeniu struktury sieci żelu podczas długotrwałego ogrzewania a z drugiej strony w topnieniu pozostałych w spęcznianych granulach skrobi obszarów krystalicznych amylozy lub rozwijaniu się części łańcuchów amylopektyny.

Drugi z analizowanych parametrów reologicznych, moduł strat G'' , będący wskaźnikiem zachowania lepkiego lub ciekłego w badanych układach skrobiowych w trakcie ogrzewania wykazuje bardzo podobny charakter przebiegu jak moduły sprężystości G' .

Zmiany wartości parametrów reologicznych (G' i G'') mające miejsce w trakcie ogrzewania wodnych dyspersji skrobi są odzwierciedleniem stopnia spęcznienia granул i gęstości usieciowania amylozy między granulami. W skrobiach zastosowanych w badaniach poziom zawartości amylozy jest porównywalny. Zatem zróżnicowanie w właściwościach reologicznych badanych kleików skrobi natywnej i modyfikowanych może być efektem zmian w strukturze granул skrobiowych uwarunkowanego głównie zastosowanymi odczynnikami modyfikującymi oraz dodatkowymi zabiegami technologicznymi (suszenie, prażenie).

Ogrzewanie wodnych dyspersji skrobiowych w obecności tłuszczów zwierzęcych (wołowego lub wieprzowego) prowadzi do podwyższenia wartości obu analizowanych parametrów reologicznych: modułów sprężystości G' i strat G'' jak i początkowej temperatury kleikowania w porównaniu z analogicznymi układami skrobiowymi.

W momencie kleikowania skrobi, ze względu na obecność jonów kwasów tłuszczowych w otoczeniu granул, następuje interakcja między wyługowanymi łańcuchami amylozy, pokrywającymi powierzchnię granул a kwasami tłuszczowymi, prowadząca do powstania kompleksów amyloza-tłuszcz. W efekcie prowadzi to do powstania dużych agregatów cząsteczek o granicznej elastyczności. W związku z tym, moduły sprężystości G' oraz strat G'' układu skrobia-tłuszcz ulegają znacznemu podwyższeniu w porównaniu do analogicznych układów skrobiowych.

Zróznicowanie wartości maksymalnych G' i G'' związane jest z rodzajem skrobi, z ich zdolnością do absorpcji wody, rozpuszczalnością oraz siłą pęcznienia ziarenek skrobiowych.

Największy wzrost wartości maksymalnych obu analizowanych modułów: sprężystości G' i strat G'' w układach skrobiowo tłuszczowych z udziałem obu rodzajów tłuszczów w porównaniu do analogicznych układów skrobiowych zaobserwowano w przypadku skrobi niemodyfikowanej i granulowanej (LU-1432).

Po przekroczeniu temperatury, w której granulki skrobi uzyskują maksymalne spęcznienie następuje obniżenie wartości G' i G'' . Z jednej strony może to być przypisane efektowi interakcji wylugowanej z granul amylozy z cząsteczkami kwasów tłuszczowych. Interakcja ta spowodowała zmianę konformacji cząsteczek amylozy z kłęбка statystycznego do form spiralnych. Z drugiej strony przyczyną obniżenia wartości G' i G'' mogła być dysocjacja wiązań między wcześniej utworzonymi kompleksami amylozowo-tłuszczowymi.

Właściwości reologiczne układów skrobiowo-tłuszczowych nie tylko determinowane są sposobem modyfikacji skrobi, ale również rodzajem zastosowanego tłuszczu.

Przejawia się to niewielkim, ale mającym miejsce zróżnicowaniem wartości G' i G'' w trakcie ogrzewania między układami skrobi z tłuszczem wieprzowym i wołowym powyżej 90°C. Wynika to głównie z różnej zawartości nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz zróżnicowania długości ich łańcuchów węglowych. Na podstawie badań chromatograficznych stwierdzono, że zastosowane w badaniach oba tłuszcze zwierzęce, zawierają w przeważającej ilości kwasy tłuszczowe o długich łańcuchach (C16, C17, C18). Przy tym w tłuszczu wołowym w porównaniu do tłuszczu wieprzowego jest więcej nasyconych kwasów tłuszczowych. Nasycone kwasy tłuszczowe z uwagi na swoją strukturę przestrzenną łatwiej też wchodzi w interakcje z amylozą tworząc kompleksy. Ponadto odznaczają się większą trwałością (wyższa temperatura topnienia) niż kompleksy nienasyconych kwasów tłuszczowych z amylozą. Stąd prawdopodobnie w układach skrobi z tłuszczem wołowym moduły G' i G'' wykazują wyższe wartości w porównaniu do układów skrobi z tłuszczem wieprzowym.

Właściwości mechaniczno-reologiczne dyspersji skrobiowych i skrobiowo-tłuszczowych w trakcie ochładzania

Mechaniczna dezintegracja spęcznionych w wodzie o wysokiej temperaturze sferolitów skrobi, prowadzi do względnie równomiernego rozkładu makromolekuł skrobi w objętości roztworu. Makrocząsteczki amylozy i amylopektyny przyjmujące w wysokiej temperaturach konformacje kłębków mogą występować indywidualnie jedynie w warunkach

niskich koncentracji, określonych stężeniem substancji w obrębie kłęбка makromolekuły. W homogenicznych roztworach, przy koncentracjach polimeru przekraczającego stężenie krytyczne następuje wzajemne przenikanie kłębków makromolekuł tak, że w wybranej małej objętości układu będą sąsiadować fragmenty różnych makromolekuł. W warunkach, gdy między wspomnianymi fragmentami mogą powstać trwałe połączenia, w układzie powstaje przestrzenna sieć żelu makromolekularnego o zmiennej, w funkcji temperatury, koncentracji segmentów. Tego typu sytuacja ma miejsce przy ochładzaniu gorących kleików skrobi o dostatecznie wysokich koncentracjach i stopniach homogeniczności.

Źródłem połączeń międzymakromolekularnych może w tym przypadku być, towarzysząca obniżeniu temperatury, spiralizacja sąsiadujących fragmentów łańcuchów różnych makromolekuł oraz ich asocjacja do form bihelikalnych, charakterystycznych dla skrobi natywnej i zretrogradowanej.

Potwierdzeniem tego są uzyskane metodą DMA wyniki badań układów skrobiowych w trakcie ochładzania, ujawniające charakterystyczne dla przejść zol-żel obszary dyspersji modułu sztywności (G') z przegięciem w temperaturze około $+50^{\circ}\text{C}$ oraz towarzyszące tej dyspersji, zmiany modułu strat (G'').

Przebiegi temperaturowe G' układów skrobiowo-tłuszczowych w porównaniu z odpowiadającymi im układami skrobiowymi kształtują się na wyższym poziomie wartości. Równocześnie wskazują na przesunięcie przegięcia obszaru dyspersji modułu sprężystości G' , związanego z przejściem relaksacyjnym zol-żel (spirala-kłębek) w kierunku niższych temperatur, do około 35°C). Przyczyną tego są kompleksy amyloza-tłuszcz, utworzone zarówno podczas kleikowania jak i w trakcie ochładzania. Powodują one blokowanie centrów asocjacji międzyłańcuchowej, ograniczając rozbudowę węzłów już istniejącej sieci przestrzennej nieskompleksowanych łańcuchów amylozy. Rozbudowa węzłów sieci przestrzennej polegająca na wiązaniu nowych segmentów makromolekuł, powstałych wskutek interakcji między kompleksami i spiralami amylozy, następuje dopiero w niższej temperaturze. Prowadzi to do wzrostu średniej funkcjonalności zbioru węzłów stabilizujących sieć przestrzenną. W związku z powyższym, obszar przejścia relaksacyjnego (zol-żel) żelu skrobiowego w obecności tłuszczów równolegle przesuwa się w kierunku niższych temperatur o około 15°C .

Jak wspomniano wcześniej tłuszcze wołowy i wieprzowy różnią się zawartością nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz długością łańcuchów węglowych. Konsekwencją tego są odmienne charakterystyki ich właściwości termo-reologicznych.

Zróznicowanie temperatur zestalania się obu tłuszczów ma istotny wpływ na właściwości mechaniczno-reologiczne układów skrobiowych z ich udziałem.

Poniżej temperatury przejścia relaksacyjnego (spirala-kłębek) około 40°C wartości modułów sprężystości G' i strat G'' w układach skrobiowych z tłuszczem wołowym kształtują się na niższym poziomie w porównaniu do analogicznych układów zawierających tłuszcz wieprzowy. Spowodowane jest to efektem zestalania się tłuszczu wołowego w temperaturze wyższej niż wieprzowego. W związku z tym, przy obniżeniu temperatury poniżej tej wartości może dochodzić do wyodrębniania się fazy tłuszczowej poza fazę żelu. Zmniejsza to ruchliwość łańcuchów skrobiowych tym samym ich zdolność do zmian konformacyjnych. W efekcie tego ograniczona jest rozbudowa węzłów, polegająca na wiązaniu nowych segmentów makromolekuł. W rezultacie średnia gęstość segmentów sieci jest niższa porównaniu do układów z tłuszczem wieprzowym. W konsekwencji tego parametry reologiczne G' i G'' przyjmują niższe wartości.

