

Dr hab. inż. Sabina Galus, prof. SGGW
E-mail: sabina_galus@sggw.edu.pl
Tel: +48 22 593 75 79

Warszawa, 03.12.2024 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej *mgr inż. Katarzyny Niedźwiadek*
pt. „Otrzymywanie i charakterystyka aktywnych folii
polisacharydowo-żelatynowych wzbogaconych w związki
przeciwutleniające” wykonanej w Katedrze Biochemii i Chemii
Żywności na Wydziale Nauk o Żywności i Biotechnologii
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie pod kierunkiem dr hab. inż.
Dariusza Kowalczyka, prof. uczelni

Podstawa opracowania recenzji

Recenzja została przygotowana na podstawie pisma Przewodniczącego Rady Dyscypliny Technologii Żywności i Żywienia Prof. dr hab. Waldemara Gustawa z dnia 14 października 2024 roku (NE/531/2021) w sprawie wyboru na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Niedźwiadek pt. „Otrzymywanie i charakterystyka aktywnych folii polisacharydowo-żelatynowych wzbogaconych w związki przeciwutleniające” oraz uchwały Rady Dyscypliny Technologii Żywności i Żywienia Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie z dnia 9 października 2024 roku w sprawie wyznaczenia recenzentów rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Niedźwiadek. Recenzja dotyczy spełnienia wymagań określonych w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zm.).

Znaczenie problematyki badawczej

Opakowania są istotnym elementem większości produktów spożywczych a materiały zastosowane do ich produkcji odgrywają w ostatnim czasie kluczowe znaczenie. Najwięcej uwagi obecnie skupia się wokół opakowań trudnodegradowalnych z tworzyw sztucznych ze względu na ich niezwykłą trwałość i problem z odpowiednim zagospodarowaniem tych odpadów. Poszukiwane są opakowania przyjazne środowisku, czyli ulegające biodegradacji lub podatne na kompostowanie. Mogą one być produkowane z różnych źródeł i wykazywać zróżnicowane właściwości użytkowe. Takie materiały opakowaniowe są też obiecującym sposobem na dążenie do gospodarki obiegu zamkniętego, jak również wpisują się z działania w ramach Europejskiego Zielonego Ładu. Tworzywa pochodzące z surowców odnawialnych i ulegające biodegradacji są obecnie potencjalnie

Szkoła Główna Gospodarstwa
Wiejskiego w Warszawie

Katedra Inżynierii Żywności
i Organizacji Produkcji

Institut Nauk o Żywności

ul. Nowoursynowska 159 C

02-776 Warszawa

+48 22 59 375 61

kizop@sggw.edu.pl

www.sggw.pl

najbardziej proekologiczne. Wśród nich wyróżniamy opakowania jadalne (folie i powłoki), tworzone z materiałów spożywczych: polisacharydów, białek i lipidów. Metody produkcji takich form opakowań umożliwiają wprowadzenie różnego rodzaju substancji dodatkowych o działaniu funkcjonalnym, m.in. związków przeciwutleniających, które mogą oddziaływać na żywność poprzez uwalnianie substancji o działaniu aktywnym i wpływać na zachowanie jakości a w konsekwencji ograniczyć marnotrawienie żywności. Zagadnienia te są obecnie cenione, o czym świadczą liczne publikacje naukowe, jednocześnie charakteryzujące się dużymi możliwościami badawczymi i aplikacyjnymi, co w pełni uzasadnia podjęcie przez mgr inż. Katarzynę Niedźwiadek badań dotyczących aktywnych folii biopolimerowych.

Formalna ocena pracy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Niedźwiadek zatytułowana „Otrzymywanie i charakterystyka aktywnych folii polisacharydowo-żelatynowych wzbogaconych w związki przeciwutleniające” została wykonana w Katedrze Biochemii i Chemii Żywności na Wydziale Nauk o Żywności i Biotechnologii Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie pod kierunkiem dr hab. inż. Dariusza Kowalczyka, prof. uczelni. Stanowi ją cykl sześciu publikacji naukowych:

