



RPW/12248/2025 N
Data: 2025-07-08

Prof. dr hab. Kazimierz Szymański

Koszalin, 08.07.2025

ul. Kapitańska 9

75-206 Koszalin

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Brończyk
pt. "Interaction problem between the environmentally friendly modern food
contact materials (FCMs) and food".

1. Wstęp

Procedura w sprawie nadania mgr inż. Karolinie Brończyk stopnia naukowego doktora nauk chemicznych, przeprowadzona została zgodnie z uchwałą Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z dnia 13 czerwca 2025 roku. Przekazując do recenzji rozprawę doktorską **pt. "Interaction problem between the environmentally friendly modern food contact materials (FCMs) and food"** zwrócono uwagę, że recenzja powinna zawierać elementy uwzględniające art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. Promotorem rozprawy była dr hab. inż. Agata Dąbrowska prof. UAM, natomiast promotorem pomocniczym prof. dr hab. inż. Małgorzata Majcher. Recenzent otrzymał pełną dokumentację, niezbędną przy opracowaniu recenzji w tym:

- Rozprawę doktorską w języku angielskim,
- Umowy o dzieło 2 egzemplarze,
- Rachunek do umowy,
- Oświadczenie osoby niebędącej pracownikiem UAM,
- Protokół zdawczo-odbiorczy,
- Zarządzenie nr 3 dot. procedury wyróżniania rozpraw doktorskich.

2. Ocena rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska, w języku angielskim, została zredagowana na 160 stronach, w tym 238 pozycji literaturowych, głównie anglojęzycznych. Załączono 26 rysunków, 6 tabel, wykaz 7 własnych i współautorskich publikacji, 4 materiały konferencyjne. Również bardzo bogaty jest udział i prezentacje Doktorantki na wysoko ocenianych konferencjach międzynarodowych. Zyskała przy tym szereg nagród i wyróżnień. W latach 2022 – 2025 Doktorantka aktywnie uczestniczyła w różnorodnych wydarzeniach naukowych. Rozprawa zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, listę symboli niezbędnych przy analizie i recenzji opracowania. Nie zapomniała wyrazić słowa podziękowania osobom, które inspirowała i współpracowały z Doktorantką a szczególnie swoim Rodzicom.

Rozprawa doktorska zawiera dobrze usystematyzowane rozdziały w tym wstęp i część teoretyczną, cele badawcze rozprawy oraz przyjęte założenia badawcze, które pozwalają na sformułowanie poszczególnych tez badawczych. W tym przypadku celem badawczym rozprawy jest kompleksowe scharakteryzowanie dwukierunkowych interakcji zachodzących pomiędzy roślinnymi i biopochodnymi tworzywami sztucznymi przeznaczonymi do kontaktu z żywnością (FCMs) a żywnością lub płynami modelowymi imitującymi żywność.

Realizacja tego celu obejmuje przeprowadzenie badań migracji w ściśle określonych warunkach (rys.1), które pozwalają ocenić wpływ obecnie popularnych FCMs na profil sensoryczny i bezpieczeństwo żywności. W pierwszej części badań zostało określone szerokie spektrum różnych grup związków chemicznych, które mogą łatwo migrować z FCMs do żywności (analizy nie celowane). Na tej podstawie oceniono skalę różnorodności badanych FCMs i zaprojektowano ukierunkowane analizy przedstawione w drugiej części badań (analizy celowane). Analizy celowane umożliwiły ocenę wpływu badanych FCMs na profil sensoryczny żywności, wybór markerów do oceny wpływu różnych czynników na intensywność procesów migracji oraz ocenę wpływu nowych, popularnych FCMs na jakość i bezpieczeństwo żywności. To pozwoliło na precyzyjne sformułowanie tez badawczych zakładając, że

- analizowane materiały różnią się pod względem zanieczyszczeń uwalnianych do żywności w zależności od ich pochodzenia,
- lotne zanieczyszczenia o niskiej masie cząsteczkowej mogą być łatwo uwalniane z FCMs, i mogą być stosowane jako markery do oceny wpływu różnych czynników na intensywność interakcji FCMs z żywnością,
- roślinne FCMs mogą specyficznie zmieniać profil sensoryczny żywności,
- niektóre toksyczne związki mogą migrować z FCMs do żywności w stężeniach przekraczających limity migracji specyficznej (SML) lub dziennej dawki (TDI).

W kolejności, zgodnie z art. 187.1. *Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* Doktorantka prezentuje poszczególne wymagania (1-6).

1/ Jaki jest problem naukowy (teza) rozprawy i czy został on trafnie i jasno sformułowany

W świetle rosnącej produkcji tworzyw sztucznych i ich wykorzystywaniu jako popularne i wygodne materiały opakowaniowe, sprzyja ich niekontrolowanemu gromadzeniu w środowisku przyrodniczym. Prowadzi to do zauważalnych zmian klimatycznych. Znacząca ilość tych tworzyw jest odporna na degradację. Tym niemniej stanowi to zauważalne, negatywne oddziaływanie na środowisko i zdrowie człowieka

W obliczu nieustannie pogarszającego się stanu środowiska, w sektorze opakowaniowym wprowadzono liczne regulacje prawne, zaprezentowane w pracy na **Rys.1**. Jednym z najważniejszych rozporządzeń w tym zakresie jest Dyrektywa UE 2019/904 (tzw. Dyrektywa Plastikowa) w sprawie zmniejszenia wpływu produktów z

tworzyw sztucznych na środowisko. Dokument ten został opracowany w celu promowania nowych technik recyklingu materiałów wielokrotnego użytku, głównie biodegradowalnych. Głównym celem wynikającym z tej Dyrektywy jest wprowadzenie bardziej zrównoważonej i przyjaznej dla środowiska gospodarki cyrkularnej, zaprezentowanej w rozprawie doktorskiej na rys. 2.