Istota DMA wynika z podstawowej hipotezy reologii molekularnej o zależności lepkości właściwości makroskopowych materiałów od intensywności i przebiegu zachodzących w tych materiałach procesów relaksacji mechanicznej. Pod pojęciem relaksacji rozumie się przejście układu ze stanu nierównowagowego wywołanego oddziaływaniem zewnętrznym do stanu równowagi. Procesy relaksacji mechanicznej w polimerach są wynikiem działania wymuszającego pola mechanicznego oraz termicznej ruchliwości i orientacji elementów strukturalnych (cząsteczek lub łańcuchów), prowadzące do zmian konformacyjnych w ich strukturze. Wielość i różnorodność form ruchów molekularnych w polimerach prowadzi do mnogości procesów relaksacyjnych. Każdy z tych procesów zachodzi w ściśle określonej temperaturze charakterystycznej dla danego polimeru i charakteryzuje się swoim własnym czasem relaksacji określającym szybkość powrotu elementu kinetycznego makromolekuły (cząsteczki, łańcucha) z jednego położenia równowagi w drugie poprzez barierę potencjału. Najbardziej typowym dla układów zawierających skrobię jest wspomniane wcześniej przejście relaksacyjne żol-żel (spirala-kłębek).

Na podstawie temperaturowych przebiegów modułu strat G'' badanych układów skrobiowych i skrobiowo-tłuszczowych, przy wykorzystaniu zasady superpozycji temperaturowo-czasowej określono energię aktywacji oraz parametry termodynamiczne (entalpia i entropia) przejścia relaksacyjnego spirala-kłębek.

Układy skrobiowo wodne odznaczają się większymi wartościami energii aktywacji w porównaniu z układami zawierającymi tłuszcz. Świadczy to o większej energii wiązań elementów strukturalnych w węzłach tworzącej się sieci przestrzennej w układach skrobiowych w porównaniu z układami skrobiowo-tłuszczowymi. Przy tym największymi wartościami energii aktywacji odznaczały się układy skrobiowe i skrobiowo-tłuszczowe z udziałem skrobi: Superior standard (odpowiednio 145,8 i 128,3kJ/mol) i granulowanej (LU-1432) (odpowiednio 139,4 i 118,9kJ/mol). Niższe wartości energii aktywacji w układach skrobi acetylowanej alkalizowanej (LU-1420) i alkalizowanej (LU-1412) są efektem modyfikacji prowadzącej do zmian w strukturze molekularnej granul skrobiowych. Natomiast wspomniana wcześniej mniejsza podatność łańcuchów skrobiowych do zmian konformacyjnych w układach skrobiowych z udziałem tłuszczu wołowego w większym stopniu wpływa na obniżenie bariery energetycznej związanej z ich reorientacją w porównaniu do układów skrobiowych zawierających tłuszcz wieprzowy.

Wysokie wartości entalpii i entropii przejścia zol-żel ujawniają, że w tej przemianie bierze udział wiele sąsiadujących ze sobą segmentów łańcuchów skrobiowych. Jest to więc proces o charakterze kooperatywnym. Zaś w wyniku międzymolekularnych oddziaływań w badanych układach skrobiowych i skrobiowo-tłuszczowych mogą się formować struktury w postaci bihelikalnych asocjatów z udziałem sześćoogniwowych zwojów oddziaływujących fragmentów łańcuchów.

Charakterystyka reologiczna badanych układów skrobiowych w czasie formowania się ich struktury przestrzennej

W celu scharakteryzowania cech reologicznych badanych układów skrobiowo-wodnych wykonano analizę zmian kinetyki podstawowych parametrów określających ich właściwości mechaniczno-reologiczne. Uzyskane metodą DMA wyniki badań układów żeli skrobiowych w miarę upływu czasu liczonego od chwili osiągnięcia temperatury otoczenia wskazują, że już w procesie ochładzania powstaje w badanych układach przestrzenna sieć o gęstości segmentów zależnych od stężenia skrobi. Przy tym, kinetyka przebiegu procesów sieciowania podporządkowuje się opisowi równania typu Avramiego. Parametry kinetyki sieciowania określające rozmiar oraz szybkość tworzenia się węzłów sieci przestrzennej w układach żeli, podobnie jak początkowe i końcowe gęstości segmentów sieci uwarunkowane są koncentracją skrobi w układzie oraz jej rodzajem.

Z zależności między koncentracją segmentów w sieci żelu a koncentracją węzłów i funkcjonalnością tych węzłów wynika, że przy danym stężeniu skrobi w układzie i w stałej

temperaturze wzrost sztywności żeli w funkcji czasu następuje wskutek rozbudowy węzłów, polegającej na wiązaniu nowych segmentów makromolekuł. W efekcie prowadzi to do wzrostu średniej funkcjonalności zbioru węzłów stabilizujących sieć przestrzenną.

Z danych uzyskanych metodą DMA początkowe średnie funkcjonalności węzłów sieci przyjmują wartość $f_{os} \cong 8$. Oznacza to, że początkową sieć przestrzenną żeli określają węzły tworzone, przez co najmniej dwie struktury tetrafunkcjonalne będące prawdopodobnie bispiralnymi asocjatami łańcuchów.

W miarę starzenia się żeli, ich sieć przestrzenna ulega stopniowej reorganizacji polegającej głównie na zwiększaniu się funkcjonalności inicjalnych węzłów w wyniku adsorpcji na nich kolejnych segmentów makromolekuł. W zależności od koncentracji skrobi w żelach średnie końcowe funkcjonalności zbioru węzłów stabilizujących sieć przestrzenną osiągają wartości od 19 do 94. Stąd w żelach, w których średnie końcowe funkcjonalności osiągają wartość większą niż 24, równowagową strukturę sieci przestrzennej określają węzły utworzone przez asocjaty złożone z przynajmniej z dwóch heksagonalnych struktur bispiralnych. Natomiast w układach o średniej funkcjonalności końcowej poniżej wspomnianej wartości, dominującą rolę w kształtowaniu równowagowej struktury sieci przestrzennej, pełnią węzły w postaci pojedynczych heksagonalnych struktur złożonych z bispiralnych asocjatyw łańcuchów.

Żele skrobiowe tworzą dyspersje. Fazę ciągłą w nich stanowi sieć przestrzenna utworzona przez amylozę, natomiast spęczniałe i skleikowane granule, składające się z amylopektyny fazę rozproszoną. Cechy reologiczne fazy ciągłej, podatność na odkształcanie fazy rozproszonej a także interakcje pomiędzy tymi fazami decydują o ich właściwościach mechanicznych. Właściwości mechaniczne żeli skrobiowych kształtuje głównie faza ciągła. Skutkiem jej retrogradacji, są przemiany konformacyjne zachodzące w strukturze segmentów oraz węzłów sieci przestrzennej, uwarunkowane koncentracją skrobi oraz jej właściwościami fizykochemicznymi wynikającymi z metody modyfikacji. Natomiast zmiany w strukturze fazy rozproszonej będące następstwem retrogradacji nie wnoszą istotnego wkładu we właściwości mechaniczne układów żeli skrobiowych. Wynika to z faktu, że retrogradacja amylopektyny zachodzi powoli i w niewielkim stopniu, głównie z powodu jej nieregularnej budowy. Możliwa jest, bowiem tylko asocjacja zewnętrznych, krótkich, prostych łańcuchów.

O ostatecznej strukturze sieci przestrzennej analizowanych żeli a tym samym o właściwościach mechaniczno-reologicznych decyduje koncentracja węzłów trwałych w danej temperaturze. Dysocjacja słabych węzłów będąca skutkiem dynamicznych oddziaływań

mechanicznych prowadzi do spadku gęstości sieci żeli. Odzwierciedleniem tego jest wzrost ich cech plastycznych. Przejawia się to niższymi wartościami G' i większą zdolnością do dyssypacji energii mechanicznej $tg\delta$. Spośród analizowanych żeli najniższą energią wiązań segmentów w węzłach sieci a tym samym najniższą trwałością odznaczają się skrobie modyfikowane chemicznie: alkalizowana (LU-1412) i acetylowana (LU-1420). Obie wymienione skrobie tworzą podobne żele odznaczające się niższym stopniem usieciowienia w porównaniu do skrobi niemodyfikowanej i granulowanej (LU-1432). Przy tym odznaczają się największą zdolnością równowagowych struktur przestrzennych do dyssypacji energii $tg\delta$.

