

Poznań 21.02.2021

dr hab. inż. Krzysztof Melski, prof. UEP
Katedra Przyrodniczych Podstaw Jakości
Instytut Nauk o Jakości
Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Recenzja

**rozprawy doktorskiej mgr Przemysława Nowakowskiego
pt. "Badania migracji wybranych fotoinicjatorów (4-PBZ i TPO-L) z pokrytych
poliakrylowymi lakierami opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością"
napisanej pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja L. Dawidowicza
(Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie)**

Wprowadzenie

Podstawą opracowania niniejszej recenzji jest pismo Pani Dyrektor Instytutu Nauk Chemicznych UMCS w Lublinie prof. dr hab. Małgorzaty Grabarczyk, z dnia 18.12.2020 r., w sprawie powierzenia obowiązków recenzenta.

Niniejszą recenzję opracowano z uwzględnieniem wymogów określonych w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 Nr 65 poz. 295 z późn. zm.).

Przekazana do recenzji rozprawa doktorska obejmuje 152 strony. Składa się z trzynastu rozdziałów podzielonych na trzy części: teoretyczną, doświadczalną, wyników i dyskusji oraz z suplementu. Ponad to rozprawa zawiera: wstęp, cel pracy, podsumowanie, spis literatury (105 pozycji), spis rysunków (60 pozycji), spis tabel (8 pozycji) oraz wykaz stosowanych skrótów. W suplemencie zamieszczono streszczenia w języku polskim i angielskim oraz wykaz osiągnięć naukowych-publicacji Autora rozprawy.

Wybór tematyki badawczej

Ze względu na możliwość transferu substancji chemicznych z opakowania do organizmu ludzkiego zjawisko migracji składników opakowania do opakowanej żywności znajduje się w kręgu zainteresowań: naukowców, producentów żywności oraz opakowań, organów legislacyjnych, organizacji społecznych, itp. Prace związane z teoretycznym opisem zjawiska, badaniami modelowymi oraz aplikacyjnymi, wymaganiami formalno-prawnymi czy wpływem migrujących substancji na zdrowie często goszczą na łamach czasopism naukowych. Istotność problemu znalazła odzwierciedlenie w aktach prawnych określających możliwości i warunki zastosowania określonych substancji chemicznych w materiałach przeznaczonych do kontaktu z żywnością, w tym w opakowaniach.

Podjęta w rozprawie doktorskiej tematyka w pełni wpisuje się w nurt badań nad zjawiskiem migracji składników opakowania do żywności. W założeniu łączy wiedzę teoretyczną oraz wymagania formalno-prawne z wyzwaniami technologii produkcji opakowań oraz marketingu, nadając jej użyteczny charakter. Wychodzi na przeciw wyzwaniam, jakie niosą nowe technologie i materiały stosowane w poligrafii i opakowalnictwie.

Wybór ważnego i aktualnego problemu badawczego o interdyscyplinarnym charakterze oraz znaczącym potencjale badawczym uważam za trafny i uzasadniony.

Wartość merytoryczna części teoretycznej

W części teoretycznej Autor zawarł cztery rozdziały dotyczące kolejno: poligrafii w produkcji materiałów opakowaniowych, surowców wykorzystywanych w produkcji opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością, kompozycji lakierów UV oraz zaleceń dotyczących składników wykorzystywanych w produkcji opakowań jak i badań ich migracji do żywności. Przyjęty układ tematyczny stanowi logicznie ułożoną sekwencję zagadnień związanych tematem rozprawy.

Rozdział pierwszy zawiera zwięzłe wprowadzenie w tematykę pracy z zakresu poligrafii. W rozdziale drugim w sposób zwięzły, stosowny do celu i zakresu rozprawy, omówiono surowce przeznaczone do produkcji opakowań będących przedmiotem badań. W jego wstępie Autor słusznie wspomina o marketingowej i sprzedażowej funkcji opakowania. Jednakże cytowana literatura (poz. 6, 7 i 17) nie bardzo pasuje do kontekstu zdania. Szkoda, że nie sięgnięto do bogatej literatury dotyczącej funkcji opakowań, zwłaszcza marketingowych, ściśle powiązanych z tematem rozprawy. Za niefortunne uważam powołanie się na normę dotyczącą analizy sensorycznej, konkretnie analizy zapachu w tabeli 1, prezentującej właściwości papierowych podłoży poligraficznych (pozycja 23). Zastrzeżenia budzi uznanie dobrej przepuszczalności dla gazów za "cenną właściwość" folii polietylenowej, jako materiału do produkcji opakowań żywności. Omawiając lakiery olejowe Autor stwierdza, że "zakaz wykorzystania olejów mineralnych w produkcji opakowań do kontaktu z żywnością nie jest w pełni przestrzegany". Bez powołania się na źródło, takie stwierdzenie należy traktować w kategorii spekulacji lub pogłoski.