Strategie zrównoważonego rozwoju oraz troska społeczeństwa o środowisko wymuszają wprowadzenie zmian w sektorze opakowań. Wszystkie materiały stosowane do produkcji opakowań można podzielić pod względem zasobów odnawialnych i biodegradowalności, jak przedstawiono w pracy na **Rys. 3**. Materiały przeznaczone do kontaktu z żywnością (*ang. food contact materials, FCMs*) wykonane z surowców odnawialnych (roślin) oraz nadających się do recyklingu coraz częściej pojawiają się na rynku konsumenckim. Najczęściej stosowanymi FCMs jest: włókna z trzciny cukrowej (*bagasse*), otręby pszenne, liście palmowe i drewno. Technologia produkcji nowych FCMs została przedstawiona w pracy na **Rys. 5**.

Interakcje między FCMs a żywnością wymagają monitorowania, w celu oceny ich bezpieczeństwa, co zostało omówione w pracy na **str. 27-31**. Prowadzone badania migracji są, zgodnie z rozporządzeniami Komisji (nr 10/2011; nr 213/2018 i nr 1245/2020). Czas i temperatura kontaktu między naczyniem/materiałem opakowaniowym a żywnością powinny odzwierciedlać najgorsze możliwe warunki. Metody wykrywania i identyfikacji zależą od substancji, która może migrować z FCMs do żywności. Można je podzielić na substancje dodane celowo (IAS) lub substancje dodane nieumyślnie (NIAS). Źródeł ich migracji jest kilka, jak przedstawiono na **Rys. 8 (str. 30)**. Dla każdego IAS ustalono limit migracji specyficznej (SML), który określa maksymalne stężenie niepożądanych związków chemicznych.

Do tej pory nadal istnieje niewiele doniesień literaturowych na temat bezpieczeństwa nowych surowców roślinnych, takich jak otręby pszenne, liście palmowe, bambus, trzcina cukrowa, drewno, resztki roślin i bioplastiki. Jest to ważna luka badawcza, ponieważ materiały te mogą mieć szczególny wpływ na jakość żywności. Surowce roślinne mogą zawierać różne zanieczyszczenia środowiskowe. Naturalna zdolność roślin do biodegradacji, gromadzenia i inaktywacji substancji ze środowiska oznacza, że niebezpieczne związki chemiczne mogą być magazynowane w tym materiale. Ponadto toksyczne substancje chemiczne mogą być wytwarzane przez rośliny jako metabolity wtórne w odpowiedzi na stresy środowiskowe, np. podczas ścinania. Dodatkowym źródłem zanieczyszczeń jest proces produkcji FCMs, w którym różne niepożądane substancje mogą przedostać się do żywności poprzez zanieczyszczenie krzyżowe. Ta kwestia jest ważna, szczególnie w dzisiejszych czasach, gdy zachodzą zmiany w trendach żywnościowych, a uwaga producentów jest skupiona na: mniejszych opakowaniach z większą powierzchnią kontaktu z żywnością, bardziej przetworzonej żywności o długim okresie przydatności do spożycia i pakowanych produktach podgrzewanych. Ponadto grupa osób potencjalnie narażonych również wzrasta ze względu na rozprzestrzenianie się nowych FCMs w barach szybkiej obsługi, restauracjach, szkołach i stołówkach szpitalnych.

Celem badawczym rozprawy jest kompleksowe scharakteryzowanie dwukierunkowych interakcji zachodzących pomiędzy roślinnymi i biopochodnymi tworzywami sztucznymi przeznaczonymi do kontaktu z żywnością (FCMs) a żywnością lub płynami modelowymi imitującymi żywność. Realizacja tego celu obejmuje przeprowadzenie badań migracji w ściśle określonych warunkach (w oparciu o obowiązujące przepisy), które pozwolą ocenić wpływ obecnie popularnych FCMs na profil sensoryczny i bezpieczeństwo żywności. W pierwszej części badań Doktorantka założyła szerokie spektrum różnych grup związków chemicznych, które mogą łatwo migrować z FCMs do żywności (analiza niecelowana). Na tej podstawie oceniono skalę różnorodności badanych FCMs i zaprojektowano ukierunkowane analizy przedstawione w drugiej części eksperymentu. Analizy celowane umożliwiły ocenę wpływu badanych FCMs na profil sensoryczny żywności, wybór markerów do oceny wpływu różnych czynników na intensywność procesów migracji oraz ocenę wpływu nowych, popularnych FCMs na jakość i bezpieczeństwo żywności.

Przyjęte założenia badawcze pozwalają na sformułowanie następujących tez badawczych:

- analizowane materiały różnią się pod względem zanieczyszczeń uwalnianych do żywności w zależności od ich pochodzenia,
- lotne zanieczyszczenia o niskiej masie cząsteczkowej mogą być łatwo uwalniane z FCMs, dlatego mogą być z powodzeniem stosowane jako markery do oceny wpływu różnych czynników na intensywność interakcji FCMs z żywnością,
- roślinne FCMs mogą specyficznie zmieniać profil sensoryczny żywności,
- niektóre niebezpieczne związki mogą migrować z FCMs do żywności w stężeniach przekraczających limity migracji specyficznej (SML) lub tolerowanego dziennego pobrania (TDI).

2/ Czy Doktorantka rozwiązała postawiony problem i czy użyła do tego właściwych metod dowodząc, że posiadała umiejętności związane z metodyką i metodologią prowadzenia badań naukowych

W niniejszej rozprawie doktorskiej analizowała bezpieczeństwo komercyjnie dostępnych FCMs pochodzenia roślinnego i bioplastików. Szczegółowy opis materiałów naczyń wraz ze zdjęciem przedstawiono w **Tabeli 1**. Przeprowadzono badania migracji w odpowiednich warunkach czasowych i temperaturowych przy wykorzystaniu płynów modelowych symulujących żywność o różnym charakterze, zestawiono w **Tabeli 4, str. 38**). Zagadnienie metodyki prowadzenia badań migracji w zależności od stanu skupienia płynu modelowego.

