

Gdańsk, 10.02.2021r.

Prof. dr hab. inż. Żaneta Polkowska
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska

Recenzja pracy doktorskiej pt.:

***Badania migracji wybranych fotoinicjatorów (4-PBZ i TPO-L)
z pokrytych poliakrylowymi lakierami opakowań przeznaczonych
do kontaktu z żywnością***

*Migration studies of selected photoinitiators (4-PBZ and TPO-L) from
polyacrylic varnishes coated packagings to food contact*

Autor: mgr Przemysław Nowakowski

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska autorstwa Pana mgr Przemysława Nowakowskiego wpisuje się w nurt działań naukowych ukierunkowanych na poszukiwanie materiałów idealnych (albo prawie idealnych ze względu na zdrowie ludzi) służących do wytwarzania opakowań a następnie do przechowywania żywności. Głównym zadaniem opakowania posiadającego odpowiednią formę czy określoną konstrukcję jest zabezpieczenie towaru w trakcie jego transportu jak i magazynowania gdzie znaczenie mają takie parametry jak: ciepło, światło, wilgoć, tlen, ciśnienie, enzymy, zapachy, mikroorganizmy, owady, cząsteczki brudu czy pył. Ponieważ opakowanie posiada nadrukowane informacje (i ozdoby) pełni ono funkcję informacyjną i marketingową, zachęcając poprzez swój estetyczny wygląd do nabycia towaru. Jednak związki obecne w farbach, lakierach czy klejach służących do oznakowania i ozdabiania opakowań mogą migrować do żywności powodując zagrożenie dla potencjalnego konsumenta. Dlatego przemysł poligraficzny specjalizujący się w produkcji etykiet czy nadruków, także tych przeznaczonych do kontaktu z żywnością wprowadza coraz to nowsze, wyrafinowane techniki druku (przede wszystkim ulepszone farby czy lakiery).

W pracy postanowiono skupić się na materiałach opakowaniowych pokrywanych lakierami UV. Wynika to z niebezpieczeństwa jakie niosą ze sobą związki uwalniane z nich

do żywności i mogące stanowić istotne zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Oczywistym więc jest, że ich migrację, szczególnie do żywności, należy wyeliminować lub znacznie ograniczyć.

Recenzowana praca doktorska była wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja L. Dawidowicza w Katedrze Chromatografii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Dysertacja przygotowana w sposób tradycyjny liczy 152 strony, zawiera takie części jak: Wstęp, Część teoretyczna, Cel pracy, Część doświadczalna, Wyniki i wnioski, Podsumowanie i spis literatury. Praca zawiera streszczenie po angielsku, streszczenie po polsku oraz listę opublikowanych publikacji stanowiących dorobek naukowy Doktoranta.

Część teoretyczna opisana na 40 stronach (str. 8-47) zawiera spis informacji dotyczących problemu pracy doktorskiej:

- historii i współczesności w poligrafii;
- surowców wykorzystywanych w produkcji opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością;
- kompozycji lakierów UV;
- zaleceniach dotyczących składników wykorzystywanych w produkcji opakowań jak i badań ich migracji do żywności.

Przegląd literatury dotyczącej pracy został bardzo starannie wykonany. Jednak mam wrażenie, że Doktorant opisał temat zbyt dogłębnie. Część tych informacji jest moim zdaniem zbyt podstawowa i jest dostępna w książkach i na stronach internetowych.. W tej części cytowanych jest 74 pozycje literaturowe z czego 32 pozycje to publikacje naukowe o zasięgu międzynarodowym. Najbardziej wartościowy rozdział to – rozdział **4. Zalecenia dotyczące składników wykorzystywanych w produkcji opakowań jak i badań ich migracji do żywności** – bo stanowi on punkt wyjścia dlaczego takie badania są konieczne. Brakuje mi w tej części przeglądu literaturowego zbiorczych informacji dotyczących badań tych materiałów przez innych badaczy na świecie oraz informacji na temat ich toksyczności dla ludzi. Takie dane pokazałyby co już jest znane i opisane w literaturze światowej (dotyczące badań a nie procesów produkcji) oraz gdzie jeszcze potrzeba nowych informacji (na czym należy się skoncentrować podczas prowadzenia badań). Brakuje mi też takiego podsumowania części teoretycznej, które pokazywałyby problemy warte do rozwiązania przy pomocy zaplanowanych w pracy doktorskiej badań.