Bardzo ważnym, z punktu widzenia prowadzonych badań, jest rozdział trzeci omawiający lakiery utwardzane promieniowaniem UV oraz mechanizm i przebieg procesu. Przedstawiono w nim w zwięzły sposób podstawowe składniki lakierów UV i ich funkcje. Podano także zakres zawartości tych składników. W tym miejscu zabrakło mi podania przykładowej kompozycji realnego lakieru/ów. W ostatniej części rozdziału, trochę niefortunnie zatytułowanej "Fotoinicjatory do kontaktu z żywnością" Autor próbuje wyłuszczyć sedno zasadniczego problemu podjętego w badaniach. Skondensowanie go do jednej strony tekstu uważam za stanowczo przesadzone. Niedopuszczalnym, w mojej opinii, jest nazywanie limitu migracji specyficznej (ang. Specific Migration Limit) "niskim stopniem migracji". Zamieszczony rysunek (rys. 11) nie ma związku z poruszonym zagadnieniem.

W rozdziale czwartym Autor omawia dyrektywy oraz normy dotyczące badania zjawiska migracji składników opakowania do żywności. Niezrozumiałym jest nazwanie tych uregulowań "zaleceniami", jak to ma miejsce w tytule rozdziału "Zalecenia dotyczące składników wykorzystywanych w produkcji opakowań oraz badania ich migracji do żywności" (sic). Autor słusznie odwołuje się do Rozporządzenia (We) Nr 1935/2004. Ograniczenie analizy do tylko jednego aktu prawnego jest jednak zbyt dużym uproszczeniem, skomplikowanej i bardzo obfitej materii prawnej dotyczącej materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością, w tym opakowań. Podobny efekt wywołuje powołanie się przy weryfikacji migracji specyficznej, a właściwie jej poziomu, jedynie na uregulowania szwajcarskie. W kontekście omawianego zagadnienia niefortunnym jest powoływanie się na art. 15 rozporządzenia, który dotyczy "materiałów i wyrobów, które w chwili wprowadzania do obrotu nie weszły jeszcze w kontakt z żywnością". Kuriozalnym wręcz jest stwierdzenie, że w Polsce nie ma żadnych wymagań dotyczących surowców wykorzystywanych do produkcji materiałów opakowaniowych. Zdumienie budzi kolejne zdanie "Pewnego typu pocieszeniem może być fakt, że polscy producenci materiałów poligraficznych eksportujący swoje wyroby poza granice Kraju przeważnie opierają się o przepisy UE i że część tej podlegającej przepisom UE produkcji trafia na rynek rodzimego odbiorcy" (sic). Za co najmniej niefortunny należ uznać wybór ciastek, jako produktu spożywczego, do którego migrują składniki lakieru, rys. 12. Niska zawartość wilgoci i tłuszczu oraz relatywnie mała powierzchnia styku produktu z opakowaniem stanowią czynniki znacząco redukujące potencjał migracyjny. Oryginalnym rozwiązaniem jest także pokrycie wewnętrznej powierzchni opakowania lakierem, szczególnie w przypadku wyrobów cukierniczych, których bezpośrednio opakowanie stanowi zwykle folia z tworzywa sztucznego. Generalnie w pracy zabrakło odniesienia do rzeczywistych aplikacji opakowaniowych, w których zachodzi duże prawdopodobieństwo wystąpienia badanego zjawiska migracji fotoinicjatorów do produktu. Szczególnie istotne byłoby wskazanie zastosowania opakowań z powłokami lakierowymi pozostającymi w bezpośrednim kontakcie z żywnością. Pominięcie wspomnianego elementu czyni pracę oderwaną od rzeczywistości rynku produktów spożywczych. W części poświęconej normom dotyczącym migracji, zamiast opisu ich dominuje prezentacja tytułów poszczególnych ich części (15 i 28 części), widziałbym syntetyczny opis ich zawartości, uwzględniający aspekty istotne z punktu widzenia celu pracy.