- P1.** Łupina K., Kowalczyk D., Zięba E., Kazimierczak W., Mężyńska M., Basiura-Cembala M., Wiącek A. E. (2019). Edible films made from blends of gelatin and polysaccharide-based emulsifiers - A comparative study. *Food Hydrocolloids*, 96, 555– 567. (pkt MEiN – 140, IF – 7,053)
- P2.** Łupina K., Kowalczyk D., Droźłowska E. (2020). Polysaccharide/gelatin blend films as carriers of ascorbyl palmitate - A comparative study. *Food Chemistry*, 333, 127465. (pkt MEiN – 200, IF – 7,514)
- P3.** Łupina K., Kowalczyk D., Kazimierczak W. (2021). Gum Arabic/gelatin and watersoluble soy polysaccharides/gelatin blend films as carriers of astaxanthin - A comparative study of the kinetics of release and antioxidant properties. *Polymers*, 13(7), 1062. (pkt MEiN – 100, IF – 4,967)
- P4.** Łupina K., Kowalczyk D., Lis M., Raszowska-Kaczor A., Droźłowska E. (2022). Controlled release of water-soluble astaxanthin from carboxymethyl cellulose/gelatin and octenyl succinic anhydride starch/gelatin blend films. *Food Hydrocolloids*, 123, 107179. (pkt MEiN – 140, IF – 10,700)
- P5.** Łupina K., Kowalczyk D., Kazimierczak W. (2022). Functional properties and storage stability of astaxanthin-loaded polysaccharide/gelatin blend films - A comparative study. *Polymers*, 14(19), 4001. (pkt MEiN – 100, IF – 5,000)
- P6.** Łupina K., Kowalczyk D., Lis M., Basiura-Cembala M. (2023). Antioxidant polysaccharide/gelatin blend films loaded with curcumin - A comparative study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 236, 123945. (pkt MEiN – 100, IF – 8,025)

Praca częściowo powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o numerze 2019/35/N/NZ9/01795 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki. Wszystkie publikacje stanowiące rozprawę doktorską są pracami badawczymi i zostały opublikowane w latach 2019-2023 w czasopismach *Food Hydrocolloids* (2), *Polymers* (2), *Food Chemistry* (1), *International Journal of Biological Macromolecules* (1). We wszystkich publikacjach



Doktorantka jest pierwszym autorem. Dodatkowo w jednej z nich autorem korespondencyjnym (jednym z dwóch), co świadczy o dużej samodzielności i dojrzałości naukowej. Sumaryczna liczba punktów za publikacje składające się na rozprawę doktorską wg komunikatu MNiSW obowiązującego w roku wydania pracy wynosi 780 a sumaryczny IF publikacji zgodnie z rokiem opublikowania wyniósł 43,259.

Struktura przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Niedźwiadek jest poprawna i typowa dla tego typu opracowań naukowych. Obejmuje wykaz publikacji stanowiących główne osiągnięcie Doktorantki, wykaz używanych skrótów i terminów, streszczenie w języku polskim i angielskim, wstęp teoretyczny jako opis stanu wiedzy z zakresu podjętej tematyki badawczej, hipotezę badawczą prowadzonych badań, główne i szczegółowe cele badawcze, opis materiałów i metod, omówienie wyników rozprawy doktorskiej wraz z ich dyskusją i weryfikacją postawionych hipotez badawczych, wnioski, bibliografię, kopie publikacji będących przedmiotem rozprawy doktorskiej i oświadczenia współautorów publikacji wskazujące na wkład opisowy i % w przygotowaniu tych prac. Podrozdziały omówienia wyników i dyskusji zostały podzielone zgodnie zakresem poszczególnych publikacji, stanowiących podstawę pracy doktorskiej.

Merytoryczna ocena pracy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Niedźwiadek dotyczy otrzymywania i charakterystyki aktywnych folii polisacharydowo-żelatynowych wzbogaconych w związki przeciwutleniające. Doktorantka realizowała badania w interesującym i ważnym temacie, zarówno z poznawczego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia, jakim są opakowania aktywne i/lub inteligentne. Podjęta tematyka badań wpisuje się w obecną tendencję do zastępowania polimerów ropopochodnych polimerami naturalnymi, biodegradowalnymi i odnawialnymi. Zatem dobór materiałów badawczych w postaci polisacharydów i żelatyny, jak również substancji przeciwutleniających jest odpowiedni.