Ocenę interakcji układu: FCM-żywność, przeprowadzono na grupie szczególnie popularnych FCMs. Ze względu na dużą różnorodność badanych FCMs (materiały roślinne, papier, biotworzywa sztuczne), zastosowano podejście nieukierunkowane i ukierunkowane do jakościowej i ilościowej oceny migrujących zanieczyszczeń

(substancji dodanych celowo – IAS i substancji dodanych przypadkowo – NIAS). Pierwsze podejście ma na celu grupowanie migrujących zanieczyszczeń z FCMs do różnych płynów modelowych w warunkach testowych. Umożliwia to porównywanie, ocenę i przewidywanie wpływu FCMs na żywność. Pozwala również na wybór FCMs, które mogą stanowić szczególne ryzyko dla żywności i wymagają szczegółowej kontroli. Ponadto podejście nieukierunkowane upraszcza wybór markerów do analiz ukierunkowanych.

Natomiast podejście ukierunkowane umożliwiło ilościową ocenę monitorowanych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych oraz kompleksową ocenę wpływu różnych FCMs na profil sensoryczny i jakość płynu symulującego żywność, przy użyciu odpowiednio dobranych metod analitycznych, statystycznych i sensorycznych. Umożliwia również poszukiwanie przyczyn różnic w intensywności interakcji FCM-żywność w zależności od różnych czynników.

Przeprowadzone analizy niecelowane wykazały, że zanieczyszczenia migrujące z analizowanych FCMs do płynów modelowych obejmują głównie związki z grup (I) węglowodorów, (II) związków karbonylowych, (III) alkoholi, (IV) estrów i (V) kwasów karboksylowych. Analiza głównych składowych (PCA) wykazała, że wszystkie analizowane FCMs mogą być źródłem migracji tych związków do żywności, co oznacza, że analizowane FCMs mogą wpływać na profil sensoryczny żywności, a także jej jakość (jak zaprezentowano na **Rys. 13**). Zaobserwowano duże zróżnicowanie uwalnianych związków między FCMs wykonanymi z papieru (jako materiał opakunkowy) i tworzywami sztucznymi pochodzenia roślinnego. Można wyjaśnić, że jakość FCMs stosowanych do pakowania żywności i poziom zanieczyszczenia mogą się znacznie różnić w zależności od surowca i procedur przemysłowych, co zostało poparte przykładami z innych badań (dyskusja przeprowadzona na **str. 63**). Duża część zidentyfikowanych związków migrujących z FCMs do płynów modelowych należy do związków sensorycznie aktywnych, co oznacza, że ich wpływ na profil sensoryczny żywności musi zostać odpowiednio określony. Forma prezentacji danych eksperymentalnych nawiązuje tu do tzw. wielowymiarowej analizy czynnikowej, którą w literaturze opisano już m.in. w opracowaniu L.Lebart, A.Morineau, J.-P. Fénelon: *Traitement des données statistiques, méthodes et programmes*, wydawca Dunod, 2^e édition, page 299,318. Poszczególne czynniki F1, F2 i F3 mogą wówczas stanowić wybrane zanieczyszczenia. Wynik końcowy tego rodzaju statystyki pozwala na grupowanie poszczególnych czynników i wzajemne ich oddziaływanie, wyrażone procentowym podobieństwem np. F1 do F2, F2 do F3 i F1 do F3. Suma podobieństw to 100%. Najsilniejsze oddziaływanie to F1 z F2. Przykłady analizy czynnikowej zaprezentowane przez recenzenta w żadnym stopniu nie umniejszają procedur prezentowanych przez Doktorantkę

Analizy jakościowe i półilościowe związków lotnych, aktywnych zapachowo, charakterystycznych dla analizowanych materiałów pochodzenia roślinnego zostały przeprowadzone we współpracy z Pracownią Badania Związków Lotnych i Aktywnych Sensorycznie, na Wydziale Technologii Żywności i Żywienia Uniwersytetu Przyrodniczego, gdzie zastosowano uznane metody w tej dziedzinie: chromatografię

gazową i olfaktometrię w układzie z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-O-FID) oraz chromatografię gazową w układzie z detektorem masowym (GC-MS) (procedura analityczna została szczegółowo opisana w pracy na **str. 42-45**). W **Tabeli 11** zaprezentowano zidentyfikowane związki aktywne zapachowo z czasem retencji, numerem CAS, indeksem Kovatsa (eksperymentalnym i literackim), opisem zapachu i progiem zapachu dla wody. Intensywność odczuwanych zapachów (niska, średnia, wysoka) została określona na podstawie percepcji zapachu przy kolejnych rozcieńczeniach ekstraktu, tj. niska bez rozcieńczania, średnia (1:1 v/v) i wysoka (1:4 v/v). W sumie zidentyfikowano 72 związki aktywne zapachowo należące do grupy alkoholi nasyconych i nienasyconych, aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych i estrów o różnej intensywności zapachu. Szczególną uwagę zwrócono na związki o wysokim indeksie intensywności i niskim progu zapachu (OT) (dla wody). OT wskazuje minimalne stężenie, przy którym zapach związku staje się wyczuwalny. Niski OT oznacza, że związek jest bardzo silny i można go wyczuć w bardzo niskich stężeniach. Jest to ważne dla zrozumienia, które związki znacznie wpływają na aromat produktu. Najwięcej związków zapachowo czynnych o wysokim OT zidentyfikowano dla otrąb pszennych (10 związków), a następnie drewna (8 związków), papieru (7 związków) i liści palmowych (6 związków). Dominujące zapachy charakterystyczne dla analizowanych FCMs obejmują zapach masłowy (butano-2,3-dion), octowy (kwas octowy), owocowy (pentan-1-ol), tłuszczowy ((E)-non-2-enal, (E,E)-nona-2,4-dienal), trawiasty (heksanal), anyżowy (nieznany), grzybowy (okt-1-en-3-ol), rybny ((Z)-hept-4-enal), cytrusowy (dekanal), stęchły (kwas oktanowy), smażony ((E,E)-deka-2,4-dienal) i metaliczny (cis-4,5-epoksy-(E)-dec-2-enal). Mogą one mieć kluczowe znaczenie w kształtowaniu profilu sensorycznego żywności, np. kawy i herbaty, co zostało udowodnione za pomocą Analizy głównej składowej (PCA), Hierarchicznej analizy ładunków (HA) oraz analizy sensorycznej i zaprezentowane na **Rys. 14-16** i omówione na **str. 72-82**. Analiza sensoryczna wykazała, że szkło jest najbardziej pożądanym materiałem, który nie wpływa na profil sensoryczny kawy i herbaty w tak dużym stopniu, jak analizowane FCMs pochodzenia roślinnego. Ponadto wiodącymi związkami chemicznymi wpływającymi na niepożądane zmiany profilu sensorycznego kawy i herbaty można zaliczyć niskocząsteczkowe związki karbonylowe (aldehydy i ketony).