Część teoretyczną kończy prezentacja celu pracy. Poświęcone temu celowi trzy strony rozprawy zawierają opis źródeł i znaczenia migracji składników lakierów poligraficznych, w szczególności fotoinicjatorów wybranych do badań. Znalazło się tam także uzasadnienie podjęcia badań nad wpływem dawki promieniowania UV na poziom migracji fotoinicjatora. Zawartość rozdziału zatytułowanego "Cel pracy" nie odpowiada jego zawartości, gdyż cel pracy nie został w żaden sposób zdefiniowany. Poprawne wyznaczenie celu głównego prowadzonych badań, zwykle wsparte celami szczegółowymi, stanowi istotny, wręcz kluczowy element pracy naukowej, zarówno na etapie planowania i kontroli przebiegu prac badawczych, jak i podsumowania oraz

wnioskowania. **Brak jasnego, jednoznacznie zdefiniowanego celu pracy jest poważnym argumentem dla negatywnej oceny rozprawy jako całości.**

W części teoretycznej zabrakło rozdziału omawiającego zjawisko migracji, które zgodnie z tytułem i celem pracy (niesprecyzowanym) jest głównym procesem poddanym analizie w przedstawionej do recenzji rozprawie. Brak jest informacji o charakterze, przebiegu czy modelach matematycznych migracji. Nie przedstawiono też żadnej analizy aktualnego stanu wiedzy, zarówno o procesie migracji, jak i badaniach nad migracją składników opakowania do żywności. Stwierdzenie zawarte we wstępie rozprawy "Dlatego na świecie prowadzone są szeroko zakrojone badania nad migracją fotoinicjatorów z opakowań do żywności", uważam za dalece niewystarczające, nie znajdujące potwierdzenia w części teoretycznej rozprawy oraz w cytowanej przez Autora literaturze. Zgodnie z art. 13 ust. 1 Ustawy¹ "Rozprawa doktorska ... powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego ... oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej". W świetle wymagań ustawy, w oparciu o tekst przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej stwierdzam, że **nie wykazuje ona ogólnej wiedzy teoretycznej Autora dotyczącej badanych zjawisk.**

Ocena założeń i metod zawartych w części doświadczalnej

Opis składu przygotowanych próbek lakieru nie budzi zastrzeżeń. Brak jest jednak uzasadnienia wyboru właśnie takich proporcji, chociażby przez odniesienie się do składu produktów funkcjonujących na rynku lub do celu pracy. Za niepotrzebne uważam powtórzenie na str. 56 listy stosowanych podłoży znajdującej się na str. 53.

Ważnym, istotnie wpływającym na jakość otrzymanych wyników jest zapewnienie standaryzowanych warunków nanoszenia warstwy lakieru na podłoże oraz jego utwardzania promieniami UV. Autor nie podaje jednakże, jakiej grubości warstwę lakieru nakładano

w próbkach poddanych poszczególnym badaniom, ograniczając się do stwierdzenia, że nałożono "odpowiednią warstwę". W oparciu o informacje zawarte w podpisach wykresów zawartych w części omawiającej wyniki wnioskuję, że w większości przypadków grubość warstwy wynosiła 6 μm . Brak informacji o grubości warstwy nakładanego lakieru w części doświadczalnej uważam za poważne uchybienie.

Badanie migracji przeprowadzono w standardowych warunkach, zgodnie z przedstawionymi normami. Sposób prowadzenia procesu nie budzi zastrzeżeń. Autor podaje stężenia trzech stosowanych roztworów etanolu oraz grupy produktów spożywczych, które są przez nie symulowane. Przy okazji wprowadza symbole (A, D1 i D2), których znaczenia należy szukać w tabeli 2 na str. 43, co znacząco utrudnia analizę. Ogólnikowe stwierdzenie, że lakiery utwardzane promieniami UV zawierające 4-PBZ mogą kontaktować się z różnymi rodzajami żywności (str. 66) uważam za dalece niewystarczające. Nie podano żadnych argumentów przemawiających za wyborem tych

¹Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789).