W pierwszej części pracy doktorskiej Doktorantka dokonała przeglądu literatury fachowej pod kątem zagadnień będących przedmiotem rozprawy. Opis stanu wiedzy przedstawiono na 23 stronach maszynopisu w formie wstępu teoretycznego (rozdział 4), który obejmował podrozdziały: 4.1. Trendy w opakowaniach żywności, 4.2. Systemy kontrolowanego uwalniania substancji aktywnych oparte na biopolimerach i ich mieszaninach, 4.3. Charakterystyka wybranych związków przeciwutleniających, 4.4. Charakterystyka wybranych biopolimerów foliotwórczych. We wstępie teoretycznym przedstawiono opis poszczególnych tematów przedstawiając zagadnienia związane również z ekoprojektowaniem opakowań. Na uwagę zasługuje rozdział dotyczący charakterystyki wybranych związków przeciwutleniających przedstawiający szczegółowy opis substancji stosowanych w badaniach. W rozdziale tym uwzględniono precyzyjne wyjaśnienia, dlaczego w obszarze zainteresowań Doktorantki znalazły się akurat te składniki aktywne. Moim zdaniem część teoretyczna została przygotowana rzetelnie. Jedynym niedociągnięciem jest nieodpowiednia kolejność rozdziałów, rozdział dotyczący charakterystyki wybranych biopolimerów foliotwórczych powinien być w miejscu rozdziału o systemach kontrolowanego uwalniania substancji aktywnych. Ponadto w tym rozdziale (4.2.) nie podano przykładów substancji aktywnych pomimo wnikliwego opisu mechanizmu ich uwalniania. Niemniej jednak, poruszane w części literaturowej zagadnienia są poprawnie dobrane i dobrze uzasadniają podjętą tematykę badawczą.

W rozdziale 5 przedstawiono hipotezę badawczą pracy, cel główny i cele szczegółowe. Hipoteza badawcza zakładała, że odpowiedni dobór składników folii, takich jak polisacharydy, żelatyna i związki o właściwościach przeciwutleniających, oraz ich właściwe proporcje umożliwią otrzymanie aktywnego materiału opakowaniowego o pożądanych właściwościach użytkowych, m.in. o wysokiej aktywności przeciwrodnikowej, równomiernym uwalnianiu składnika aktywnego, wysokiej foto-protekcji, przezroczystości, wytrzymałości mechanicznej i barierowości dla pary wodnej. Celem głównym rozprawy doktorskiej było: (1) porównanie właściwości strukturalnych, fizykochemicznych, przeciwutleniających i kinetyki uwalniania substancji aktywnych z folii polisacharydowo-żelatynowych wzbogacanych wzrastającymi ilościami palmitynianu L-askorbylu, astaksantyny AstaSana i kurkuminy oraz (2) określenie zależności między strukturą materiału, jego właściwościami a oczekiwaną funkcją. W oparciu o cel główny sformułowano również cztery cele szczegółowe. Podjęta tematyka badawcza jest niezwykle istotna, ponieważ poza poszerzeniem wiedzy odnośnie oddziaływania biopolimerów ze składnikami aktywnymi i uwalniania tych składników do płynów imitujących żywność na uwagę zasługuje możliwość praktycznego zastosowania wytworzonych folii jako materiałów opakowaniowych o kontrolowanych właściwościach użytkowych.

W rozdziale 6 zawarte zostały materiały i metody badawcze, które zostały szczegółowo przedstawione wraz z opisami otrzymywania folii. Opisy te w większości odzwierciedlają rozdziały w poszczególnych publikacjach wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. Zastosowane metody wskazują na przemyślaną koncepcję badań i dobrą znajomość tematyki badawczej, jednakże zabrakło informacji o ilości powtórzeń dla poszczególnych analiz. Na uwagę zasługuje zastosowanie jedno-, dwu- i wieloparamterowych modeli matematycznych do opisu profili uwalniania substancji aktywnych.

W rozdziale 7 przedstawiono omówienie i dyskusję wyników podzieloną na 4 podrozdziały. W pierwszym z nich (7.1.) opisano wyniki dla folii otrzymanych z polisacharydów, żelatyny i ich mieszanin obejmujące publikację P1 opublikowaną w czasopiśmie Food Hydrocolloids. W pracy tej uwzględniono właściwości roztworów foliotwórczych i porównano właściwości 17 rodzajów folii z nich wytworzonych. Dla jednej z nich, wytworzonej ze oktenylobursztynianu skrobiowego, lepka i zbyt rozciągliwa konsystencja uniemożliwiła wykonanie wszystkich oznaczeń. W tym miejscu rodzi się pytanie czy była podjęta próba suszenia tej wersji folii w innych warunkach, np. wyższej temperaturze? Opisany w metodyce sposób suszenia (25°C, ~12h) prawdopodobnie był niewystarczający. Dodatkowo nie podano wilgotności względnej podczas suszenia, która również mogła wpłynąć na końcowe właściwości folii. Ogólnie publikacja ta miała na celu badania nad optymalizacją proporcji składników folii polisacharydowo-żelatynowych. Niekorzystne cechy folii skrobiowej skutecznie zostały ograniczone dodatkiem żelatyny, które umożliwiło również zmniejszenie łamliwości folii otrzymanej z gumy arabskiej. Nieatrakcyjny wygląd folii z połączenia metylcelulozy i żelatyny spowodowany dużą niekompatybilnością składników spowodował wykluczenie tego materiału z dalszych badań jako nośnik substancji aktywnych. Dodatkowo, zamiast metylcelulozy zastosowano karboksymetylcelulozę, która wykazywała znacznie lepszą mieszalność z żelatyną. Dążąc do maksymalnego wykorzystania składników roślinnych w recepturze folii, jako nośniki przeciwutleniaczy Doktorantka wskazała mieszaniny polisacharydów i żelatyny w stosunku 3:1. W kolejnej publikacji (P2)