Charakterystyka reologiczna badanych układów skrobiowo-tłuszczowych w czasie formowania się ich struktury przestrzennej

Na tym etapie przedmiotem badań było określenie wpływu struktury molekularnej układów skrobia-woda-tłuszcz zwierzęcy (wieprzowy/wołowy), na ich właściwości mechaniczno-reologiczne.

W żelach skrobiowo-tłuszczowych podobnie jak w żelach skrobiowych sieć przestrzenna z zależną od stężenia skrobi koncentracją segmentów zaczyna tworzyć się w trakcie ochładzania. Również, w miarę upływu czasu sieciowania koncentracja efektywnych segmentów tej sieci zwiększa się a kinetyka przebiegu procesów sieciowania podporządkowuje się opisowi równania typu Avramiego z wykładnikiem potęgowym czasu przyjmującym wartości zależne od koncentracji skrobi w badanych układach oraz rodzaju zastosowanych tłuszczów.

Na podstawie związku koncentracji segmentów w sieci żelu z koncentracją węzłów i ich funkcjonalnością wykazano, że początkowe średnie funkcjonalności węzłów sieci w żelach skrobiowo-tłuszczowych podobnie jak w żelach skrobiowych, w całym zakresie koncentracji skrobi osiągają wartość $f_{os} \cong 8$. Oznacza to, że początkową strukturę przestrzenną analizowanych układów tak samo jak żeli skrobiowych określają węzły tworzone, przez co najmniej dwie struktury tetrafunkcjonalne będące prawdopodobnie bispiralnymi asocjatami łańcuchów.

Żele skrobiowo-tłuszczowe w porównaniu do żeli skrobiowych w miarę upływu czasu odznaczają się większą dynamiką adsorpcji kolejnych segmentów makromolekuł na węzłach sieci przestrzennej. W efekcie tego średnie końcowe f_{ws} funkcjonalności w żelach skrobiowo-tłuszczowych w porównaniu do żeli skrobiowych osiągają większe wartości. Na przykład w żelach skrobi acetylowanej (LU-1420) o koncentracji skrobi $c_s \cong 0,25\text{g/g}$ średnie końcowe funkcjonalności $f_{ws} = 70$ a w odpowiadających im żelach skrobiowo-tłuszczowych z udziałem

tłuszczów wołowego i wieprzowego średnie końcowe funkcjonalności przyjmują odpowiednio wartości: $f_{ws}=86$ i 90. W związku z tym można przypuszczać, że węzły sieci przestrzennej badanych układów tworzone są przez heksagonalne struktury bispiralnych asocjatów łańcuchów amylozowych oraz przez asocjaty kompleksów amylozowo-tłuszczowych.

Żele skrobiowo-tłuszczowe podobnie jak żele skrobiowe tworzą dyspersje. Fazę ciągłą w nich stanowi sieć przestrzenna utworzona przez amylozę i kompleksy amyloza-tłuszcz, natomiast spęczniałe, skleikowane granule, składające się z amylopektyny wraz z nieskompleksowanym tłuszczem fazę rozproszoną. Właściwości mechaniczne żeli skrobiowo-tłuszczowych w odróżnieniu od żeli skrobiowych są kształtowane nie tylko przez fazę ciągłą, ale również rozproszoną. W analizowanych układach faza ciągła decyduje o ich właściwościach sprężystych a rozproszona dyssypatywnych. Reakcja sprężysta matrycy przestrzennej tworzącą fazę ciągłą jest wypadkowa reakcji jej elementów strukturalnych na dynamiczne odkształcenie mechaniczne. Bardziej podatne na oddziaływania mechaniczne są elastyczne asocjaty amylozowe niż sztywne kompleksy amylozowo-tłuszczowe.

Struktura dyspersyjna układów skrobiowo-tłuszczowych może mieć organizację charakterystyczną zarówno dla emulsji jak i żelu. Zasadniczo, można wyróżnić dwie formy struktury: żel napełniony emulsją oraz emulsja stabilizowana żelem.

Żel skrobiowy napełniony emulsją stanowi układ przestrzenny, w którym osadzone są krople emulsji, a jego cechy reologiczne są kształtowane głównie przez właściwości matrycy przestrzennej. Żel stabilizujący emulsję jest rodzajem żelu zawieszzonego i jego właściwości reologiczne są głównie określone przez sieć emulsji. Oczywiście te dwa typy budowy stanowią pewną idealizację. W rzeczywistości struktura konkretnego układu skrobiowo-tłuszczowo-wodnego znajduje się między tymi dwoma skrajnymi formami. Oznacza to, że jego strukturę kompozytową można uznać za sieć hybrydową składającą się z kombinacji usieciowanych cząsteczek biopolimerowych i częściowo zagregowanych kropli emulsji. Właściwości reologiczne żeli napełnionych są zależne od charakteru interakcji między cząstkami wypełniacza i matrycy przestrzennej. Cząsteczki wypełniacza mogą być "aktywne" lub "nieaktywne" bądź "związane" i "niezwiązane". Aktywne (związane) cząsteczki wypełniacza są fizycznie połączone z matrycą przestrzenną żelu i przyczyniają się do wzrostu jego wytrzymałości. Natomiast tak zwane nieaktywne (niezwiązane) cząsteczki wypełniacza wykazują małe powinowactwo chemiczne z siecią żelu. W związku z tym, w materiałach

kompozytowych zachowują się jak małe otwory w sieci: wartość modułu sprężystości monotonicznie zmniejsza się wraz z wzrostem koncentracji cząsteczek (średnicą otworów).

W analizowanych żelach skrobiowo-tłuszczowych najbardziej zbliżoną strukturę do formy organizacji przestrzennej typu żel napelniony mają wszystkie badane układy o koncentracji skrobi $0,17 \leq c_s \leq 0,20 \text{ g/g}$. Taka forma organizacji struktury wspomnianych układów ma swoje uzasadnienie. Po pierwsze: skutkiem obecności tłuszczów, badane żele w porównaniu z analogicznymi żelami skrobiowymi odznaczają się wyższymi wartościami modułów sprężystości G' . Zaś interakcja między cząsteczkami wypełniacza (tłuszczu) i matrycy żelowej wskazuje na jego aktywny charakter. Przejawem tego jest udział kompleksów amylozowo-tłuszczowych w tworzeniu sieci przestrzennej. Po drugie: w żelach skrobiowo-tłuszczowych morfologiczna struktura węzłów sieci przestrzennej żeli jest bardzo podobna do struktury utworzonej w odpowiadających im żelach skrobiowych. Potwierdzeniem tego są takie same wartości wykładnika potęgowego czasu m ($m \approx 1$) równania Avramiego w układach żeli skrobiowo-tłuszczowych i odpowiadających im żelach skrobiowych.

Drugą krańcową formą organizacji struktury przestrzennej w badanych układach jest emulsja stabilizowana żelem. Taką formę organizacji struktury można przypisać układom o niskiej koncentracji skrobi $0,05 \leq c_s \leq 0,09 \text{ g/g}$ zawierających skrobie niemodyfikowaną (Superior standard) i granulowaną (LU-1432) oraz $0,05 \leq c_s \leq 0,11 \text{ g/g}$ zawierających skrobie acetylowaną (LU-1420) i alkalizowaną (LU-1412). W tych żelach dominujące elementy strukturalne stanowią agregaty amylozowe zorganizowane w postaci kłęбка statystycznego. Potwierdza to wykładnik potęgowy czasu $m \approx 3$. Układy te odznaczają się niższym stopniem sieciowania. Znajduje to swoje odzwierciedlenie zarówno w wartościach średnich końcowych funkcjonalności f_{ws} jak i w gęstości segmentów sieci przestrzennej n_{ws} . W efekcie układy o takiej formie struktury charakteryzują się niskimi wartościami modułu sprężystości G' i wysokimi wartościami $\text{tg}\delta$. Wynika to z tego, że w kształtowaniu ich właściwości mechaniczno-reologicznych decydującą rolę odgrywa zemulgowany tłuszcz. Natomiast w układach o średniej zawartości skrobi $0,11 \leq c_s \leq 0,13 \text{ g/g}$ zawierających skrobie niemodyfikowaną (Superior standard) i granulowaną (LU-1432) oraz $c_s \approx 0,13 \text{ g/g}$ skrobie acetylowaną (LU-1420) i alkalizowaną (LU-1412) można przypisać mieszaną formę organizacji struktury przestrzennej. Przy wspomnianej zawartości skrobi w badanych układach właściwości mechaniczno-reologiczne są kształtowane zarówno przez reakcję sprężystą przestrzennej matrycy amylozowej i struktury tworzone przez kompleksy

amylozowo-tłuszczowe oraz nieskompleksowane kwasy tłuszczowe. W układach tych wykładnik potęgowy czasu $m \approx 2$. Pozwala to przypuszczać, że asocjaty łańcuchów skrobiowych odznaczają się znacznym uporządkowaniem. Częściowo są zorganizowane w strukturach lamelarnych. Taki sposób organizacji może być w znacznym stopniu wymuszony strukturą molekularną kompleksów skrobia-tłuszcz oraz przez nieskompleksowane ligandy kwasów tłuszczowych.

