

dr hab. inż. Małgorzata M. Jaworska, prof. uczelni
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Politechnika Warszawska

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Eweliny JAKUBOWSKIEJ
pt. „OTRZYMYWANIE I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI NOWYCH MATERIAŁÓW
POLIMEROWYCH NA BAZIE CHITOZANU”
Promotor: dr hab. Jacek Nowaczyk, prof. UMK
Promotor pomocniczy: dr Magdalena Gierszewska**

1. Treść i zakres rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska poświęcona jest opracowaniu nowych materiałów opakowaniowych opartych na naturalnych, biodegradowalnych polimerach. Doktorantka wybrała chitozan jako matrycę dla opracowywanych materiałów. Chitozan jest polimerem otrzymywanym z chityny, jest biodegradowalny, nietoksyczny i biokompatybilny, co sprawia, że jest uważany za jeden z najbardziej obiecujących materiałów do zastosowań w przemyśle spożywczym. Niestety, filmy na bazie samego chitozanu są kruche i sztywne co znacznie ogranicza ich funkcjonalność. Z tego względu Doktorantka podjęła próbę poprawy tych własności filmów chitozanowych. Jako plastyfikatory wybrano naturalne plastyfikatory w postaci mieszanin głęboko eutektycznych (DES) wpisujące się w nurt „zielonej chemii”. Dodatkowo plastyfikowane filmy chitozanowe były wzbogacane o kwercetynę, związek o charakterze bakteriostatyku.

Podjęte w pracy badania mające na celu opracowanie nowych materiałów opakowaniowych opartych o biodegradowalne materiały pochodzenia naturalnego to bardzo istotne zagadnienie w kontekście wszechobecnego plastiku i wymagań stawianych ochronie środowiska. Z tego też względu badania podjęte przez Doktorantkę dobrze wpisują się w najnowsze trendy światowe.

Zakres prac przewidzianych do realizacji przez Doktorantkę był bardzo szeroki i obejmował zarówno pracowanie metod otrzymywania modyfikowanych filmów chitozanowych jak i charakteryzację fizykochemiczną przygotowywanych materiałów oraz ocenę własności użytkowych. Badania fizykochemiczne filmów z chitozanu, chitozanu plastyfikowanego DES, oraz filmy dodatkowo wzbogacane w kwercetynę zostały poddane badaniom: analiza FTIR, analiza termiczna (TG i TS), analiza mikroskopowa (SEM i AFM), określono wydłużenie przy zrywaniu (Eb), wytrzymałość na rozciąganie (TS), moduł Yanga (YM), analizę zmiany barwy przygotowanych filmów, zbadano przepuszczalność pary wodnej oraz tlenu, aktywności przeciwutleniającej (metoda zmiatania rodników DPPH i metoda z wykorzystaniem nadtlenu wodoru), rozpuszczalności w wodzie, określono stopień pęcznienia

a także określono aktywność przeciwbakteryjną. Dla filmów o najkorzystniejszych cechach przeprowadzono dodatkowo badania właściwości użytkowych: określono właściwości przeciwutleniające oleju rzepakowego oraz określono aktywność przeciwgrzybiczą w odniesieniu do wybranych produktów żywnościowych.

Praca podzielona została na trzy części: część teoretyczną (3 rozdziały), część eksperymentalną (2 rozdziały), część przedstawiającą wyniki i ich dyskusję (10 rozdziałów uzupełnionych wnioskami, spisem tabel, spisem rysunków i bibliografią) oraz dodatkowo zaprezentowano dorobek naukowy Doktorantki. W części teoretycznej przedstawiono opakowania stosowane w chwili obecnej w przemyśle spożywczym, budowę, właściwości chitozanu oraz sposoby jego wykorzystania w przemyśle spożywczym i opakowaniowym, a także omówiono szczegółowo związki wykorzystywane do otrzymywania opakowań aktywnych. W części eksperymentalnej szczegółowo przedstawiono stosowane materiały oraz metody badawcze przywołując stosowane przy charakteryzacji filmów równania oraz wielkości. Omawiając otrzymane wyniki (Dyskusja Wyników) Doktorantka szczegółowo omówiła otrzymane wyniki badań i przeprowadziła ich dyskusję odnosząc się także do danych literaturowych, jeżeli były dostępne.