opublikowanej w Food Chemistry przedstawiono wyniki dla folii polisacharydowo-żelatynowych z dodatkiem palmitynianu L-askorbylu (rozdział 7.2). Jego wprowadzenie wpłynęło na modyfikację właściwości fizycznych folii a na uwagę zasługuje wzrost barwierowości przed promieniowaniem UV, niezwykle istotny w niektórych zastosowaniach folii opakowaniowych do żywności. W pracy znalazły się również cenne wyniki przedstawiające różnorodny mechanizm uwalniania palmitynianu L-askorbylu do płynów imitujących żywność w zależności od zastosowanej matrycy biopolimerowej. Nośnik oparty na gumie arabskiej wykazywał najwolniejsze uwalnianie i w konsekwencji zapewniał przedłużoną aktywność przeciwrodnikową. W rozdziale 7.3. przedstawiono wyniki dla folii polisacharydowo-żelatynowych wzbogaconych dodatkiem astaksantyny AstaSana, które obejmują 3 publikacje opublikowane w czasopismach Polymers (P3 i P 5) i Food Hydrocolloids (P4). Doktorantka wykazała, że właściwości przeciwutleniające i barwiące astaksantyny AstaSana umożliwiły otrzymanie atrakcyjnych wizualnie folii aktywnych. Badano wpływ wzrastającego stężenia dodatku na wybrane właściwości folii z mieszanin polisacharydów, czyli karboksymetylocelulozy, gumy arabskiej, oktenylobursztynianu skrobiowego i wodnorozpuszczalnych polisacharydów sojowych oraz żelatyny. Dodatkowo zbadano kompleksowo mikrostrukturę roztworów foliotwórczych z zastosowaniem techniki klasycznej mikroskopii optycznej, polaryzacyjnej i kriomikroskopii elektronowej. Uzyskane wyniki dostarczyły cennych obserwacji i spostrzeżeń dotyczących wpływu astaksantyny AstaSana na folie polisacharydowo-żelatynowe, m.in. zwiększenie stabilności oksydacyjnej barwnika, jak również różne mechanizmy jej uwalniania i aktywności przeciwutleniającej uzależnione od rodzaju folii i stężenia. Ostatnia publikacja (P6, rozdział 7.4) dotyczy folii polisacharydowo-żelatynowych z dodatkiem kurkuminy. Praca ta dostarczyła cennych informacji odnośnie folii o działaniu aktywnym, jak również mechanizmu uwalniania kurkuminy i jej wpływu na wytrzymałość mechaniczną i właściwości optyczne badanych folii. Podsumowując omówienie i dyskusję wyników stwierdzam, że zostały przygotowane w sposób jasny i zrozumiały, z uwzględnieniem wnikliwych wyjaśnień i odpowiedniej interpretacji uzyskanych wyników badan. Na podstawie przeprowadzonych badań, w rozdziale 8 sformułowano 14 wniosków, które w jasny sposób podsumowują najważniejsze obserwacje dotyczące aktywnych folii polisacharydowo-żelatynowych. Rozdział 9 stanowi bibliografia zawierająca 220 pozycji z lat 1982-2024, w tym większość z ostatnich lat. Dobór materiałów źródłowych oceniam poprawnie, zakres zacytowanych prac i materiałów obejmuje tematykę podejmowaną w pracy doktorskiej.

Pani mgr inż. Katarzyna Niedźwiadek zaprezentowała wyniki badań opublikowanych w renomowanych i wysokopunktowanych czasopismach z listy A MEiN, sześciu spójnych tematycznie publikacjach, stanowiących rozprawę doktorską. Dołączone oświadczenia współautorów potwierdzają znaczący udział Doktorantki, od 50 do 70%, we współtworzeniu koncepcji badań, udział w opracowaniu metodologii badań, przeprowadzeniu analizy danych literaturowych, wykonaniu eksperymentów oraz analizie, wizualizacji i dyskusji wyników, przygotowywaniu manuskryptu, a także przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Szczegółowe uwagi do pracy

W pracy pojawiają się drobne błędy edycyjne, interpunkcyjne, literówki, itp. (np. str. 11 wiersz 21, str. 13 wiersz 10, strona 37 wiersz 10), które nie wpływają na merytoryczną wartość

pracy. Ponadto błędna interpretacja niektórych nazw właściwości folii, np. szybkość przenikania pary wodnej to WVTR (jest wskazane WVP, czyli przenikalność pary wodnej – str. 8 i 39). Brak „Supplementary materials” po publikacji 1.