Właściwości mechaniczno-reologiczne żeli skrobiowo-tłuszczowych są efektem przemian konformacyjnych zachodzących zarówno w obrębie elementów strukturalnych tworzących ich sieć przestrzenną, uwarunkowane koncentracją skrobi oraz jej właściwościami fizykochemicznymi wynikającymi ze sposobu modyfikacji, jak i obecnością tłuszczu nie związanego z amylozą w postaci kompleksów. Asocjaty amylozy oraz kompleksy amylozowo-tłuszczowe odpowiedzialne są za właściwości sprężyste natomiast nieskompleksowany tłuszcz za właściwości dyssypatywne. Szczególnie widoczne jest to w układach o formie organizacji struktury przestrzennej typu emulsja stabilizowana żelem.

Mimo że końcowe struktury przestrzenne żeli skrobiowo-tłuszczowych w porównaniu do analogicznych żeli skrobiowych odznaczają się większą gęstością segmentów sieci i większymi funkcjonalnościami węzłów sieci, to energia wiązania ich elementów strukturalnych z węzłami sieci jest niższa. Przejawem tego jest ich większa zdolność do dyssypacji energii $tg\delta$. Efektem tego jest zróżnicowanie sztywności i dyssypatywności ich równowagowych układów przestrzennych. Skutkiem tego, reakcja na dynamiczne oddziaływania mechaniczne układów zawierające tłuszcz jest charakterystyczna dla ciał odznaczających się właściwościami lepko-plastycznymi, w przeciwieństwie do żeli skrobiowych, które zachowują się jak lepko-sprężyste ciała stałe.

Badania instrumentalne tekstury żeli skrobiowych i skrobiowo-tłuszczowych

Jednym z głównych problemów w analizie tekstury jest brak definicji wyznaczanych parametrów, jednoznacznie nawiązujących do wielkości mechaniczno-reologicznych.

Wynika to stąd, że wartości parametrów tekstury są efektem wielu zjawisk fizycznych zachodzących w trakcie pomiaru. Odzwierciedlają one zarówno zmiany właściwości sprężystych, powierzchniowych jak i struktury wewnętrznej badanych układów.

Przeprowadzona analiza instrumentalna tekstury badanych układów skrobiowych i skrobiowo-tłuszczowych metodą ekstruzji powrotnej pozwoliła na wyznaczenie pięciu wyróżników mechanicznych (siła niszcząca powierzchnię, twardość, konsystencja, spoistość i współczynnik lepkości).

W odniesieniu do żeli biopolimerowych powszechnie znany jest związek między wartościami modułu sprężystości (G') a koncentracją polimeru (c_s) w żelu postaci: $G' \sim c_s^2$. Podobną zależność między koncentracją skrobi a modułem sprężystości G' stwierdzono w trakcie analizy właściwości reologicznych układów skrobiowo-tłuszczowych, stąd założono, że parametry tekstury będą również podlegały tej zależności. Znalazło to potwierdzenie w bardzo wysokich wartościach współczynników determinacji ($R^2 \geq 0,89$) stanowiących miarę stopnia dopasowania badanego modelu doświadczalnego.

Wychodząc z założenia, że właściwości mechaniczno-reologiczne i teksturowe są wzajemnie powiązane ze sobą można sprawdzić jak silny jest związek między parametrami opisującymi te właściwości. W tym celu przeprowadzono korelację liniową (Pearsona) między twardością i modułem sprężystości G' oraz między współczynnikiem lepkości i modułem strat G'' . Wyniki analizy statystycznej wykazały, że występowała bardzo silna korelacja ($r \geq 0,88$) między wyznaczonymi parametrami tekstury a wybranymi cechami mechaniczno-reologicznymi. Pozwala to sądzić, że tekstura podobnie jak właściwości mechaniczno-reologiczne żeli skrobiowych są uwarunkowane gęstością sieci przestrzennej, skleikowanymi granulami, składającymi się z amylopektyny, jak również ich interakcją. Z kolei do głównych czynników kształtujących oraz prowadzących do zróżnicowania tekstury żeli skrobiowo-tłuszczowych, poza wymienionymi wcześniej, odnoszącymi się do żeli skrobiowych, należy dodać interakcję kwasów tłuszczowych z amylozą w postaci kompleksów amylozowo-tłuszczowych oraz nieskompleksowany tłuszcz.

Wzrost wartości parametrów tekstury po siedmiu dniach przechowywania można wiązać ze zmianami związanymi z retrogradacją amylozy i częściowo amylopektyny. Ma to miejsce zarówno w układach skrobiowych jak i skrobiowo-tłuszczowych, niezależnie od rodzaju tłuszczu. Niewątpliwie zmiany zachodzące w samych tłuszczach, postępująca w nich krystalizacja ma również swój udział we wzroście wartości parametrów teksturowych, zwłaszcza twardości. Zmiany te odnoszą do tłuszczów, które nie są związane w postaci kompleksów amylozowo-lipidowych.

Otrzymane wyniki badań i analiz mogą przyczynić się do pogłębienia wiedzy w dziedzinie teoretycznych podstaw prognozowania i regulowania właściwości teksturowych produktów spożywczych zawierających skrobię oraz tłuszcze zwierzęce.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Przed doktoratem

Od początku mojej pracy w Katedrze Fizyki poza obowiązkami związanymi z obsługą techniczną studenckich pracowni fizyki, biofizyki i agrofizyki aktywnie się włączyłem w działalność naukowo-badawczą Katedry.

W ramach tej działalności samodzielnie zaprojektowałem i wykonałem reometr oscylacyjny, pracujący na zasadzie analizy drgań swobodnych w układzie odwróconego wahadła torsyjnego. Wspomniany układ pomiarowy stwarzał możliwości oznaczeń wartości współczynników sprężystości, współczynników tarcia wewnętrznego (lepkości) i innych parametrów mechaniczno-reologicznych przy zmiennych częstościach oddziaływań nieniszczących utworzonej struktury biomateriałów zarówno o niskiej wytrzymałości mechanicznej jak i o właściwościach ciał stałych. Umożliwiał pomiary właściwości mechaniczno-reologicznych materiałów w szerokim zakresie temperatur od -190 do +200°C. Stanowił istotne wyposażenie zorganizowanej przeze mnie pracowni DMTA i tym samym umożliwił mi podjęcie pracy naukowej w zakresie właściwości mechaniczno-reologicznych biomateriałów.

5.1. Żele skrobiowe

Tematy badawcze, którymi zajmuję się od momentu zatrudnienia, koncentrują się przede wszystkim wokół zagadnień związanych z zastosowaniem metod fizyki polimerów w badaniach polimerów spożywczych, w szczególności skrobi różnego pochodzenia.

Taki rozwój zainteresowań naukowych uwarunkowany był realizacją prac badawczych w ramach projektu CBPO509. Problematyka tego projektu dotyczyła zagadnień związanych z molekularnymi i termodynamicznymi uwarunkowaniami właściwości fizykochemicznymi układów skrobiowych i skrobiowo-białkowych o różnym stopniu organizacji struktury przestrzennej.

Pierwszy etap badań wspomnianego projektu był poświęcony poznaniu mechanizmów żelowania i uwarunkowań molekularnych struktury żeli. Miał on znaczenie nie tylko w aspekcie czysto poznawczym lecz również w aspekcie praktycznym. Wynika to bowiem z faktu, że przestrzenne sieciowanie układów skrobiowych związane z tworzeniem się zarodków nowej fazy jest jednym z najistotniejszych zjawisk towarzyszących procesom przetwarzania surowców skrobiowych. Zjawisko to jest głównym źródłem twardnienia pieczywa w procesie czerstwienia i innych, zachodzących w czasie, zmian właściwości produktów skrobiowych.

Stosując technikę reometrii oscylacyjnej materiałów, analizowałem molekularne procesy towarzyszące formowaniu się przestrzennych struktur żeli skrobiowych w zależności od koncentracji polimeru [D5, D13].

Na podstawie pomiarów kinetyki strukturyzowania skondensowanych roztworów skrobi, przy ich przechłodzeniu poniżej temperatury kleikowania została ujawniona korelacja mechanizmów przestrzennego sieciowania z lokalnymi procesami asocjacji makromolekuł. Stwierdzono, że w zależności od podziałów koncentracji roztworów skrobi węzły równowagowej sieci przestrzennej powstających żeli przyjmują postać zarodków struktur krystalicznych złożonych z bispiralnych asocjacji łańcuchów. Analiza doświadczalnych wartości G' i G'' pozwoliła określić stan energetyczny sieci żelu i jego zmiany w procesie strukturyzowania. Doprowadziło to do ujawnienia w badanych żelach rozkładów czasów relaksacji i związanego z nim rozkładu energii wiązań w węzłach o różnej funkcjonalności.