Celem rozprawy doktorskiej było wykonanie badań pozwalających na:

1. sprawdzenie, czy wielkość dawki promieniowania UV zastosowana do utwardzania lakieru ma wpływ na stopień migracji fotoinicjatora do żywności (poprzez wzrost stopnia jego usieciowania);
2. ocenę wpływu stężenia fotoinicjatora na stopień jego migracji z utrwalonych polimerowych warstw i na wielkość współczynnika tarcia polimerowych warstw - podstawowej wielkości fizycznej w ocenie przydatności lakieru;
3. poznanie i porównanie wpływu dawki promieniowania UV pochodzącego z klasycznej lampy rtęciowej UV oraz lampy UV LED na stopień migracji fotoinicjatora z poliakrylowych warstw lakieru utworzonych na wybranych podłożach drukowych, jak również na wielkość podstawowej fizycznej właściwości otrzymanych warstw jaką jest ich współczynnik tarcia.

Aby odpowiedzieć na te pytania zaplanowano następujące etapy prowadzenia badań:

1. analizy fizyko-chemiczne:

- **badania migracji**, które ściśle określają warunki kontaktu pomiędzy badanym materiałem, a płynem symulującym dany typ żywności. Migrację fotoinicjatora określano w oparciu o jego ilość jaka została wyekstrahowana do płynu imitującego odpowiedni typ żywności.
- **badanie statycznego i dynamicznego współczynnika tarcia (COF)** utwardzonych warstw lakierów utworzonych na podłożach poligraficznych;
- **badania chropowatości powierzchni (AFM)**, która jest określana ilościowo przez odchylenie kierunku wektora normalnego rzeczywistej powierzchni od jej idealnej postaci;
- **badania destrukcji zewnętrznej powierzchni warstwy utrwalonego lakieru;**

2. analizy chromatograficzne:

- **badania migracji fotoinicjatorów z utrwalonych poligraficznych powłok lakierowych** przy użyciu chromatografu gazowego z potrójnym i pojedynczym kwadropolowym filtrem mas (GC-MS/MS);
 - **badania obecności wysokocząsteczkowych, nieusieciowanych (rozpuszczalnych) składników w utrwalonej polimerowej warstwie lakieru** przy użyciu chromatografii wykluczania (SEC);
- a także **otrzymano widma wybranych i utwardzonych warstw lakieru utworzonych na arkuszach folii** z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni FTIR.

Cel naukowy rozprawy został poprawnie i logicznie sprecyzowany ale trzeba go niestety wyszukiwać. Zabrakło mi w pracy jasnego przedstawienia hipotez, które byłyby następnie udawadnianie. Rozdział **Cel pracy** jest raczej opisem różnych zagadnień przez co brak jest również jasnego przedstawienia co jest nowością naukową.

Prace eksperymentalne zostały przez Doktoranta prawidłowo zaplanowane oraz wykonane w staranny sposób co pozwoliło na realizację założonych zadań. Zabrakło mi na początku rozdziału **Część doświadczalna** schematu pokazującego co będzie po kolei wykonywane. Uzyskane wyniki przedstawione w rozdziale **Wyniki i dyskusja** zostały omówione w sposób bardzo szczegółowy (czasami nawet za bardzo – strony 65-130) ale za to rzeczowo i wyczerpująco. Przeprowadzone badania pozwoliły Doktorantowi na zrealizowanie założonych celów pracy. Rozczarowuje jednak rozdział podsumowanie, ponieważ brak jest poza ostatnim zdaniem wniosków ogólnych (przedstawione w rozdziale to wnioski szczegółowe). Brak odniesień do podobnych prac realizowanych przez innych badaczy (czy takie prace są gdzieś prowadzone, czy rezultaty są podobne, jakie prace przynoszą efekty a jakie nie i co w przyszłości może być pracami przełomowymi w tym temacie pojmowanym szerzej a nie tylko z punktu widzenia np. „konkretnego fotoinicjatora”).