Publikacje, będące podstawą ubiegania się o stopień naukowy doktora, były poddane wcześniej ocenie przez redakcje czasopism i niezależnych recenzentów, ale chciałabym zwrócić uwagę na kilka swoich spostrzeżeń i zapytań:

- nie podano w jaki sposób zostały zapewnione stałe warunki suszenia; proszę o sprecyzowanie;

- nie podano grubości folii (poza foliami GAR75/GEL25 i WSSP75/GEL25, P3); proszę o ich podanie; z jaką dokładnością mierzono grubość?

- brak podanej wielkości kropli wody w analizie kąta zwilżania;

- niejasność w poziomie istotności: $p < 0.05$ w opisie wyników, $p > 0.05$ pod tabelą z tymi wynikami (P1);

- proszę o uzasadnienie wyboru do badań żelatyny wieprzowej;

- czy wytworzone folie były stosowane do żywności? Jeżeli tak w jakiej formie, a jeżeli nie, proszę o wskazanie możliwych zastosowań praktycznych analizowanych folii aktywnych.

Podsumowując ocenę merytoryczną stwierdzam, że osiągnięciem mgr inż. Katarzyny Niedźwiadek jest opracowanie nowych, zaawansowanych materiałów opakowaniowych w postaci biopolimerowych folii aktywnych, wykorzystujących wybrane polisacharydy i żelatynę jako główny składnik foliotwórczy. Zastosowane wybrane składniki aktywne miały na celu nadanie warstwom określonych właściwości użytkowych, które zostały szczegółowo przeanalizowane a wyniki poddane wnikliwej dyskusji i opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych. Przedstawioną rozprawę doktorską oceniam wysoko, a zamieszczone w tekście oceny merytorycznej pytania/stwierdzenia mają na celu zwrócenie Doktorantce uwagi na sposób przedstawiania i interpretacji wyników oraz możliwe dalsze kierunki prowadzenia badań naukowych.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa mgr inż. Katarzyny Niedźwiadek stanowi samodzielne rozwiązanie problemu badawczego oraz nie budzi zastrzeżeń ani pod względem formalnym ani merytorycznym. Doktorantka podjęła aktualny problem badawczy dotyczący potrzeby tworzenia innowacyjnych opakowań przyjaznych środowisku o kontrolowanych właściwościach użytkowych. Za szczególnie istotne należy uznać podjęcie badań folii zawierających połączenie wybranych biopolimerów ze składnikami aktywnymi, których interakcje mogą wpływać na szereg cech opakowań i ich właściwości fizykochemiczne, jak również produktu podczas przechowywania do którego zostaną zastosowane. Doktorantka udowodniła, że istnieje możliwość wytworzenia biopolimerowych folii o działaniu aktywnym. Zadania nakreślone w celu pracy, zostały zrealizowane. Zarówno rezultaty doświadczeń, jak i wynikające z nich wnioski są wartościowe w ujęciu naukowym i mogą mieć duże znaczenie praktyczne. Doktorantka wykazała się umiejętnością podjęcia zadania badawczego, wychodzącego naprzeciw aktualnym trendom, przeprowadzenia eksperymentów, dyskusji naukowej i merytorycznie poprawnego wnioskowania, co jednoznacznie wskazuje na pozyskanie przez Doktorantkę wiedzy teoretycznej i praktycznej w dziedzinie nauk rolniczych w dyscyplinie naukowej technologia żywności i żywienia.



W mojej ocenie rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Niedźwiadek odpowiada wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim na stopień naukowy doktora i przedkładam do Rady Dyscypliny Technologia Żywności i Żywienia Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie wniosek o jej przyjęcie i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego i publicznej obrony.

Ponadto, biorąc pod uwagę kompleksowość badań, dominujący udział Doktorantki w ich realizacji, jakość uzyskanych wyników oraz ich szerokie możliwości zastosowań zgłaszam formalny wniosek do Rady Dyscypliny Technologia Żywności i Żywienia Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Niedźwiadek.

Elżbieta Górska