5.2. Kserożele i ekstrudaty skrobiowe

W wielu produktach spożywczych uprzednio skleikowana a następnie zretrogradowana skrobia występuje w postaci matrycy decydującej o właściwościach makroskopowych tych produktów. Dotyczy to produktów w stanie odwodnionym, uzyskiwanych technikami suszenia tradycyjnego lub sublimacyjnego oraz wytwarzanych bezpośrednio w postaci niskowodnionej techniki ekstruzji. Dlatego też w drugim etapie projektu w celu uzyskania dodatkowych informacji o roli skrobi w kształtowaniu właściwości produktów spożywczych powstałych na jej bazie przeprowadzono badania układów uzyskiwanych zarówno w wyniku liofilizacji hydrożeli skrobiowych jak również otrzymanych w procesie ekstruzji. Przy analizowaniu właściwości kserożeli i ekstrudatów podobnie jak miało to miejsce w przypadku hydrożeli za przebiegi najpełniej charakteryzujące ich właściwości przyjęto temperaturowe zależności składowych zespolonego modułu sztywności. Analiza uzyskanych wyników pomiarów pozwoliła stwierdzić, że o mechaniczno-reologicznych właściwościach liofilizowanej skrobi w stanie amorficznego kserożelu, przy danym stężeniu skrobi w układzie decyduje nie gęstość sieci przestrzennej jak miało to miejsce w hydrożelach, lecz sztywność fragmentów makromolekuł tworzących segmenty tej sieci [D1 - D2 D4 - D5, D7, D10, D14]. Przy tym, całkowita dehydratacja hydrożeli metodą sublimacyjnego suszenia, przy zachowaniu mikrostruktury przestrzennej, zwiększa moduł sztywności badanych układów ponad 10^5 krotnie [D5]. Przyczyny takiego zachowania tkwią w wysycaniu się wewnątrzłańcuchowych wiązań wodorowych, w miarę eliminowania konkurencyjnych dla tych wiązań oddziaływań z

ewakuowaną wodą. Ponadto stwierdzono, że zupełnie suche żele skrobi liofilizowanej nie ujawniają tendencji do topnienia nawet przy temperaturach bliskich 200°C. Świadczy to o bardzo wysokiej energii dysocjacji "suchych" węzłów sieci przestrzennej w kserożelach skrobi, gdy analogiczne węzły w stanie maksymalnego uwodnienia w hydrożelu gwałtownie topnieją już po przekroczeniu temperatury 50°C, co w konsekwencji prowadzi do dezintegracji sieci przestrzennej, i przejawia się w zanikiem sztywności układu.

Porównanie wyników oznaczeń części rzeczywistej G' zespolonego modułu sztywności substancji szkieletu ekstrudowanej skrobi z wynikami uzyskanymi dla skrobi liofilizowanej wykazało, że w całym zakresie temperatur odpowiednie moduły sztywności ekstrudatów są wielokrotnie wyższe niż kserożeli [D5]. Spowodowane jest to istnieniem w układach ekstrudowanych nadmolekularnych struktur krystalicznych.

Równocześnie oba układy odznaczały się podobną tendencją zmian wartości parametrów mechaniczno-reologicznych w funkcji temperatury. Wynika to z tego, że o właściwościach mechanicznych w obu rodzajach układów decydują zmiany konformacyjne prowadzące do zmian stopni swobody elementów relaksacyjnych w segmentach tworzonych przez krótkie fragmenty łańcuchów polimerowych oraz grupy funkcyjne. Zarówno w układach liofilizowanych jak i ekstrudowanych w stanie całkowicie odwodnionym wyżej wspomniane segmenty odznaczają się dużą sztywnością i ograniczoną swobodą rotacji związanych z nimi grup funkcyjnych. Wykazano, że w kształtowaniu właściwości mechaniczno-reologicznych kserożeli i ekstrudatów w całym zakresie analizowanych temperatur w układach, w których nie następują żadne zmiany uwarunkowane oddziaływaniem wody, decydują podobne mechanizmy zlokalizowane w obszarach amorficznych. Zróznicowanie tych mechanizmów następuje dopiero w układach rehydratowanych.

W zależności od stopnia zaawansowania procesu rehydratacji, zmiany konformacyjne lub konformacyjne kształtują w różny sposób właściwości mechaniczne kserożeli i ekstrudatów skrobiowych [D2, D4, D6, D9, D11 - D12]. Przy tym intensywność zmian mierzonych wartości parametrów mechaniczno-reologicznych uzależniona jest od stopnia uwodnienia próbek.

Na początkowym etapie rehydratacji kserożeli, w przedziale od 0 do 11% wilgotności, cząsteczki wody wbudowując się między grupy hydroksylowe usztywniają połączenia sąsiednich ogniw łańcuchów skrobi. Przejawia się to wzrostem modułu sztywności tych łańcuchów w zakresie niskich temperatur oraz przesuwaniem się hydroksymetylenowego

maksimum strat w kierunku wyższych temperatur. Napięcie amorficznych fragmentów łańcuchów, generowane przy rehydratacji, sprzyja przejściu tych fragmentów w stan helikalny. Wzrost wilgotności obniża również temperaturę topnienia form helikalnych i przejście amorficznej frakcji łańcuchów skrobi do stanu wysokoelastycznego osiąganego w temperaturze poniżej 0°C przy dostatecznie wysokich stopniach hydratacji, przekraczających 20% [D2].

Przejścia konformacyjne bardzo zbliżone do opisanych dla skrobi liofilizowanej ujawniając się w przypadku skrobi ekstrudowanej dowodzą, że w strukturze ekstrudatów są formowane obszary amorficzne o właściwościach mechaniczno-reologicznych charakterystycznych dla ksero żeli [D12]. Pomimo niewielkiego udziału tego typu obszarów amorficznych w skrobi ekstrudowanej, decydują one o zmianach podatności mechanicznej ekstrudatów pod wpływem zmian ich temperatury i wilgotności. Dotyczy to zwłaszcza efektu chrupkości związanego z prawdopodobieństwem inicjacji kruchych pęknięć, których powstanie i propagację warunkuje relacja między zdolnością do akumulacji i zdolnością do dyssypacji energii mechanicznej.

5.3. Układy skrobiowo-białkowe

W większości produktów żywnościowych skrobia albo jej składniki występują w postaci układów mieszanin homogenicznych. Własności mechaniczno-reologiczne takich materiałów są uwarunkowane interakcją między składnikami kompozytów. Dlatego też w celu określenia roli poszczególnych składników w kształtowaniu własności produktów spożywczych powstałych na bazie mieszanin, kontynuowano badania układów skrobiowo-glutenowych uzyskiwanych w procesie ekstruzji [D8].

Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku układów skrobiowo-białkowych określone w wcześniejszych badaniach nad układami skrobiowymi funkcje obszarów amorficznych skrobi dopełniają obszary białkowe, odznaczające się one niższym modulem sztywności i większą zdolnością rozpraszania energii mechanicznej niż frakcja skrobiowa mieszaniny. Zmiany mechaniczno-reologicznych właściwości frakcji glutenowej w badanych układach skrobiowo-białkowych, zachodzące w warunkach rehydratacji w normalnej temperaturze postępują w sposób zbliżony do zmian w amorficznych obszarach skrobi, prowadząc do uplastycznienia tych układów i zaniku cech materiału kruchego po przekroczeniu wilgotności kilkunastu procent.

Realizacja badań w ramach projektu CBPO509 pozwoliła mi na wypracowanie własnego warsztatu badawczego analizy wyników, umiejętności ich interpretacji oraz

ukształtowanie moich zainteresowań badawczych. Badania związane z układami skrobiowymi kontynuowałem po zakończeniu wspomnianego wyżej projektu. Efektem ich była praca doktorska nt. „Dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna kseroproduktów skrobiowych i zmiany ich właściwości w warunkach rehydratacji” którą w 1998 obroniłem przed Radą Wydziału Technologii Żywności Akademii Rolniczej w Poznaniu.

Po doktoracie

Po obronie pracy doktorskiej nadal kontynuowałem badania związane z właściwościami mechaniczno-reologicznymi oraz dynamiką molekularną wody w układach skrobiowych i skrobiowo białkowych [D15 - D18, D21 - D23, D47]. Równocześnie podjąłem nowe tematy badawcze.