właśnie płynów modelowych. Autor nie podaje bardzo ważnej informacji, którą stronę materiału opakowaniowego badano, pokrytą lakierem (migracja bezpośrednia), czy przeciwną - bez lakieru (migracja pośrednia). Posiłkując się pośrednimi informacjami ze wstępu i podsumowania rozprawy oraz otrzymanymi wynikami domniemam, że badania migracji prowadzono dla warstwy zewnętrznej, prowadząc ekstrakcję fotoinicjatora bezpośrednio z powierzchni powłoki do płynu symulującego żywność. Także badania parametrów powierzchni warstwy lakieru, w szczególności krótki czas kontaktu oraz zastosowanie podłoża w postaci folii Al zdają się potwierdzać moje przypuszczenia. Uważam jednak, że pominięcie tak istotnej informacji jest poważnym błędem. Podobnie zabrakło kryteriów doboru warunków badania migracji - 60 °C/2 godziny. Powołanie się na badania tylko jednej grupy polskich badaczy nie może zastąpić solidnej analizy badań migracji prowadzonych w innych ośrodkach. W przypadku aplikacji opakowaniowych, w których czas kontaktu opakowanie-produkt jest relatywnie długi, lepszym rozwiązaniem wydaje się stosowanie ostrzejszych warunków czasowych, np. 40 °C/240 godzin. Autor wspomina o kilku przypadkach, w których czas kontaktu był inny, odsyłając czytelnika do rozdziału 9.2, którego w rozprawie nie ma!

Kolejnym badanie ma na celu wyznaczenie współczynnika tarcia lakierowanych powierzchni. Jego pojawienie się w tym miejscu jest zaskakujące, gdyż parametr ten nie pojawił się we wcześniejszej części pracy. Jego związek z zakresem pracy wyrażonym jej tematem jest dyskusyjny, a uzasadnienie celem badań nie jest możliwe. Także znaczenie kolejnego badanego parametru - chropowatości powierzchni nie zostało uzasadnione. Stwierdzenie, że ma ona wpływ na współczynnik tarcia lakieru oraz zdolność do chłonięcia zanieczyszczeń (sic) jest niewystarczające. Ponownie ujawnia się brak teoretycznej analizy zjawiska migracji i wpływu parametrów powierzchni styku na przebieg procesu. Jeszcze bardziej zagadkowe jest przeprowadzenie destrukcji zewnętrznej powierzchni warstwy utrwalonego lakieru. Stwierdzenie, że pojawiła się konieczność oceny niektórych właściwości powłok lakierów z fotoinicjatorem TPO-1 jest dalece niewystarczające.

Podstawowymi badaniami określającymi intensywność procesu migracji fotoinicjatorów do płynów symulujących żywność były analizy chromatograficzne. Do analizy wykorzystano próbki płynów modelowych po procesie symulacji kontaktu opakowanie-produkt spożywczy. Zestawienie tych płynów zawarte zostało w rozdziale 7.3, nie jak podano (str. 62) w rozdziale 7.1. Podkreślić należy, iż opis analizy chromatograficznej GC-MS, jako jedyny został przyzwoicie osadzony w literaturze tematu.

Ostatnią zastosowaną i w sposób bardzo powierzchowny opisana metodą jest spektroskopia FTIR (ang. Fourier Transform Infrared Spectrometry). Rozdział 9 zatytułowany jest "Spektroskopia w podczerwieni FTIR", podczas gdy w spisie treści jako "Spektroskopia w podczerwieni FTIR".

Podsumowując należy stwierdzić, że ocena doboru zastosowanych metod badawczych nie jest jednoznaczna. Pozytywnie, choć z zastrzeżeniami oceniam metody przygotowania próbek powłok lakierowych, a także stosowane metody badawcze:

chromatograficzne oraz spektroskopowe - FTIR. W swoim tekście Autor nie przekonał mnie co do zasadności badań współczynnika tarcia, chropowatości powierzchni oraz destrukcji zewnętrznej warstwy powłoki lakierowej.

Ocena wyników i dyskusji

Jako pierwsze omówione zostały wyniki pomiarów migracji z warstwy lakieru A, o grubości 6 μm , niesionego na folię Al. Analiza uzyskanego wykresu zależności poziomu migracji od dawki promieniowania prowadzi Autora do dwóch poprawnych, w zasadzie oczywistych wniosków. Trzeci dotyczy, jak to nazwano "bardziej dziwnego" "zaskakującego" kształtu uzyskanej krzywej, wyjaśnienie którego, z niezrozumiałych powodów, znalazło się dopiero w kolejnym podrozdziale. Gdyby interpretując otrzymany kształt krzywej Autor powiązał ze sobą zjawiska sieciowania lakieru oraz pęcznienia jego zewnętrznej warstwy, prawdopodobnie sformułował by inne, bardziej przekonujące, wyjaśnienie "zaskakującego" kształtu krzywej.