Związki karbonylowe należą do grupy związków chemicznych wszechobecnych w otaczającym środowisku, w którym ulegają dynamicznym zmianom i są wysoce reaktywne. Zastosowanie odpowiednio czułych narzędzi analitycznych pozwalających na monitorowanie poziomów stężeń niskocząsteczkowych związków karbonylowych umożliwia obserwację zachodzących zmian i ustalenie korelacji, nawet przy niskich stężeniach (ng/L). Oznacza to, że związki te mogą być z powodzeniem wykorzystywane jako markery środowiskowe. Intensywność migracji związków karbonylowych (i innych zanieczyszczeń) z FCMs do żywności może zależeć od różnych czynników fizykochemicznych, np. rodzaju FCMs, rodzaju żywności (np. wartości pH), czasu kontaktu i temperatury między FCMs a żywnością. W związku z tym przeprowadzono badania migracji związków karbonylowych (jako markerów) z FCMs do różnych płynów modelowych imitujących żywność w różnych czasach (15 min, 30 min, 2h, 5 h i

10 h), temperaturach (5°C, 20°C, 60°C i 70°C), wartości pH (2,75-6,00). Dodatkowo, ogrzewanie żywności za pomocą popularnego promieniowania mikrofalowego o mocy 700 W może być również ważnym czynnikiem, który może wpływać na intensywność procesów migracji. Szczegółowy opis przeprowadzania badań migracji związków karbonylowych na poziomie śladowym został szczegółowo zaprezentowany w pracy .

Związki karbonylowe dobrze rozpuszczają się w polarnych matrycach, dlatego ich oznaczanie wymaga specjalnego przygotowania próbek do analiz chromatograficznych. Obejmuje to wstępną derywatyzację próbki za pomocą odczynnika O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroksyloaminy (PFBOA), ekstrakcję typu ciecz-ciecz (LLE) heksanem, oczyszczenie ekstraktu oraz analizę chromatograficzną z wykorzystaniem chromatografii gazowej w układzie z detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD) (szczegółowy opis procedury analitycznej znajduje się na **str. 45-50**). Chromatogramy wzorców aldehydów i ketonów przedstawiono na **Rys. 12**, natomiast parametry analityczne zastosowanej metody pomiarowej zaprezentowano w **Tabeli 6**.

Wyniki przeprowadzonych prac badawczych zostały zaprezentowane w rozprawie doktorskiej. Na podstawie przeprowadzonych badań migracji (**Rys. 17**) zaobserwowano, że obecnie popularne FCMs mogą być źródłem zanieczyszczenia żywności związkami karbonylowymi, zwłaszcza niskocząsteczkowymi aldehydami i ketonami. Intensywność procesu migracji zależy wyraźnie od rodzaju FCMs i żywności. **Rys. 17I-17VI** przedstawiają całkowite stężenia związków karbonylowych (aldehydów i ketonów), które zidentyfikowano w płynach modelowych po krótkim czasie kontaktu z FCMs, tj. 2h, 70 °C (warunki zalecane przez Rozporządzenie Komisji (UE) nr 10/2011). Do imitacji żywności wykorzystano wodę destylowaną (**Rys. 17 I**), 10% etanol (**Rys. 17 II**), 3% kwas octowy (**Rys. 17 III**), 20% etanol (**Rys. 17 IV**), 50% etanol (**Rys. 17 V**) i Tenax (**Rys. 17 VI**).

Uzyskane wyniki wyraźnie pokazują, że rodzaj FCMs ma znaczący wpływ na ilość związków karbonylowych uwalnianych do żywności. Szczególnie duże ilości tych związków mogą być uwalniane z FCMs pochodzenia roślinnego, zwłaszcza z otrębów pszennych (PWB), liści palmowych (PLB), bambusa (BAM), pozostałości roślinnych (PLR) i drewna (WB) do płynów modelowych. Do dominujących związków karbonylowych można zaliczyć acetaldehyd, propanal, pentanal, heksanal, heptanal, benzaldehyd, metyloglioksal i pentan-2-on. Szczegółowa dyskusja wyników została zaprezentowana na str. 86. Ponadto uzyskane wyniki wyraźnie pokazują, że charakter żywności (tj. neutralny, kwaśny, alkoholowy, tłusty i suchy) ma znaczenie dla intensywności migracji (**Rys. 17 I-VI**) .

W celu zilustrowania intensywności migracji związków karbonylowych w różnych warunkach kontaktu (temperatura i czas) FCMs z żywnością, przeprowadzono badania migracji przy użyciu wody destylowanej i 3% kwasu octowego jako imitatorów żywności (**Rys. 18**). Na podstawie uzyskanych wyników, czas kontaktu i temperatura mogą mieć ogromny wpływ na intensywność migracji (**Rys. 18 I-18 XIII**) . Innym czynnikiem, który może determinować intensywność migracji związków

karbonylowych, może być ogrzewanie za pomocą promieniowania mikrofalowego (zwykle o mocy 700 W). Ciepło wytwarzane w kuchence mikrofalowej może być nierównomiernie rozprowadzane i może również wpływać na FCMs. Przeprowadzone badanie wykazało, że kluczowymi czynnikami wpływającymi na intensywność migracji jest: czas przechowywania żywności w lodówce i czas ogrzewania jej promieniowaniem elektromagnetycznym, co zaprezentowano na **Rys. 19 I-19 II** i omówiono na **str. 93-96**. Zbadano również wpływ czasu ogrzewania (1-4 min) na intensywność procesów migracji związków karbonylowych z FCMs do płynów modelowych, co zaprezentowano na **Rys. 20**.