5.4. Emulsje typu tłuszcz w wodzie

W nurt badań nad właściwościami mechaniczno-reologicznymi układów polidispersyjnych zawierających skrobię niewątpliwie wpisuje się projekt badawczy który podjąłem w 2003 roku. Jego celem było określenie strukturotwórczych i wiążących wodę efektów, wynikających z wprowadzenia skrobi do układu emulsji typu tłuszcz w wodzie, modelującego fazę ciągłą w rozdrobnionych niskotłuszczowych produktach mięsnych. Badania prowadzono z wykorzystaniem skrobi natywnych (ziemniaczana i pszenna) oraz tłuszczów zwierzęcych (wołowy i wieprzowy) i roślinnych wodorowanych. W badaniach wykorzystano standardowe techniki badawcze: reometria oscylacyjna, NMR i analiza aktywności wody. Każda z tych technik pomiarowych dostarczyła informacji na temat struktury oraz przemian strukturalnych badanych układów na jego różnych szczeblach organizacji molekularnej zachodzących w trakcie obróbki termicznej [D25, D30 - D31, D33, D45].

Wyniki badań oscylacyjno-reometrycznych prowadzonych w szerokim przedziale temperatur w sposób bezpośredni określiły przebieg widm relaksacyjnych, które stanowią bazową charakterystykę reologiczną materiałów. Pozwoliły powiązać cechy reologiczne z dynamiką i strukturą molekularną układów skrobia-woda-tłuszcz. Ponadto analiza reologiczna umożliwiła identyfikację i lokalizację przejść fazowych oraz innych przemian strukturalnych zachodzących w trakcie obróbki termicznej i przechowywania.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że skrobia jest bardzo efektywnym stabilizatorem emulsji typu tłuszcz w wodzie i już niewielki jej dodatek w ilości 6 do 7% przywraca parametry reologiczne układu, w którym wyeliminowano około 70% fazy tłuszczowej, zastępując ją wodą z dodatkiem skrobi kleikowanej w procedurze stabilizacji

cieplnej. Dalszy wzrost zawartości skrobi w układzie wywoływał istotny wzrost wartości parametrów reologicznych zimnych emulsji, do wartości wielokrotnie przekraczających wartości wyznaczone dla czystej fazy tłuszczowej. Z kolei zdolność wiązania wody w stabilizowanych skrobią emulsjach zależała od dostępności molekuł wody do centrów wiązań wodorowych w skrobi. Optymalna zawartość skrobi w układzie zapewniająca maksymalny udział wody związanej wynosi około 7%. Przy takiej zawartości skrobi aktywność wody w badanych emulsjach osiągała minimalną wartość 0.91, która była nieco wyższa od aktywności wody w czystej fazie tłuszczowej, gdzie $A_w=0.89$. Stwierdzono również, że tłuszcz wołowy zaczyna zestalać się poniżej temperatury żelowania skrobi. W związku z tym, przy obniżeniu się temperatury układu zawierającego tłuszcz wołowy może dochodzić do rozdzielania fazy tłuszczowej i fazy żelu. W przeciwieństwie do tłuszczu wieprzowego, który zestala się nie poza siecią ale w obrębie istniejącej już sieci żelu skrobiowego. Prowadzi to różnicowania sztywności i dyssypatywności równowagowych przestrzennych układów skrobiowo-tłuszczowo-wodnych w zależności od rodzaju dodanego tłuszczu.

Przejawem niestabilności emulsji jest flokulacja, czyli oddzielenie się fazy wewnętrznej emulsji. Mechanizm stabilizacji emulsji przez skrobię może polegać na unieruchomieniu wody i tłuszczu w obrębie sieci przestrzennej żelowanej skrobi. Wynika to z tego, że wprowadzenie do emulsji skrobi prowadzi do powstania kompleksów tłuszczu z amylozą i długołańcuchowymi rozgałęzieniami amylopektyny. Równocześnie obecność tłuszczu przyczynia się do blokowania dostępu wody do centrów sorpcji oraz ogranicza wzajemne wiązanie łańcuchów skrobi ze sobą. Wpływa to bezpośrednio na żelowanie uprzednio skleikowanej skrobi a tym samym na gęstość powstałej sieci przestrzennej. A więc stabilność emulsji zależy od dostępności molekuł wody do centrów wiązań wodorowych w skrobi i trwałości kompleksów skrobia-tłuszcz. Technika niskopolowego NMR pozwoliła na śledzenie dynamiki molekularnej wody stanowiącej fazę ciągłą układu skrobia woda-tłuszcz.

Tłuszcz w analizowanych układach tworzy emulsje typu tłuszcz w wodzie na skutek zmniejszonej ilości wody reagującej ze skrobią strukturalizacja układu jest ograniczona. Jednocześnie woda zostaje uwięziona w tłuszczu. Z mikroskopowego punktu widzenia tłuszcz wołowy wiąże część wody, co potwierdza wniosek o ograniczeniu strukturalizacji. Tłuszcz wieprzowy znacznie gorzej wiąże wodę w niższych temperaturach i w układzie jest więcej wody wolnej. Stąd dla takiego układu obserwuje się lepszą strukturalizację układu.

Ponadto na podstawie badań mechaniczno-reologicznych jak i nad dynamiką molekularną wody stwierdzono, że na właściwości strukturotwórcze i efekt wiązania wody

mają wpływ takie czynniki, jak: czas gotowania, ilość i rodzaj dodanego tłuszczu (roślinny lub zwierzęcy). Badania nad zastosowaniem skrobi jako stabilizatora emulsji typu tłuszcz w wodzie kontynuowałem w ramach projektu badawczego NCN N N312 038939 w latach 2010-2012 [A5 - A6, A8 - A9] oraz po jego zakończeniu.

5.5. Farsze mięsne i mięśnie szynki

Konsumenci coraz częściej poszukują produktów niskotłuszczowych. Trend ten odnosi się również do wyrobów mięsnych. Przejawia się to coraz to większym popytem na przetwory mięsne, w których składzie znacząco zmniejszono, lub wręcz z ich receptury całkowicie wyeliminowano, żywieniowy nośnik energii, jakim jest tłuszcz, a szczególnie tłuszcz pochodzenia zwierzęcego. Ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie tłuszczu ze składu recepturowego wyrobów mięsnych kutrowanych, parzonych, a więc przede wszystkim z zestawu surowcowego kielbas oraz przetworów podrobowych, nie jest łatwe. Surowce tłuszczowe mają ogromne znaczenie funkcjonalne, kształtują, bowiem m.in. teksturę, soczystość, są nośnikami smakowitości. Tłuszcz w zasadniczy sposób wpływa na cechy sensoryczne wyrobu i stabilność emulsji w wędlinach drobno rozdrobnionych. Stąd też opracowanie receptury nowych asortymentów wędlin o obniżonej kaloryczności nie jest łatwym zadaniem. Aby osiągnąć jak najlepsze efekty funkcjonalne i żywieniowe, wskazany jest dokładny dobór odpowiedniego substytutu tłuszczu, zapewniającego odpowiednią jakość i wartość odżywczą gotowego wyrobu. Coraz częściej stosowane są różnego rodzaju substancje pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, zwane hydrokoloidami lub dodatkami strukturotwórczymi.

Pod względem fizycznym surowce i przetwory mięsne stanowią o wiele bardziej złożone układy w porównaniu do układów skrobiowych czy skrobiowo-tłuszczowych.

Mając to na uwadze w roku 1999 podjąłem badania w ramach współpracy z Zakładem Inżynierii i Projektowania Procesów Produkcyjnych w Instytucie Technologii Mięsa UP w Poznaniu. Celem badań było określenie skutków technologicznych, właściwości fizykochemicznych i teksturowych farszów przetworów podrobowych oraz kutrowanej kielbasy typu parówkowa i uzyskanych z nich wędlin wyprodukowanych w warunkach przemysłowych, wskutek substytucji w ich składzie recepturowym słoniny zamiennikami pochodzenia naturalnego. W swoim zakresie badań dążyłem do poznania zasadniczych strukturalno-molekularnych uwarunkowań mechaniczno-reologicznych zarówno zamienników tłuszczu jak i ich interakcji z pozostałymi składnikami farszów drobno rozdrobnionych. Badania prowadzone były metodą DMA [D19, D28, D51]. Zamienniki

tłuszczu stanowiły skrobie [D29, D32, D34 - D35, D46], preparaty białkowe [D39 - D41, D50], błonniki pokarmowe [D24, D26 - D27, D36 - D38, D42, D44]. Również, jako alternatywą do stosowania węglowodanowych i białkowych zamienników tłuszczowych zaproponowano częściową wymianę tłuszczów zwierzęcych na oleje roślinne lub łatwiejsze w procesie technologicznym oleje utwardzone [D43, D49]. Analiza uzyskanych wyników była powiązana z badaniami zdolności wiązania wody oraz tekstury oraz wpływu sposobu przygotowania farszów.