W dalszych badaniach mających na celu ustalenie zależności poziomu migracji fotoinicjatora 4-PBZ od czasu ekstrakcji wykorzystano jeden płyn modelowy - 50 % etanol. Brak jest uzasadnienia takiego wyboru. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 19, na którym krzywe przedstawia typową dla procesu migracji zależność. Stabilizacja stężenia migratu po ok. 6 godzinach stanowi potwierdzenie wcześniej sygnalizowanego, nieprawidłowo dobranego czasu kontaktu symulanta z powierzchnią lakieru. Pamiętać należy, że badania dotyczą opakowań żywności. Trudno jest ocenić poprawność wniosku trzeciego, "względne położenie poszczególnych zależności potwierdza przebieg zależności na rys. 18". Pomijając poprawność tak sformułowanego zdania, nie widzę związku pomiędzy oboma zjawiskami. Ostatni wniosek mówiący o "innym czynniku" dotyczy czasu kontaktu, czego Autor jednak nie zauważa. W tym miejscu uwidacznia się brak znajomości przebiegu procesów migracyjnych, w szczególności w materiałach opakowaniowych. Pozostając w obszarze migracji składników opakowania do symulanta żywności, oś y wykresu na rys. 19 powinna być wyskalowana w mikrogramach na dm^2 powierzchni styku.

W badaniach wpływu dawki promieniowania UV na właściwości powierzchni lakieru nacisk położono na czynniki wpływające na szybkość migracji. Podejście uzasadnione, choć ponownie nastąpiło niewłaściwe rozłożenie akcentów. W układzie opakowanie-produkt decydujące znaczenie ma czas kontaktu, wynoszący zwykle od kilku dni do kilku miesięcy, przy względnie niskim wpływie szybkości procesu w danych warunkach.

Obrazy powierzchni materiału uzyskany przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego dostarczyć mogą wielu ważnych informacji o jej strukturze. Nie dokonano jednak analizy otrzymanych zdjęć, po za stwierdzeniem, że nie są wyraźne, a powierzchnia jest pofałdowana. Formułowanie na tej podstawie dalszych przypuszczeń i wniosków nie powinno być prowadzone. Natomiast uzasadnienie takiego wyniku - niskiej jakości uzyskanych zdjęć, procesem przygotowania próbek i warunkami obrazowania SEM podważają sens zastosowania tej metody w prowadzonych badaniach. Gdyby Autor umieścił takie uzasadnienie w części doświadczalnej, gdzie jest jego

miejsce, można byłoby uniknąć nieefektywnego wysiłku badawczego. Przedstawione na rys. 20 zdjęcia byłyby bardziej czytelne, gdyby zamieszczono je w znacznie większym formacie, najlepiej w aneksie rozprawy.

Badania powierzchni powłoki lakierowej przy pomocy mikroskopu sił atomowych prowadzą Autora do słusznego wniosku, że poziom migracji fotoinicjatora do płynu modelowego jest proporcjonalny do chropowatości powierzchni wyrażonej parametrem R_a . Dalej wyraża przypuszczenie, że czynnikiem wpływającym na szybkość dyfuzji fotoinicjatora jest chropowatość (stopień rozwinięcia) powierzchni. W świetle praw rządzących procesami dyfuzji (migracji) jest to wniosek oczywisty, wynikający z zależności intensywności procesu od wielkości powierzchni kontaktu. W dalszym wnioskowaniu pominięto jednak wpływ dawki promieniowania UV na ilość fotoinicjatora pozostającego w warstwie lakieru, co doprowadziło do błędnego wniosku, że wraz ze wzrostem pofalowania powierzchni (pola powierzchni) wzrasta "opór w przenoszeniu masy 4-PBZ między warstwą lakieru a zastosowanym płynem modelowym".

Rozdział jedenasty zawiera prezentację i omówienie wyników badania wpływu rodzaju podłoża, na które nałożono lakier, na poziom migracji fotoinicjatora 4-PBZ do płynu modelowego. Sumaryczne wyniki przedstawiono na wykresie (rys. 24). Stężenie 4-PBZ wyrażono w miligramach na decymetr kwadratowy. Jako, że w tych jednostkach wyrażany jest poziom migracji, zakładałam że błędnie nazwano oznaczany parametr. Uzyskane wartości wydają się bardzo wysokie w stosunku do ilości 4-PBZ zawartego w lakierze. Dla warstwy lakieru o grubości $6\text{ }\mu\text{m}$, przy stężeniu fotoinicjatora 4 %, jego masa w 1 dm^2 lakierowanej powierzchni wynosi ok. 2,4 mg. Przedstawione na wykresie poziomy migracji kilkakrotnie przekraczają oczekiwaną zawartość fotoinicjatora w naniesionej powłoce, nawet bez uwzględnienia jego udziału w sieciowaniu lakieru. Otrzymane wyniki każą baczniej przyjrzeć się procedurą badawczym i poddać je wnikliwej analizie. Wobec niemożności weryfikacji powstałych wątpliwości, ocenę wniosków zawartych w podrozdziałach 11.2 i 12.4 uznałam za bezcelową.