Obecność formaldehydu w żywności podgrzewanej w kuchence mikrofalowej może być niebezpieczna. Tolerowane dzienne spożycie (TDI) tego związku ustalono na 150 µg/kg masy ciała na dzień (EFSA 2007), aby oszacować ryzyko narażenia na formaldehyd poprzez żywność. Największą grupą narażoną na ten rakotwórczy związek karbonylowy są dzieci, ze względu na ich stosunkowo niską masę ciała. Poziom narażenia konsumentów na niepożądany formaldehyd oceniano podczas podgrzewania żywności za pomocą promieniowania mikrofalowego przez 1 minutę po 24 godzinach przechowywania w lodówce. Przyjęto, że podgrzana żywność neutralna lub kwaśna miała całkowitą objętość 250 ml. Badane materiały różnią się ilością formaldehydu uwalnianego do żywności, jak przedstawiono na **Rys. 21**

Sucha i mrożona żywność (reprezentowana przez Tenax) może być szczególnie narażona na zanieczyszczenie, ze względu na długi okres przydatności do spożycia. Dlatego też przeprowadzono badania migracji związków wysokocząsteczkowych: wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), bisfenolu-A (BPA), bisfenolu-S (BPS), 2,4-dihydroksybenzofenonu, 2,2,4',4'-tetrahydroksybenzofenonu, 2-hydroksy-4-metoksybenzofenonu, należących do związków estrogenie aktywnych (EDC), które oznaczono za pomocą chromatografii gazowej w układzie z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) oraz wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układzie z detektorem diodowym (HPLC-DAD) (procedura analityczna została omówiona na **str. 50**, a dane analityczne zostały zaprezentowane w **Tabeli 6**). Sprawdzone intensywność migracji tych związków z FCMs do Tenaxu, jako tworzywa sztucznego o wielorakim zastosowaniu w różnych warunkach (2h, 70 °C oraz 10 dni, 40 °C). Wyniki zostały przedstawione w **Tabeli 12**.

Stosowanie Tenaxu może prowadzić do zawyżonych stężeń IAS i NIAS w porównaniu z rzeczywistymi próbkami żywności. Dlatego ważne jest porównanie intensywności oddziaływań FCM-Tenax i FCM-prawdziwa żywność. Stosowano metodę adsorpcji gazu Brunauera-Emmetta-Tellera (BET), która stała się najszerzej stosowaną standardową procedurą określania powierzchni drobnoziarnistych i porowatych materiałów na podstawie danych adsorpcyjnych. Parametry charakteryzujące strukturę porowatą badanych materiałów określono na podstawie izoterm BET, co zostało przedstawione na **Rys. 23**. Dodatkowo porównano migrację zanieczyszczeń, w tym 2,4-dihydroksybenzofenonu, 2,2,4',4'-tetrahydroksybenzofenonu, 2-hydroksy-4-metoksybenzofenonu, fenantrenu i antracenu do Tenaxu i rzeczywistych produktów

spożywczych, takich jak mleko w proszku, kaszki dla dzieci i płatki owsiane. Procent migracji każdego zanieczyszczenia zidentyfikowanego w Tenax i żywności przedstawiono na **Rys. 24**.

W celu oceny ryzyka migracji różnych pierwiastków, określono całkowitą zawartość pierwiastków w FCMs i w płynach modelowych po ich kontakcie z FCMs (po 30 min i 10 h w 60°C) za pomocą indukcyjnie wzbudzonej plazmy w układzie z detektorem mas (ICP-MS).

Zawartość procentowa każdego pierwiastka w analizowanych FCMs została przedstawiona na **Rys. 25**. Można wyraźnie zauważyć, że FCMs różnią się składem pierwiastkowym, zaprezentowano przykładowe przyczyny obserwowanych różnic. Obecność licznej grupy pierwiastków w FCMs oznacza, że mogą one migrować do żywności i wpływać na jej jakość. W tym celu wyznaczono procent migracji poszczególnych pierwiastków z analizowanych FCMs do obojętnej (woda destylowana) lub kwaśnej (3% kwas octowy) żywności, po różnym czasie kontaktu (30 min, 10 h). Wyniki tych badań przedstawiono na **Rys. 26**. Zauważono, że większość FCMs spełnia wymagania regulacyjne dotyczące migracji zanieczyszczeń nieorganicznych. Jednakże zaobserwowano, że papierowe FCMs mogą zanieczyszczać kwaśną żywność Al w stężeniach znacznie przekraczających SML dla tego pierwiastka. Ponadto odnotowano wysoką migrację Mn, Ni, Cd i Zn z otrąb pszennych.

Określono również korelacje migracji pierwiastków z FCMs do żywności obojętnej i kwaśnej. W tym celu przeprowadzono analizę statystyczną, sprawdzając wybrane zmienne pod kątem rozkładu normalnego. W wyniku testów stwierdzono, że nie spełniają one warunków rozkładu normalnego według kryteriów Shapiro-Wilka i Kołmogorowa-Smirnowa. Dlatego też zastosowano test nieparametryczny - korelację rang R Spearmana. W tym celu analizowane FCMs podzielono na dwie grupy: FCMs pochodzenia roślinnego (PWB, PLB, PSC, BAM, WB, PLR, PC, PCW) oraz FCMs z biotworzyw sztucznych (PLA, BIOPP, TS, EPP, PPB). Analiza przeprowadzona dla wszystkich grup FCMs wykazała szereg silnych pozytywnych i negatywnych zależności, na poziomie istotności $p < 0,001$, $p < 0,01$ i $p < 0,05$, pomiędzy stężeniami poszczególnych pierwiastków, co zostało zaprezentowane w pracy w **Tabelach 16 I-16 II**.