Wyniki swoich badań Doktorant przedstawił w czterech bardzo ciekawych, wieloautorskich publikacjach. W publikacjach starano się odpowiedzieć m.in. na takie pytania jak:

1. Czy zwiększenie energii promieniowania naprawdę zmniejsza ryzyko migracji fotoinicjatora z lakieru poligraficznego do zapakowanego produktu?
2. Czy istnieje wpływ dawki promieniowania UV na migrację 4-fenylbenzofenonu z lakieru poliakrylowego w opakowaniach żywności.
3. Czy materiał opakowaniowego żywności ma wpływ na niektóre własności fizykochemiczne warstw lakieru poliakrylowego.
4. Czy czas przechowywania materiału opakowaniowego żywności wpływa na stopień migracji 4-fenylbenzofenonu (fotoinicjatora) z opakowań żywności?

W jednej publikacji Doktorant jest pierwszym autorem a w dwóch drugim. Całkowity wskaźnik oddziaływania (współczynnik wpływu) IF wynosi 11,5 a całkowita liczba punktów MNiSW – 320. Co jest dobrym wynikiem i rokuje dobrze na przyszły rozwój Doktoranta.

1) A.L. Dawidowicz, R. Typek, M.P. Dybowski, P. Nowakowski, Does the increase of radiation energy really reduce the risk of photoinitiator migration from polygraphic varnish to

packed product? The influence of UV radiation dose on the migration of 4-phenylbenzophenone from polyacrylate varnish in food packaging. Food Packaging and Shelf Life, 2019,20. (IF = 3,630, MNiSW 100 pkt)

2) A.L. Dawidowicz, P. Nowakowski, R. Typek, M.P. Dybowski, Effect of food packaging material on some physicochemical properties of polyacrylate varnish layers. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 21. (IF = 3,630, MNiSW 100 pkt)

3) A.L. Dawidowicz, P. Nowakowski, M.P. Dybowski, R. Typek, Some physicochemical properties of polyacrylate varnish layers cured by classical and LED (395 nm) UV sources. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 24C. (IF = 4,244, MNiSW 100 pkt)

4) P. Nowakowski, M.P. Dybowski, R. Typek, Does the storage time of food packaging material influence the migration degree of 4-phenylbenzophenone photoinitiator from packaging materials to food? Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, sectio AA – Chemia, 73, 2018, 41-50. (MNiSW 20 pkt)

Opublikowanie wyników pracy wskazuje jednoznacznie, że podjęta problematyka, postawione pytania naukowe, zakres prac i sposób ich realizacji zostały przez środowisko naukowe ocenione jako poprawne i wartościowe naukowo.

Chciałabym jednak, żeby Doktorant podsumował swoje badania w aspekcie badań ogólnoswiatowych, żeby pokazać ten problem globalnie a nie lokalnie. Jakie kroki w tego typu badaniach będą niezbędne w przyszłości?

Chciałabym także żeby Doktorant ustosunkował się do zagadnienia związanego z możliwością wykorzystania innych technik analitycznych w badaniach związków pochodzących z opakowań (nadruków) stosowanych do żywności, jak się bada toksyczność opakowań, jak oblicza się dawki możliwych do przyjęcia substancji przez ludzi, które mogą pochodzić z opakowań?

Od strony redakcyjnej praca przygotowana jest w sposób czytelny ale nie uniknięto błędów stylistycznych, przekręceń i przede wszystkim skrótów myślowych. Nazewnictwo jest w większości poprawne.

Podsumowując, uważam że Doktorantowi udało się zrealizować wszystkie postawione przed nim zadania i osiągnąć założony cel pracy. W pracach doświadczalnych wykorzystano nowoczesne techniki analityczne: chromatografia gazowa z potrójnym i pojedynczym kwadрупolowym filtrem mas, chromatografia wykluczania, spektroskopia w podczerwieni

FTIR. A przedstawione wyniki potwierdzają, że badania tego typu są niezwykle ważne a nawet istnieje potrzeba zintensyfikowania badań naukowych nad zjawiskiem migracji fotoinicjatorów z poligraficznych warstw do żywności, a także do opracowania nowych fotoinicjatorów.

Wniosek końcowy:

Reasumując, uważam, że recenzowana rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (z późniejszymi zmianami), dlatego też wnoszę do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie mgr Przemysława Nowakowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



WYDZIAŁ CHEMICZNY
Politechniki Gdańskiej
Katedra Chemii Analitycznej

Z. Polkowska
prof. dr hab. inż. Żaneta Polkowska