Praca ma dobrą konstrukcję i prowadzi czytelnika przez omawiane i badane zagadnienia. Cel i zakres pracy zostały wyraźnie określone, zaś przedstawione wyniki badań pozwalają stwierdzić, że zamiary zostały zrealizowane.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska p. mgr Eweliny Jakubowskiej liczy 280 stron z licznymi rysunkami, tabelami, streszczeniem, spisem literatury. Praca została dodatkowo uzupełniona dyskieciem, na której zamieszczono wszystkie wyniki badań (ze względu na obszerność otrzymanych wyników w pracy zamieszczono jedynie te najważniejsze)

2. Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska p. mgr Eweliny Jakubowskiej rozpoczyna się od przedstawienia danych literaturowych na temat obecnie stosowanych opakowań produktów spożywczych, chitozanu oraz aktywnych opakowań i materiałów wykorzystywanych do ich wytwarzania. Należy szczególnie podkreślić fakt, że Doktorantka bardzo umiejętnie wybrała i przedstawiła dane literaturowe prezentując jedynie te informacje, które są niezbędne dla śledzenia toku pracy. Biorąc pod uwagę, że tematyka opakowań spożywczych oraz filmów chitozanowych jest bardzo obszerna, umiejętność wybrania jedynie istotnych dla rozprawy informacji była niezwykle ważna. Doktorantka w pełni sobie z tym poradziła, w dojrzały i analityczny sposób prezentując najważniejsze informacje.

Część eksperymentalna zawiera wyczerpujące informacje na temat wykorzystywanych odczynników, sposobu wytwarzania filmów chitozanowych natywnych oraz zawierających plastyfikatory na bazie mieszanin głęboko eutektycznych zawierających chlorek choliny, L-prolinę lub betainę (donorem wiązania wodorowego były: kwas malonowy, kwas mlekowy, kwas cytrynowy, kwas bursztynowy i glicerol), metody wprowadzenia kwercetyny do matrycy opakowania oraz stosowanych metod pomiarowych wykorzystywanych w celu scharakteryzowania wytworzonych filmów. Charakteryzacja nie ograniczała się jedynie do badań fizyko-chemicznych wytworzonych materiałów, ale obejmowała także testy biologiczne w tym aktywność przeciwbakteryjną oraz aktywność przeciwgrzybiczą. Metody wykorzystywane w analizach fizyko-chemicznych były oparte o najnowsze techniki

analityczne (np. FTIR, DSC, SEM, AFM, WVTR). Doktorantka swobodnie porusza się we wszystkich technikach i to zarówno fizyko-chemicznych jak i biologicznych. Sposób wykonywania analiz jest dokładnie opisany i świadczy o dużej znajomości wykorzystywanych technik.

Prezentację wyników badań Doktorantka rozpoczęła od analizy struktury wytworzonych filmów na bazie chitozanu (natywne, z DES) w oparciu o analizę widma FTIR wykazując istnienie wiązań wodorowych i jonowych między biopolimerem a składnikami mieszanin głęboko eutektycznych. Badania stabilności termicznej (TG/DTG) potwierdziły, że filmy można bezpiecznie stosować do temperatury 120°C. Analiza struktury powierzchni przygotowanych filmów wykazała, że filmy nie mają struktury porowatej, co potwierdziły nie tylko zdjęcia samej powierzchni, ale także przekroje przez filmy. Dodatek mieszanin głęboko eutektycznych wpłynął natomiast na chropowatość powierzchni (analiza AFM), wartość modułu Yanga, wydłużenie przy zrywaniu oraz barwę i stopień zażółcenia folii. Dodatkowo obserwowano wpływ rodzaju użytej mieszaniny głęboko eutektycznej na współczynnik przenikania pary wodnej oraz współczynnik przenikania tlenu (za wyjątkiem DES zawierającego kwas cytrynowy, oba współczynniki rosły wraz ze wzrostem zawartości DES). Ważną obserwacją było to, że obecność mieszaniny głęboko eutektycznej zwiększała aktywność przeciwtleniającą przygotowanych filmów.

W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, że najkorzystniejsze cechy posiadają filmy Ch83/ChCl-CA60 i te filmy posłużyły do przygotowania aktywnych opakowań chitozanowych zawierających kwercetynę. Filmy zawierające różne stężenia kwercetyny scharakteryzowano z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej (SEM, ATF), widm UV-Vis, określono rozpuszczalność w wodzie i stopień pęcznienia, właściwości mechanicznych (wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zrywaniu, moduł Yanga), stabilność termiczną, barwę i stopień zażółcenia. Badania właściwości przeciwbakteryjnych wykazały, że wszystkie filmy zawierające kwercetynę hamują wzrost bakterii zarówno gram(+) jak i gram(-) (*S. aureus* i *E. coli*, odpowiednio).

Pracę zakończono oceną właściwości użytkowych filmów wzbogaconych w kwercetynę. W tym celu określono ich właściwości przeciwtleniające odnośnie do oleju rzepakowego oraz aktywność przeciwgrzybiczną w kontakcie z żywnością (opakowania oraz powlekanie). Badania te wykazały znaczące wydłużenie czasu przydatności do spożycia użytych produktów spożywczych (chleb, truskawki, winogrona).