3/ Czy tematyka rozprawy jest aktualna lub dostatecznie ważna

W pracy Doktorantka poruszyła bardzo istotny i w pełni aktualny temat związany z zanieczyszczeniami, które mogą łatwo przedostawać się z popularnych obecnie materiałów ekologicznych do żywności o różnym charakterze. W związku z tym tematyka opracowanej rozprawy jest szczególnie ważna dla szeroko rozumianej ochrony środowiska, a przede wszystkim bezpieczeństwa żywności w opakowaniach, które nie spełniają warunków ochrony przed skażeniem żywności. Wyniki badań Doktorantki stanowią podstawę do poznania i zrozumienia charakterystyki interakcji między nowymi FCMs a żywnością i środowiskiem. FCM pochodzenia roślinnego mogą być ogniwem w łańcuchu przemieszczania się toksycznych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych między środowiskiem a ludźmi. Badania przeprowadzone w ramach

rozprawy mogą odegrać kluczową rolę w opracowaniu przepisów bezpieczeństwa dla żywności pakowanej/serwowanej poprzez identyfikację zagrożeń, udoskonalenie metod oceny i wspieranie innowacji. Ponadto badania pomagają udoskonalić metody oceny społeczno-ekonomicznych skutków regulacji, zapewniając ich wydajność i skuteczność. Wyniki tych badań mogą pomóc decydentom w tworzeniu przepisów chroniących zdrowie publiczne, przy jednoczesnym zrównoważonym podejściu do zaspokajania potrzeb przemysłu.

4/ Na czym polega oryginalny dorobek Doktorantki i jakie jest jego znaczenie poznawcze lub przydatność praktyczna dla nauki bądź techniki

W ramach realizacji rozprawy doktorskiej, Doktorantka zajęła się ważnym, aktualnym problemem dotyczącym wpływu nowych materiałów, powszechnie stosowanych do kontaktu z żywnością na bezpieczeństwo i profil sensoryczny żywności o różnym charakterze. Doktorantka przeprowadziła badania migracji niepożądanych związków chemicznych i pierwiastków toksycznych z popularnych obecnie „ekologicznych” FCMs, co pozwoliło ocenić i oszacować narażenie konsumentów na niepożądane związki chemiczne w żywności pakowanej, do których zaliczają się związki kancerogenne, mutagenne, alergizujące czy wpływające na układ hormonalny. Doktorantka przeprowadzała badania również w Pracowni Badania Związków Lotnych oraz Aktywnych Sensorycznie na Uniwersytecie Przyrodniczym, gdzie wykorzystując nowoczesne techniki sprzężone (chromatografia gazowa, olfaktometria, detekcja mas, dwuwymiarowa chromatografia gazowa) zidentyfikowała i oznaczyła ilościowo związki aktywne zapachowo, charakterystyczne dla FCMs oraz stosując analizy sensoryczne, zbadała ich wpływ na zmianę profilu sensorycznego serwowanej żywności.

Wyniki zrealizowanych prac badawczych zostały opublikowane łącznie w 9 publikacjach naukowych i materiałach konferencyjnych, m.in. w prestiżowych czasopismach, takich jak Food Packaging and Shelf Life (100 pkt MEiN, IF=8,5), Food Chemistry (200 pkt MEiN, IF=8,5) oraz Metrology and Measurement Systems (100 pkt MEiN, IF=1.0). Ponadto artykuł pt. „*Carbonyl compounds as contaminants migrating from the ecological vessels to food*” opublikowany w Food Packag. and Shelf Life został nagrodzony w konkursie ID-UB nr 111 „Premie za publikacje”. Doktorantka prezentowała wyniki swoich prac badawczych na konferencjach międzynarodowych i krajowych (n=16), na których zdobyła liczne nagrody i wyróżnienia, m.in. II miejsce w sekcji „Nauki chemiczne” podczas XVI Kopernikańskiego Seminarium Doktoranckiego oraz dwukrotne wyróżnienie w konkursie „Młodzi pracownicy nauki” podczas XXII i XXIII Krajowej Konferencji Elektroniki.

W trakcie realizacji rozprawy doktorskiej, Doktorantka zdobyła cenne doświadczenie w pozyskiwaniu środków finansowych na realizację planowanych zadań badawczych. W 2021 roku została Laureatką w międzynarodowym konkursie dla doktorantów I roku Giract European in Flavor Research Programme 12th Edition 2021/2022, organizowanym przez szwajcarską firmę Giract. W 2023 roku została Laureatką w konkursie IDUB nr 102 „Minigranty doktoranckie” (No. 102/13/SNŚ/0014).

Ponadto aktualnie Doktorantka jest kierownikiem grantu NCN Preludium 23, w którym realizuje dwuletni projekt badawczy pt. *“Szybka metoda wstępnego badania bezpieczeństwa nowych ekologicznych materiałów stosowanych do pakowania żywności”* (No. 2024/53/N/ST4/02325).

Doktorantka doskonaliła również swoje umiejętności badawcze nawiązując współpracę i odbywając w 2023 roku dwa krajowe staże na Politechnice Poznańskiej, na Wydziale Technologii Chemicznej oraz Wydziale Automatyki i Robotyki. W 2025 roku została również Laureatką konkursu IDUB nr 158 „Badania doktoranckie - badania oraz szkolenia i warsztaty międzynarodowe”, dzięki czemu zrealizowała międzynarodowy projekt badawczy pt. *„Estimation of environmental contamination by chemicals of concern (CECs) in Poznań using wastewater-based epidemiology (WBE)”* w ramach zagranicznego stażu badawczego w University of Bath, w Wielkiej Brytanii.