Zgodnie z tematem pracy, za najważniejsze należy uznać badania migracji fotoinicjatora do symulantów żywności. Nie znajduję jednak uzasadnienia dla badania składu etanolowych ekstraktów podłoży używanych w badaniach. Nie przekonuje mnie, jak to określa Autor "intrygujący fakt" wysokiej wartości współczynnika tarcia dla powłoki lakierowej naniesionej na folię PE. Podobnie za nieuzasadnione z punktu widzenia tematyki rozprawy uważam "ługowanie" powierzchni folii PE metanolem.

Za najważniejsze z punktu widzenia pracy uznać należy badania zależności poziomu migracji od dawki promieniowania UV. Wyniki tego typu badań dla warstw lakieru o różnej grubości, naniesionych na poszczególne podłoża, zawarto w rozdziale 12. Otrzymane krzywe posiadają podobny kształt, przy różnych poziomach migracji, zależących od grubości warstwy lakieru i rodzaju podłoża. Interpretując wyniki Autor skupił się na wpływie grubości warstwy lakieru na poziom migracji. Wyjaśnienie kształtu otrzymanych krzywych ponownie, konsekwentnie sprowadzone zostało do wpływu chropowatości powierzchni lakieru, bez uwzględnienia stopnia przereagowania oznaczanego składnika oraz dynamiki procesu migracji.

Zaprezentowane w rozdziale 13 badania wpływu rodzaju źródła promieniowania UV na intensywność procesu migracji w znacznej części pokrywają się z omawianymi wcześniej. Podobnie jest z pierwszymi dwoma wnioskami. Komentarza wymaga wniosek trzeci, dotyczący położenia minimum migracji fotoinicjatora TPO-L dla obu źródeł UV, nazwany przez Autora "odmiennym i zagadkowym". Wyjaśnienie zaobserwowanego zjawiska różnym stopniem usieciowania lakieru przy tej samej dawce promieniowania jest zasadne. Druga część wywodu skierowana jest ponownie na problem chropowatości powierzchni lakieru. Uważam, że skupienie uwagi na różnicach właściwości promieniowania UV emitowanego przez porównywane źródła doprowadziłoby do wniosków lepiej uzasadnionych, przydatnych z punktu widzenia tematyki rozprawy.

Zaprezentowane w podrozdziale 13.5, w bardzo uproszczonej formie, wyniki analiz SEC i FTIR mogłyby, przy rozszerzonym zakresie badań, dostarczyć cennych danych dotyczących stopnia usieciowania lakieru. Uzyskane wyniki mogłyby wspomóc wcześniejsze wnioskowanie na temat przebiegu procesu migracji, ukierunkowując je bardziej na stopień usieciowania lakieru, niż na parametry jego powierzchni. W zaprezentowanej formie stanowią one raczej ozdobny dodatek do reszty dysertacji.

Podsumowanie rozprawy stanowi powtórzenie treści zawartych w poprzednich rozdziałach pracy. Nie zawarto w nim wniosków o bardziej ogólnym charakterze. Zabrakło także potwierdzenia lub zaprzeczenia realizacji celu/ów, jakim miały służyć prowadzone badania.

Literatura cytowana w rozprawie

W przedstawionej do oceny rozprawie przywołano 105 pozycji literaturowych. Analiza zamieszczonych pozycji pozwoliła na ich umowny podział na kilka kategorii:

- literatura naukowa - 64 pozycje,
- akty prawne - 12,
- źródła internetowe - 9,
- podręczniki - 8,
- książki popularnonaukowe - 6,
- konspekty i poradniki - 3 szt.

Zarówno ilość, jak i jakość cytowanej literatury uważam za dalece niesatysfakcjonującą. Podkreślić należy także występującą w kilku przypadkach niekompletność danych bibliograficznych. W przypadku źródeł internetowych podano jedynie adres strony i datę dostępu, bez jakiegokolwiek informacji, dotyczącej zawartości.