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na stwierdzenie, że decydujące znaczenie dla kształtowania właściwości mechaniczno-reologicznych i technologiczno-funkcjonalnych wędlin drobnorozdrobnionych i wyrobów podrobowych ma stan fizyko-chemiczny farszów, ich właściwy stopień rozdrobnienia, uzyskanie równomiernej dyspersji wszystkich składników surowcowych. Podczas kutowania w poddawanych temu procesowi surowcach zachodzą istotne zmiany. Tworzy się nowy układ fizyczny, przyczyniający się do zmian wyjściowych parametrów strukturalnych wszystkich kutowanych składników. Prowadzi to głównie do zmian właściwości białek mięsa oraz surowca tłuszczowego. W wyniku kutowania farsz tworzy układ dyspersyjny złożony z dwóch faz, tj. hydrokoloidalnej fazy ciągłej (w skład, której wchodzi wodny, koloidalny roztwór białek mięśniowych i tkanki łącznej oraz emulsje utworzone z tłuszczu i białek rozpuszczalnych w wodzie lub roztworach soli) oraz z fazy rozproszonej, którą stanowią nierozpuszczalne elementy tkanki mięśniowej i tłuszczowej. W procesie wytwarzania drobnorozdrobnionych produktów mięsnych duże znaczenie mają właściwości białek mięśniowych powodujące wzajemne oddziaływanie w układzie woda-białko (zdolność wiązania wody) oraz asocjację białek z tłuszczem (zdolność utrzymywania tłuszczu), a także agregację białek (zdolność do żelowania). Uzyskanie stabilnego układu dyspersyjnego mięsno-wodno-tłuszczowego zależy nie tylko od właściwości białek mięśniowych, lecz również od zawartości wody, mięsa, tłuszczu, dodatku białek niemięśnych oraz czynników mechanicznych i termicznych. Jakość końcową wyrobu finalnego kształtują zarówno parametry technologiczne jak i stopień wymiany tłuszczu, rodzaj zamiennika oraz właściwości fizyczne, szczególnie reologiczne (lepkość, sprężystość) uzyskanego farszu [D20, D48, D50 - D51].

Farsze wędlin drobnorozdrobnionych czy podrobowych nie były moim jedynym materiałem badawczym. Równolegle prowadziłem badania nad związkiem między właściwościami fizykochemicznymi i strukturalnymi a parametrami mechaniczno-reologicznymi i teksturowymi mięśni szynki o zróżnicowanej strukturze histologicznej w

różnych fazach produkcji szynki konserwowej. Przedmiotem analizy były mięśnie szynki na wszystkich etapach procesu technologicznego: surowe, nastrzyknięte solanką peklującą, plastyfikowane i pasteryzowane [A10]. W każdej fazie doświadczenia badano ich właściwości mechaniczno-reologiczne, teksturowe oraz właściwości fizykochemiczne i strukturalne. Pozwoliło to na określenie związku między intensywnością zmian właściwości fizykochemicznych oraz strukturalnych w obrębie włókien i tkanki łącznej badanych mięśni na każdym etapie procesu technologicznego prowadzącej do uzyskania szynki konserwowej a ich właściwościami teksturowymi i mechaniczno-reologicznymi.

W roku 2014 podjąłem współpracę z Zakładem Technologii Mięsa Instytutu Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego i Tłuszczu w Warszawie. Celem podjętych badań była charakterystyka modelowych układów tłuszczowych uzyskanych z wieprzowego tłuszczu drobnego i oleju lnianego oraz preparatów błonnika pszennego o różnej długości włókien w aspekcie ich właściwości mechaniczno-reologicznych.

Oceniane układy tłuszczowe charakteryzowały się zróżnicowanymi właściwościami mechaniczno-reologicznymi, skutkującymi utworzeniem w układach modelowych struktur o cechach ciała plastycznego i lepko plastycznego. Olej i roślinny powodował istotny wzrost właściwości sprężystych w stosunku do wariantu zawierającego tylko tłuszcz zwierzęcy. Właściwości sprężyste układów tłuszczowych zawierających preparaty błonnika pszennego i lnianego, pszennego o różnej długości włókna oraz inuliny, w obecności tłuszczu drobnego i oleju uległy osłabieniu w odniesieniu do wariantu zawierającego tylko olej roślinny. Wynikało to z utworzenia słabszej i mniej stabilnej struktury, o innych cechach. Natomiast wprowadzenie do modelowego układu tłuszczowego psyllium husk spowodowało najbardziej znaczące zmiany wszystkich badanych parametrów reologicznych, statystycznie istotnie różniących się od układu kontrolnego jak i zawierających dodatek poddanych ocenie preparatów błonnika [D52].

5.6. Układy białek drobiowych

W roku 2007 nawiązałem współpracę z Katedra Zarządzania Jakością Żywności na Wydziale Nauk o Żywności i Żywieniu Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Efektem tego były badania związane z analizą właściwości fizyko-chemicznych preparatów białkowych typu surimi, otrzymanych z mięsa drobiowe odzyskanego mechanicznie poddanych modyfikacji enzymatycznej oraz ich zmian w wyniku przechowywania zamrażalniczego.

Ocenę właściwości fizyko-chemicznych oraz dynamiki molekularnej wiązania wody przez układ białek drobiowych przeprowadzono oznaczając właściwości reologiczne, badania relaksacyjne NMR, analizując teksturę preparatu miofibryli, dokonując pomiarów równowagowej aktywności wody oraz stosując technikę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Badania wykonane przeze mnie techniką dynamiczno-mechanicznej analizy DMA miały na celu:

- poznanie molekularnych mechanizmów i termodynamicznych uwarunkowań formowania się przestrzennych struktur układów białkowych,
- określenie roli obszarów o zróżnicowanym stopniu organizacji struktury w kształtowaniu ich właściwości mechaniczno- reologicznych,
- określenia parametrów strukturalnych i molekularno-dynamicznych decydujących o właściwościach mechanicznych i cechach reologicznych układów białkowych.

Dla realizacji założonych celów wykorzystano klasyczną teorię żelowania stosowaną w układach polimerów syntetycznych. Uzyskane wyniki badań ujawniły, że kinetyka przebiegu procesów sieciowania układów białkowych podporządkowuje się opisowi równania typu Avramiego. Uzyskane wartości parametrów opisujących tę zależność wskazują na istnienie wiązań sieciujących prowadzących do powstania agregatów złożonych z dwóch lub większej liczby łańcuchów białkowych. Tym samym w układzie występują struktury o różnym stopniu uporządkowania [A1, A3 - A4].

Dodatek transglutaminazy, powoduje zmiany konformacyjne białek prowadząc do częściowego rozwijania łańcuchów polipeptydowych. Skutkiem, czego jest odsłonięcie nowych dotychczas niedostępnych grup hydrofobowych i hydrofilowych. Zwiększa to zdolność do wzajemnej interakcji między jej łańcuchami z jednej strony za pośrednictwem wiązań disulfidowych, a z drugiej strony poprzez wbudowujące się między nie molekuly wody i wzajemnemu powiązaniu ich za pośrednictwem wiązań wodorowych z polarnymi rodnikami aminokwasów, które w dużej znajdują się na powierzchni cząsteczki białka. Rezultatem indukowanego enzymatycznie częściowego rozwinięcia struktury białek mięśniowych jest tworzenie się przestrzennej matrycy białkowej o różnej koncentracji segmentów wykazującej właściwości sprężyste. Ma to bezpośredni wpływ na dynamikę i zróżnicowanie wartości parametrów reologicznych między układami białek zawierającymi TG i bez zawartości tego enzymu. Przedmiotem analizy były również preparaty białkowe poddane długoczasowemu działaniu niskich temperatur [A4]. Efektem przechowywania w

warunkach zamrażalniczych preparatów białkowych jest wyraźne zróżnicowanie pomiędzy wartościami składowych zespolonego modułu sztywności dla prób z dodatkiem i bez dodatku enzymu (TG) [A4]. Parametry te osiągają znacznie wyższe poziomy wartości równowagowych w układach białek z dodatkiem enzymu w porównaniu do układu kontrolnego w całym zakresie czasowym przechowywania w niskiej temperaturze. Również przechowywanie w warunkach zamrażalniczych powoduje pogorszenie właściwości mechaniczno reologicznych przejawiające się znacznie niższym poziomem sprężystości w porównaniu do świeżych preparatów białek, niezależnie czy układ zawiera czy nie zawiera TG. Jest to odbiciem zmian molekularnych zachodzących w badanych układach. W świeżym preparacie izolatów białkowych, z uwagi na bardzo niską siłę jonową (niska zawartość NaCl) cząsteczki miozyny i aktyny wiążą się wzajemnie ze sobą poprzez grupy sulfhydryłowe organizując się w struktury filamentowe. W preparatach przechowywanych w warunkach zamrażalniczych miozyna ma strukturę globularną. Wynika to z faktu, że zamrażalnicze przechowywanie powoduje lokalny wzrost siły jonowej a w konsekwencji migrację zamrożonej wody z otoczenia miofibryli lub dehydratację białek miofibrylarnych. Wzrost siły jonowej redukuje stabilność fragmentów molekuł miozyny jak i ogranicza ich oddziaływania międzymolekularne (miozyna-miozyna i miozyna-aktyna). Prowadzi to do zmian konformacyjnych miozyny w obszarze ogonów i głów oraz do ich częściowej agregacji. W rezultacie prowadzi to do pogorszenia cech funkcjonalnych białek między innymi, takich jak ich rozpuszczalność, zdolność do utrzymywania wody po ogrzewaniu oraz tworzenia pożądanej jakości żeli.