Doktorantka aktywnie uczestniczyła w organizacji pięciu konferencji międzynarodowych i krajowych: Challenges in food flavor and volatile compounds analysis, 26th oraz 27th Signal Processing Algorithms, Architectures, Arrangements and Applications (SPA, IEEE), Chemometria i Metrologia w Analityce oraz 66. Zjeździe Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Doktorantka działa również aktywnie na rzecz społeczności uniwersyteckiej. W latach akademickich 2022-2023 oraz 2024-2025 była członkiem Komisji Stypendialnej dla Doktorantów w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych. Ponadto brała czynny udział w organizacji 26. i 27. Poznańskiego Festiwalu Nauki i Sztuki, podczas których przeprowadzała wykłady wraz z pokazami dla uczestników wydarzeń naukowych.

5/ Czy rozprawa świadczy o dostatecznej wiedzy Doktorantki, wiedzy na zawansowanym poziomie, o charakterze podstawowym dla dziedziny nauk ścisłych oraz o charakterze szczegółowym, odpowiadającej obszarowi prowadzonych badań naukowych

W związku z podjętą tematyką konieczny był szeroki przegląd literatury dotyczącej bezpieczeństwa dobrze znanych już tworzyw sztucznych oraz nowo pojawiających się na rynku konsumenckim tzw. „materiałów ekologicznych”, które do tej pory nie zostały wnikliwie ocenione jako materiały do kontaktu z żywnością. Prześladowano najnowsze przepisy Unii Europejskiej, które wytyczają kierunek działań na rzecz poprawy stanu środowiska w najbliższych latach. Przeprowadzono również wnikliwe rozpoznanie przepisów prawnych związanych z zalecanymi sposobami prowadzenia badań migracji i oceny bezpieczeństwa materiałów popularnie stosowanych jako materiałów do bezpośredniego kontaktu z żywnością. Szeroka analiza metodyk oznaczania różnych grup zanieczyszczeń (organicznych i nieorganicznych) mogących migrować z FCMs do żywności pozwoliła na dobranie metod analitycznych pozwalających oznaczyć wybrane związki chemiczne na poziomie śladowym. Realizując niniejszą pracę doktorską współpracowano z Pracownią Badania Związków Lotnych oraz Aktywnych Sensorycznie, na Wydziale Technologii Żywności i Żywnienia Uniwersytetu Przyrodniczego, z Wydziałem Technologii Chemicznej oraz Wydziałem

Automatyki, Robotyki i Elektrotechniki Politechniki Poznańskiej, co dowodzi interdyscyplinarnego charakteru realizowanych zadań badawczych.

6/ Czy rozprawa obejmuje najnowsze osiągnięcia nauki i świadczy o znajomości współczesnej literatury z dyscypliny naukowej?

Doktorantka gruntownie przeanalizowała literaturę przedmiotu i szczegółowo omówiła najnowsze osiągnięcia na stronach od 14 do 31, wybierając 238 pozycji literatury dobrze ilustrujących osiągnięcia najważniejszych ośrodków naukowych zajmujących się przedmiotem badań rozprawy.

3. Podsumowanie

Wykorzystanie tworzyw sztucznych, syntezowanych z materiałów roślinnych jako opakowania żywności, może prowadzić do skażenia żywności (FCM) związkami toksycznymi obecnymi w tych tworzywach (bioplastików). Mogą one zawierać związki mineralne i organiczne, które migrują do produktów żywieniowych. Niektóre FCM, przykładowo zawarte w otrębach, liściach palmowych, drewnie, papierze, mogą zawierać profil sensoryczny, przykładowo pochodzący od kawy lub herbaty zielonej. Zawierają one związki węgla nasycone lub nienasycone. Z badań Doktorantki wynika, że mogą one migrować do żywności. Szereg czynników ma ten proces znaczący wpływ, szczególnie w wyniku bezpośredniego kontaktu. Proces ten jest często aktywowany w zależności od rodzaju żywności, zmian temperatury lodówek/ zamrażarek i pH środowiska, w których przebywa żywność.

Badania Doktorantki wskazują, że tworzywo sztuczne Tenax jako "symulant" może prowadzić do zafałszowania wyników badań żywności, szczególnie gdy dotyczy to żywności w postaci artykułów mlecznych w tym mleka w proszku i płatków dla niemowląt. Pewną rolę w zakresie migracji różnych składników odgrywają tłuszcze, które mogą być nośnikami zanieczyszczeń.

Materiały syntetyczne, powstałe z syntezy materiałów roślinnych mogą być również źródłem metali (Mn,Zn), w tym ciężkich (Cd, Cr, Ni) w stężeniach przekraczających ustawowe progi dopuszczalności. Analiza korelacji Pearsona wykazała szereg pozytywnych i negatywnych zależności na poziomie istotności: $p < 0,001$ i $p < 0,01$ oraz $p < 0,05$ między stężeniem poszczególnych pierwiastków a migracją ich do żywności w warunkach neutralnych i kwasowych z materiałów roślinnych z plastiku opartego na biomasie. Można więc stwierdzić, że główne tezy rozprawy doktorskiej zostały udowodnione. Materiały roślinne jako opakowaniowe, kontaktujące się z żywnością, mogą stanowić źródło materiałów toksycznych, które uczestniczą w przenoszeniu tych związków do ludzi. Badania tego rodzaju winny być popierane finansowo, szczególnie na etapie wykorzystywania opakowań stosowanych w handlu żywnością. Wymaga to ciągłych i rozszerzonych nowoczesnych badań a decydentom powinno być pomocne przy podejmowaniu trafnych decyzji w zakresie ochrony zdrowia z uwzględnieniem wymagań przemysłu. Posiada dobre kontakty z ośrodkami zagranicznymi. Odbyła zagraniczny staż badawczy w University of Bath w Wielkiej