Uchybienia merytoryczne

Po za poczynionymi powyżej uwagami, do niedostatków pracy należy zaliczyć wymienione poniżej uchybienia merytoryczne.

Akronim SML pochodzi od terminu w j. angielskim: Specific Migration Limit, nie jak podano na str. 6 Limit of Specific Migration.

Brud i kurz występują pod postacią cząstek, nie cząsteczek, str. 17.
Termin opakowania żywnościowe nie jest poprawny, str. 21.
Termin wysoko przezroczystość nie jest poprawny, str. 21.
Sporządzenie procesu otrzymywania pokostu do ogrzewania olejów roślinnych jest
zbyt uproszczeniem, str. 26.
"Płaskie położenie w magazynie" trudno jest zaliczyć do wymagań stawianych lakierom
do etykiet papierowych, str. 30.
Produkty rozpadowe, to raczej produkty rozpadu, str. 31.
Określenie oligomerów terminem wysokocząsteczkowe twory nie jest poprawne.
Wzór na rys. 10 przedstawia N,N-dietyloaminę, nie jak podano N,N-dimetyloaminę.
W normach (np. PN-EN 1186-1) nie są opisane normy, lecz konkretne: zasady, procedury
itp., str. 58.
W opracowaniu naukowym, w zastępstwie masy nie należy stosować potocznego terminu
waga, str. 58, 59.
Na rys. 23 błędnie podano jednostkę objętości porów: $\text{nm}^2/\mu\text{m}^2$.
Na rys. 24 błędnie podano jednostkę stężenia: mg/dm^2 .
Na rys. 49 przedstawiono najprawdopodobniej chromatogramy GC-MS ekstraktów
etanolowych z folii PE i PP, a nie jak podano w podpisie rysunku etanolu używanego do
ekstrakcji. Potwierdzeniem powyższego przypuszczenia jest podpis tabeli 7,
zamieszczonej na tej samej stronie co wykres.
Jednostką czasu retencji jest sekunda, nie mililitr, str. 128.

Błędy językowe, redakcyjne, niefortunne sformułowania

Na końcową ocenę recenzowanej rozprawy miały wpływ również liczne błędy
językowe
i redakcyjne występujące w pracy. Wskazują one, że Autor nie wykazał należytej
staranności w zakresie poprawności językowej oraz opracowania redakcyjnego tekstu.
Potwierdzeniem powyższego jest zamieszczona poniżej lista najistotniejszych błędów
i niedociągnięć

W spisie skrótów nie podajemy symboli pierwiastków chemicznych.
W przypadku podawania dwóch kolejnych pozycji literaturowych należy oddzielić je
przecinkiem. Myślnika używam w przypadku szerszego zakresu pozycji.
Brak konsekwencji w stosowaniu myślnika. Czasem stosowany jest ze spacją przed
drugim wyrazem, czasem poprawnie, bez niej.
Brak konsekwencji w stosowaniu spacji pomiędzy wartością liczbową i jednostką.
Podczas wyliczania w przedostatnim wierszu nie stosujemy spójników i, oraz.
Przed spójnikami nie stawiamy przecinka.
Przed wyliczaniem w zdaniu stosujemy dwukropek.
W procesie powlekania może być dobierana grubość warstwy lakieru, nie samego lakieru,
str. 28.

Brak konsekwencji w zapisie jednostek. Czasami pojawiają się zapisane czcionka pochyłą, str. 30.

Nagminnie stosowany nieprawidłowy szyk zdania, gdzie przymiotnik poprzedza rzeczownik, np.: poligraficznego lakieru, fizykochemiczne właściwości,

Po skrócie „wg” nie stawia się kropki.

Podając jednostkę nie ma potrzeby umieszczania jej symbolu w podwójnym nawiasie, str. 59.

W spisie literatury nie ma pozycji [a8], str. 66.

"... znaną pod nazwą prasą drukarską", str. 11.

"Na zakończenie tego wrywkowego obrazu na temat współczesnej poligrafii ...", str. 16.

"W przemyśle papierniczym stosują się papiery i tektury ...", str. 18.

"... odpowiednią zdolnością do przechodzenie przez maszynę drukową", str. 18.

"Istnieje dwa rodzaje takiej folii", str. 21.

"Ich głównym zastosowaniem jest produkcja opakowań, ale wykorzystuje ona wysoka zdolność do absorbowania wody", str. 21.

"... są otrzymywane w wyniku nakładania się kilku rodzajów folii ...", str. 23.

"Muszą one posiadać następujące właściwościami", str. 24.