Dalszych informacji o uwarunkowaniach molekularnych właściwości mechaniczno-reologicznych preparatów miofibryli dostarczyła analiza ich zmian podczas ogrzewania [A7].

Obróbka termiczna przyczynia się do zmian właściwości fizycznych białek zawartych w surimi. Badany układ ma charakter dyspersji złożonej z dwóch faz, tj. hydrokoloidalnej fazy ciągłej (wodny, koloidalny roztwór białek i rzeczywistych małych cząsteczkowych związków w niej rozpuszczalnych) oraz fazy rozproszonej, którą stanowią nierozpuszczalne skondensowane składniki białek miofibrylarnych. Rezultatem indukowanego zarówno cieplnie jak i enzymatycznie częściowego rozwinięcia struktury białek mięśniowych (do 50°C) jest tworzenie się przestrzennej matrycy białkowej o różnej koncentracji segmentów wykazującej właściwości sprężyste. Powyżej 50°C następują zmiany konformacyjne w obrębie zarówno wolnych cząsteczek miozyny jak i łańcuchów aktomiozyny (transformacja łańcucha α -heliksi do postaci kłębka). Sprzyja to szybkiej agregacji poprzez oddziaływania

hydrofobowe i wiązania disulfidowe między łańcuchami polipeptydowymi. Przy równocześnie następującej denaturacji miozyny, tworzy się sieć żelu [A7]. Na szybki wzrost właściwości sprężystych ma również wpływ strukturalizacja następująca w obrębie hydrokoloidalnej fazy ciągłej będąca wynikiem przemian cieplnych białek sarkoplazmatycznych, wzmacnianych przez działanie TG.

6. Zestawienie dotyczące dorobku publikacyjnego

- 6.1. Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie JCR - 10
- 6.2. Sumaryczny *impact factor* - 14,066
- 6.3. Monografie, publikacje naukowe w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie JCR - 54
- 6.4. Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS) - 21
- 6.5. Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS) - 3
- 6.6. Liczba punktów MNiSW: przed doktoratem – 0, po doktoracie - 496

7. Inne osiągnięcia związane z pracą dydaktyczną, organizacyjną i popularyzatorską

7.1. Działalność dydaktyczna

Od początku mojej pracy w katedrze Fizyki na etapie inżyniersko-technicznym (do 1989 roku) a następnie naukowo technicznym (do 1999 roku) opiekowałem się pracownią studencką. Zajmowałem się opracowywaniem i uaktualnianiem instrukcji oraz protokołów dotyczących poszczególnych ćwiczeń laboratoryjnych. Dbałem o zaopatrzenie pracowni w aparaturę dydaktyczną i sprzęt laboratoryjny oraz o jego należyte wykorzystanie i zabezpieczenie. Dokonałem licznych modernizacji już istniejących ćwiczeń oraz opracowałem i ustawiłem wiele nowych zestawów laboratoryjnych. Brałem czynny udział w przygotowaniu pokazów zjawisk fizycznych w trakcie prowadzonych przez pracowników naszej katedry wykładów z fizyki.

Niezależnie od opieki nad pracownią studencką, od początku mojej pracy realizowałem zajęcia dydaktyczne w ramach godzin zleconych. Prowadziłem zajęcia laboratoryjne z fizyki dla studentów pierwszego roku studiów zaocznych na:

- Wydziale Leśnym,
- Wydziale Rolniczym,
- Wydziale Melioracji.

Po awansie na stanowisko adiunkta (01.10.1999) dodatkowo powierzono mi prowadzenie wykładów. Jako adiunkt prowadziłem zajęcia laboratoryjne z fizyki dla studentów pierwszego roku studiów stacjonarnych i zaocznych z przedmiotu fizyka i fizyka z elementami biofizyki na:

- Wydziale Leśnym
- Wydziale Melioracji i Inżynierii Środowiska
- Technologia Drewna
- Wydziale Ogrodnictwa i Architektury Krajobrazu
- Wydziale Nauk o Żywności i Żywieniu

Od 2006 roku do chwili obecnej prowadzę wykłady z fizyki i ćwiczenia laboratoryjne dla studentów pierwszego roku studiów zaocznych na Wydziale Melioracji i Inżynierii Środowiska na kierunku Gospodarka Przestrzenna.

Natomiast od 2008 roku do chwili obecnej prowadzę wykłady z fizyki i ćwiczenia laboratoryjne dla studentów pierwszego roku studiów stacjonarnych na Wydziale Rolnictwa i Bioinżynierii do 2013 roku na kierunkach Technika Rolnicza i Leśna oraz Informatyka i Agroiżynieria a od 2014 roku Inżynieria Rolnicza. Z kolei od 2013 roku do chwili obecnej prowadzę wykłady z fizyki z elementami biofizyki oraz ćwiczenia laboratoryjne z fizyki dla studentów pierwszego roku studiów niestacjonarnych na Wydziale Ogrodnictwa i Architektury Krajobrazu na kierunku Ogrodnictwo

Podczas ostatnich 15 lat pracy corocznie realizowałem zajęcia w wymiarze znacznie przekraczającym pensum (170-190%).

Od 2002 do 2004 roku sprawowałem funkcje opiekuna I roku studiów Zaocznych Inżynierskich na Wydziale Technologii Żywności.

W czasie mojej pracy na etacie adiunkta sprawowałem opiekę nad badaniami przy realizacji 3 prac magisterskich na studiach stacjonarnych na kierunku Technologia Żywności i Żywienia Człowieka.

7.2. Działalność organizacyjna

Aktywnie uczestniczę w działalności organizacyjnej zarówno Katedry, w której jestem zatrudniony jak również Wydziału Nauk o Żywności i Żywieniu.

Od początku swojej pracy jestem członkiem Rady Katedry Fizyki i Biofizyki. Obecnie jako przedstawiciel adiunktów a wcześniej przedstawiciel pracowników inżynieryjno-technicznych. Kieruje Katedralną Komisją Inwentaryzacyjną. Jestem opiekunem pracowni badań reologicznych, którą zorganizowałem w Katedrze Fizyki.

Od 1999 do 2004 roku brałem udział w pracach Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej dla kandydatów na studia stacjonarne i niestacjonarne I stopnia na kierunku Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka.

W 2000 roku brałem czynny udział w przygotowaniu organizowanej przez Wydział Technologii Żywności i Żywnienia XXXI Sesji KTICHŻ PAN (Poznań, 14-15.09.2000).

W 2010 roku byłem członkiem Komitetu Organizacyjnego Międzynarodowej Konferencji „*Żywność tradycyjna i regionalna-Uwarunkowania produkcji mięsa i przetworów mięsnych w świetle przesłań tradycji i współczesnych oczekiwań konsumentów*” (Poznań, Rosnówko 23-24.06.2010).

7.3. Działalność w towarzystwach naukowych

Od początku zatrudnienia mnie na stanowisku adiunkta jestem członkiem Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności. Od 2012 jestem wiceprzewodniczącym Poznańskiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Agrofizycznego.

7.4. Osiągnięcia w zakresie popularyzacji nauki

W 2009 roku uczestniczyłem w organizacji edycji Poznańskiej Nocy Naukowców. Byłem również współorganizatorem prezentacji w latach 2010, 2012-2013. W 2014 roku uczestniczyłem w przygotowaniu XVII edycji Poznańskiego Festiwalu Nauki i Sztuki. Z tego tytułu otrzymałem pisemne podziękowanie od Przewodniczącego Poznańskiego Kolegium Rektorów Miasta Poznania prof. dr hab. Bronisława Marciniaka. W 2013 i 2014 roku organizowałem pokazy z fizyki w ramach I i II Maratonu Naukowego na terenie Szkoły Podstawowej numer 3 im. Generała Kutrzeby w Luboniu.

7.5. Współpraca z zagranicą, recenzje publikacji

Moja współpraca międzynarodowa dotyczy aktywności w ramach działalności wydawnictw naukowych. Rozpocząłem ją dopiero w 2014 roku. Do chwili obecnej wykonałem 8 recenzji publikacji naukowych w czasopismach: Food Hydrocolloids i Starch.

7.6. Otrzymane nagrody

Nagroda zespołowa II stopnia Rektora AR w Poznaniu: 1992, 1993, 1995, 1997, 1998.