Brytanii. Doktorantka aktywnie uczestniczyła w organizacji pięciu konferencji międzynarodowych i krajowych: Challenges in food flavor and volatile compounds analysis, 26th oraz 27th Signal Processing Algorithms, Architectures, Arrangements and Applications (SPA, IEEE), Chemometria i Metrologia w Analityce oraz uczestniczyła w 66. Zjeździe Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Pilnym wyzwaniem jest potrzeba tworzenia bezpieczeństwa w zakresie szybkich metod oceny różnych materiałów pod kątem ich wykorzystania do oceny jakości żywności. Zapewne w nauce winien być nacisk na badania i wdrożenie nowych, innowacyjnych metod analizy żywności i wdrożenie tych nowości do praktyki, głównie do testowania nowych bezpiecznych materiałów ekologicznych. W tym zakresie Doktorantka posiada bardzo duże osiągnięcia, realizując projekt NCN Preludium 23 *"Szybką metodę wstępnego testowania bezpieczeństwa nowych materiałów ekologicznych w pakowaniu żywności"* (Nr 2024/53/N/ST4/02325), który koncentruje się na wielostopniowym procesie kalibracji czujników elektrochemicznych w oparciu o referencyjne metody chromatograficzne. Cele badawcze zawarte w projekcie Preludium są kontynuacją badań i dyskusji przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej.

4. Wniosek końcowy

Podsumowując rozprawę doktorską stwierdzam, że tematyka pracy, którą oceniam bardzo pozytywnie, spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w *art. 187, ust 1 i 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. Jednocześnie wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Brończyk do dalszego etapu postępowania kwalifikacyjnego, przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych. Zamieszczam również wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Brończyk.

Krzysztof Szymański

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Brończyk
(Zarządzenie nr 3/2021 Dziekana Wydziału Chemii UAM z dnia 21.06.2021)**

Wnioskując o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Brończyk recenzent ma na uwadze podjęcie oryginalnej tematyki badawczej, charakteryzującej dwukierunkowe interakcje między biopochodnymi materiałami roślinnymi (FCMs) jako substratami do produkcji tworzyw sztucznych (włókna z trzciny cukrowej, otręby pszenne, liście palmowe, drewno) a żywnością, spotykanych coraz częściej w handlu (opakowania). Badania procesów migracji między tymi materiałami, prowadzone w warunkach modelowych i rzeczywistych, pozwalają na ocenę kierunków badań żywności i jej wpływu na środowisko przyrodnicze a tym samym na zdrowie człowieka. Doktorantka w trakcie badań zwróciła szczególną uwagę na migrację różnorodnych zanieczyszczeń mineralnych i organicznych, obecnych w opakowaniach, wytwarzanych z materiałów roślinnych. Prowadzone były analizy jakościowe i ilościowe związków lotnych, aktywnych zapachowo, charakterystycznych dla analizowanych materiałów pochodzenia roślinnego. Badania te zostały przeprowadzone we współpracy z Pracownią Badania Związków Lotnych i Aktywnych Sensorycznie, na Wydziale Technologii Żywności i Żywienia Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, gdzie zastosowano uznane metody badawcze w tej dziedzinie: chromatografię gazową i olfaktometrię w układzie z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-O-FID) oraz chromatografię gazową w układzie z detektorem masowym (GC-MS). Zostały zidentyfikowane związki aktywne zapachowo wraz z czasem retencji, numerem CAS, indeksem Kovatsa, opisem zapachu i progiem zapachu dla wody. Intensywność odczuwanych zapachów (niska, średnia, wysoka) została określona na podstawie percepcji zapachu przy kolejnych rozcieńczeniach ekstraktu, tj. niska bez rozcieńczania, średnia (1:1 v/v) i wysoka (1:4 v/v). W sumie zidentyfikowano 72 związki aktywne zapachowo należące do grupy alkoholi nasyconych i nienasyconych: aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych i estrów o różnej intensywności zapachu. Szczególną uwagę zwrócono na związki o wysokim indeksie intensywności i niskim progu zapachu (OT) (dla wody). OT wskazuje minimalne stężenie, przy którym zapach związku staje się wyczuwalny. Niski OT oznacza, że związek jest bardzo silny i można go wyczuć w bardzo niskich stężeniach. Jest to ważne dla zrozumienia, które związki znacznie wpływają na aromat produktu. Najwięcej związków zapachowo czynnych o wysokim OT zidentyfikowano dla otręb pszennych (10 związków), a następnie drewna (8 związków), papieru (7 związków) i liści palmowych (6 związków). Dominujące zapachy charakterystyczne dla analizowanych FCMs obejmują zapach masłowy (butano-2,3-dion), octowy (kwas octowy), owocowy (pentan-1-ol), tłuszczowy ((E)-non-2-enal, (E,E)-nona-2,4-dienal), trawiasty (heksanal), anyżowy (nieznany), grzybowy (okt-1-en-3-ol), rybny ((Z)-hept-4-enal), cytrusowy (dekanal), stęchły (kwas oktanowy), smażony ((E,E)-deka-2,4-dienal) i metaliczny (cis-4,5-epoksy-(E)-dec-2-enal). Mogą one mieć kluczowe znaczenie w kształtowaniu profilu sensorycznego żywności,

np. kawy i herbaty, co zostało udowodnione za pomocą Analizy głównej składowej (PCA), hierarchicznej analizy ładunków (HA) oraz analizy sensorycznej. Analiza sensoryczna wykazała, że szkło jest najbardziej pożądanym materiałem, który nie wpływa na profil sensoryczny kawy i herbaty w tak dużym stopniu, jak analizowane FCMS pochodzenia roślinnego.

Należy podkreślić, że Doktorantka w trakcie badań miała do dyspozycji nowoczesną aparaturę, co pozwoliło na implementację uznanych metod badawczych. Do interpretacji wyników badań wykorzystwała oryginalne metody analizy matematycznej, przydatne do oceny migracji wybranej grupy związków organicznych i mineralnych. Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Brończyk może stanowić jeden z bardzo ważnych elementów w pracach nad oceną wpływu badanych FCMS na profil sensoryczny żywności a tym samym na wybór markerów do oceny procesów migracji zanieczyszczeń toksycznych w układach: żywność - opakowania z materiałów roślinnych.

Karolina Brończyk