"utrudniona kontrola nakładanej grubości warstwy (ilości lakieru), oraz ...", str. 28.

"... przyjmuje się za pełni zakończony", str. 29.

"W produkcji lakierów kationowych wykorzystywane głównie spoiwa poliolifatyczne", str. 32.

"Kompozycje rodnikowe tych lakierów UV różny od lakierów kationowych", str. 32.

"Zależy on od ostatecznego zastosowania i wymaganych fizykochemiczne właściwości", str. 33.

"Oligomery wykorzystywane do produkcji lakierów to wysokocząsteczkowe twory, które powstają w wyniku reakcji żywice epoksydowo-akrylowe lub poliuretanów z bisfenolem A", str. 33.

"Spośród wszystkich dodatków stanowią one największą zawartość w lakierze", str. 35.

"Dostępność i liczba tego typu związków w lakierze poligraficznym zależy ...", str. 35

"... farb i lakierów drukarskich utwardzanych promieniami UV do żywności", str. 40.

"... postanowiono badaniach migracji składników opakowań zastąpić ...", str. 42.

"... o równie ważnej normie, którą bardzo często korzysta się w badaniach migracji", str. 48.

"... podstawowym sposobem ich kwalifikacji dopuszczenia na rynek", str. 49.

"Dość istotną cechą powierzchni poligraficznego utrwalonego lakieru jest ...", str. 60.

"... z wykorzystaniem chromatografu gazowy GC-MS ...", str. 53.

"... przeprowadzono, wykorzystując THF ekstrakcję 6 µm warstwy ...", str. 63.

"W przypadku wszystkich cieczy symulujących wzrost dawki promieniowania UV ...", str. 68.

"... można go tłumaczyć z zarówno lepszą rozpuszczalnością fotoinicjatora ...", str. 69.

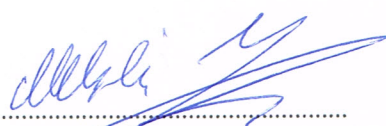
"Bardziej dziwny jest natomiast kształt zależności z rys. 18", str. 69.

"Względne położenie poszczególnych zależności potwierdza przebieg zależności na rys. 18", str. 70
"... w przypadku innych podłoży, które są wykorzystywane ...", str. 78.
"Pomimo, że przedstawione powyższe wykresy ujawniają ...", str. 79.
"Najwyższe wartości migracji 4-PBZ z warstwy utworzonego lakieru są na papierze i wynikają z ...", str. 80.
" Parametrem, który stosunkowo łatwo i tanio określić, a którego wartość jest ...", str. 80.
"4,5 %-entową zawartością ...", str.83.
".. nie odbijają promieniowania UV a raczej go pochłaniają i/lub rozpraszają", str. 108.
"Pogrubione związki w tab. 7 należą do grupy ...", str. 111.
"95 % przemysłu poligraficzny stosuje ...", str. 112.
"Energia takich "przechodzonych" lamp jest mniejsza niż lamp nowych", str. 112.
"... chociaż nic nie wiadomo jeszcze jaka jest efektywność tych źródeł UV ...", str. 113.
"Porównanie widm lampy rtęciowej i monochromatyczne lampy UV LED", str. 114.
" ... fotoinicjatory, które inicjują procesu polimeryzacji lakierowej warstwy", str. 131.
"...wysokoenergetycznych fal, które skuteczniej inicjuje tworzenie rodników ...", str. 134.

Konkluzja

Mając na uwadze poczynione spostrzeżenia oraz wymagania formalno-prawne stawiane rozprawom doktorskim stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska pt. " Badania migracji wybranych fotoinicjatorów (4-PBZ i TPO-L) z pokrytych poliakryłowymi lakierami opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością" **nie spełnia wymogów stawianych pracom doktorskim w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 Nr 65 poz. 295 z późn. zm.).**

W mojej opinii praca nie stanowi oryginalnego rozwiązania problemu naukowego. Nie wykazuje także posiadania przez Kandydata pełnej i aktualnej wiedzy w zakresie podjętego w dysertacji doktorskiej tematu. Liczne błędy i uchybienia metodyczne, warsztatowe i redakcyjne uprawniają stwierdzenie, że Kandydat nie posiada wystarczających umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W związku z tym nie mogę wnioskować o dopuszczenie recenzowanej rozprawy dalszych etapów procedury uzyskania przez Pana mgr Przemysława Nowakowskiego stopnia doktora.


.....
dr hab. inż. Krzysztof Melski, prof. UEP