Podsumowując, w trakcie badań wytworzono 15 mieszanin głęboko eutektycznych, które wykorzystano do utworzenia 136 filmów chitozanowych przy wykorzystaniu dwóch chitozanów różniących się stopniem acetylacji. Dodatek kwercetyny skutkowało otrzymaniem nowego, aktywnego materiału opakowaniowego na bazie materiałów pochodzenia naturalnego

Za niezwykle istotne należy uznać całościowe podejście Doktorantki do tematu. Zaprezentowane badania obejmują bardzo szeroko zakrojoną charakteryzację otrzymywanych materiałów obejmującą zarówno badania fizykochemiczne jak i badania mikrobiologiczne. Badania właściwości użytkowych opracowanych materiałów opakowaniowych stanowią dobry punkt wyjścia do badań o charakterze aplikacyjnym. Takie podejście do tematu świadczy o dojrzałości naukowej Doktorantki. Stwierdzam, że mgr Ewelina Jakubowska zrealizowała wyznaczone w pracy cele, wykazała się umiejętnością planowania i właściwej realizacji prac badawczych, a uzyskane wyniki stanowią istotny wkład w rozwój badań nad opracowaniem

nowych, aktywnych opakowań dla przemysłu spożywczego. Praca posiada wiele elementów nowości naukowych. Na uwagę zasługuje także fakt, że wyniki badań Doktorantki zostały opublikowane w publikacjach zamieszczonych w czasopiśmie z tzw. „Listy filadelfijskiej” (indeks Hirsha 5, liczba cytowań 126).

Oceniając aspekty poznawcze rozprawy doktorskiej, za istotne osiągnięcia Doktorantki można uznać:

1. opracowanie metody formowania filmów chitozanowych plastyfikowanych mieszaninami głęboko eutektonicznymi oraz scharakteryzowanie otrzymanych filmów z wykorzystaniem szerokiego wachlarza metod analitycznych,
2. określenie właściwości fizyko-chemicznych i biologicznych filmów na bazie chitozanu, DES oraz kwercetyny,
3. wykazanie, że otrzymane aktywne filmy polimerowe zawierające kwercetynę (folie i powłoki) spełniają swoją rolę jako opakowania do zastosowań spożywczych.

W trakcie czytania pracy nasunęły się pewne spostrzeżenia, które mogą być punktem wyjścia do dalszej dyskusji:

1. Doktorantka badając aktywność przeciwgrzybiczą filmów chitozanowych zawierających DES oraz kwercetynę (Dyskusja wyników, Rozdział X.2.1.) wykazała, że na próbkach chleba nie obserwowano wzrostu grzybów strzępkowych. Jednocześnie zaobserwowała, że próbka chleba zapakowana w taki film stała się twarda, gdyż uległa wysuszeniu. Biorąc pod uwagę to, że mikroorganizmy nie rozwijają się w materiale, którego wilgotność jest mniejsza niż 10% czy możliwe jest, że brak wzrostu mikroorganizmów był wynikiem spadku zawartości wody? Czy analizowano zawartość wody w próbkach chleba po zakończeniu eksperymentu?
2. W trakcie badań przygotowano 136 różnych materiałów o potencjalnym zastosowaniu jako opakowania dla przemysłu spożywczego. Które z tych materiałów, w Pani ocenie, mogą być zastosowane do żywności „mokrej” (np. mięso), a które do żywności „suchej” (np. ciastka). Które cechy uważa Pani za najważniejsze w zależności od rodzaju produktu spożywczego. W pracy zabrakło takiego podsumowania.


Uwagi przedstawione powyżej, poczynione z obowiązku recenzenta, nie umniejszają wartości poznawczej rozprawy.

3. Wniosek końcowy

Praca nie budzi zastrzeżeń zarówno pod względem formalnym, jaki i merytorycznym. Została sformułowana poprawnie i wnosi wiele elementów nowości naukowej. Analiza danych doświadczalnych jest prawidłowa. Uzyskane wyniki poszerzają wiedzę na temat aktywnych opakowań spożywczych na bazie chitozanu. Opracowanie stanowi oryginalny i samodzielny dorobek autorki.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska p. mgr Eweliny Jakubowskiej spełnia wymagania formalne w odniesieniu do pracy doktorskiej, odpowiada wymogom ustawy o tytule i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 (Dz. Ustaw nr 65 poz., 595 wraz z późniejszymi zmianami). Zwracam się, zatem do Rady Naukowej Wydziału Chemii

Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie p. mgr Eweliny Jakubowskiej do dalszych etapów postępowania przewidzianego w przewodzie doktorskim. Jednocześnie wysoko oceniając całościowe podejście do problemu obejmujące zarówno szerokie badania podstawowe jak i badania cech użytkowych wnioskuje o wyróżnienie przedstawionej pracy.


dr hab. inż. Małgorzata Jaworska