

В диссертационный совет 99.0.092.02 на базе ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности», ФГБОУ ВО «Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ)» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, корп. А.

ОТЗЫВ

Официального оппонента доктора технических наук, профессора Колпаковой Валентины Васильевны, на диссертацию **Мяленко Дмитрия Михайловича** «Научные и практические аспекты совершенствования упаковочных материалов с ускоренной деградацией для молочной продукции» представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по научной специальности 4.3.3. «Пищевые системы» (технические науки)

Актуальность темы диссертационного исследования

В связи вниманием к охране окружающей среды и мировым ростом производства полимерных изделий проблемы их утилизации, через разработку биоразлагаемых композиционных материалов и пластиков, являются *актуальными*. По данным Ассоциации European Bioplastics на фоне неуклонного роста производства пластмасс мировые мощности по их производству должны увеличиться с примерно 2,47 млн тонн в 2024 году до 5,73 млн тонн в 2029 году. При этом "Биопластики" составляют всего около 0,5% из почти 414 млн тонн пластмасс, производимых ежегодно. С другой стороны, в материалах «Стратегии научно-технологического развития и Доктрины продовольственной безопасности РФ», одной из первостепенных задач государства является обеспечение населения качественными и безопасными продуктами питания. В связи с этим в стране и мире практикуется новый подход к изготовлению полимерных материалов через производство изделий, которые сохраняют физико-механические характеристики только в течение периода потребления, затем они подвергаются физико-химическим, химическим, биологическим и деструктивным преобразованиям под воздействием факторов окружающей среды, включаясь в процессы метаболизма природных биосистем. Сохранение качества готовой молочной продукции с одновременным решением проблемы охраны окружающей среды через рациональные/эффективные методы

разработки новых технологических решений создания биоразлагаемых упаковочных систем/материалов и изделий является *особенно актуальным*. Подтверждением тому является Указ Президента Российской Федерации от 18 июня 2024 г. № 529, включающий среди приоритетных направлений научно-технологического развития «Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками».

Таким образом, тема представленной к оппонированию диссертации *актуальная*, так как посвящена исследованиям в области совершенствования технологических решений материалов и систем на базе полимерных основ с ускоренной деградацией для упаковки молочной продукции, обладает перспективным научно-исследовательским потенциалом распространения результатов на аналогичные упаковочные материалы для других видов пищевой продукции и имеет важное народно-хозяйственное значение.

Целью исследований явилось совершенствование научно технологических подходов к созданию и технологиям упаковочных систем для молочной продукции на основе полиолефинов и биополимеров путем использования основы в виде полиолефинов, полилактида, полибутиленадипаттерефталата и модифицирующих добавок (карбонат кальция, дигидрокверцетин, бетулин).

Достоверность и научная новизна исследований, полученных результатов и выводов, сформулированных в диссертации

В работе разработаны новые научно-практические решения интегрального комплексного подхода к созданию технологии упаковочных материалов с высокими функциональными свойствами и ускоренной деградацией в посттехнологических условиях, реализуемые за счет обеспечения состава и свойств базового полимерного сырья и модифицирующих компонентов органической (дигидрокверцетин, бетулин) и неорганической (карбонат кальция) природы.

Впервые развиты и созданы методологические основы использования антимикробных и антиоксидантных компонентов (бетулин, дигидрокверцетин) с определением диапазона их концентраций для модифицированных биоразлагаемых полимерных материалов на основе полилактида, полибутиленадипаттерефталата.

Выявлены закономерности изменений морфологических характеристик модифицированных биоразлагаемых материалов при их хранении в условиях компостирования и при воздействии, инициирующего фотоокислительную деструкцию.

Установлены зависимости изменений физико-механических показателей (разрушающее напряжение при разрыве, относительное удлинение и прочность сварных швов) модифицированных материалов, разработанных на основе полиолефинов и биополимеров (полилактид, полибутиленадипаттерефталат) от условий компостирования и воздействий, инициирующих фотоокислительную деструкцию.

Выявлены закономерности изменения качества (органолептические, физико-химические показатели) молочной продукции и ее моделей из творога и творожных продуктов) при хранении в биоразлагаемой упаковке в зависимости от концентрации бетулина и дигидрокверцетина.

Создана прогностическая модель оценки скорости деградации биоразлагаемых материалов (полилактид, полибутиленадипаттерефталат) в условиях компостирования, позволяющая предсказать ориентировочные сроки их разложения.

Разработаны универсальные алгоритмы технологических схем производства упаковочных систем для молочной продукции на основе различных видов полиолефинов и биополимеров.

Работа построена на подходах и принципах, базирующихся на достижениях фундаментальной и прикладной науки в области модифицированных биоразлагаемых полимерных материалов. Экспериментальные исследования широко опубликованы в высокоцитируемых отечественных и международных научных журналах. Среди них – 3 публикации в журнале базы Scopus *Polymers* и 2 – журнале *Пищевые системы*. Достоверность результатов обеспечивалась применением стандартных и специальных методов исследования, современных методов статистики, что минимизировало риск получения недостоверных результатов. Графический материал диссертации и автореферата отражал обоснованное представление результатов текста.

Результаты работы представлены на 16 международных и всероссийских симпозиумах, конференциях, конгрессах, семинарах различного уровня. Результаты диссертационной работы отмечены дипломами за лучшую научную разработку президиумом Российской академии сельскохозяйственных наук, управлением по координации и обеспечению деятельности организаций в сфере сельскохозяйственных наук ФАНО в 2011 и 2015 годах. Разработанные технологии награждены золотой медалью на XV российской агропромышленной выставке «Золотая осень» в 2013 г.

Теоретическая и практическая ценность результатов диссертационной работы

Автором развиты методологические основы и научно-технологические решения интегрального комплексного подхода в области технологий создания и исследования технологических и эксплуатационных свойств модифицированных упаковочных систем, созданных на основе полиолефинов и биополимеров, предназначенных для молочной продукции, а также при их хранении в искусственных условиях, приближающихся к естественным (микроорганизмы в почве, фотосинтетическое излучение).

Впервые доказана целесообразность использования бетулина, дигидрокверцетина и карбонат кальция в качестве модифицирующих компонентов для создания полимерной упаковки с комплексом антимикробных, антиоксидантных и биоразлагаемых свойств.

Развиты теоретические и практические основы биоразложения полимеров, предназначенных для упаковки молочной продукции, реализованных в виде прогностической модели и оформленных в виде программного обеспечения: № 2024667793 «Прогностическая модель деградируемости пленочных упаковочных материалов».

Систематизированы и обобщены результаты исследований по созданию антимикробных модифицированных пленочных материалов и упаковки; разработаны процессы активации бактерицидных свойств поверхности ультрафиолетовым излучением. Новизна и практическая значимость защищены патентом на изобретение: № RU 2422475 C1 «Способ активации поверхности полимерного материала, модифицированного антимикробной добавкой бетулин»

Обоснованные принципы технологических решений создания биоразлагаемых материалов на основе полиолефинов крахмала и бетулина реализованы в виде патента на изобретение: № RU 2725644 C1 «Биодеградируемая полимерная композиция с антимикробными свойствами на основе полиолефинов».

Личный вклад соискателя в разработку научной проблемы

Диссертационная работа выполнена автором самостоятельно и является результатом многолетних системных научных исследований. Автором самостоятельно определены актуальность, цель, задачи, сформулирована методология исследований, пути решения и достижения интегрального комплексного подхода к проблеме, обосновано применение объектов и методов исследований; получены и обобщены теоретические и экспериментальные данные, сформулированы основные результаты и выводы.

Соответствие диссертации и автореферата требованиям Положения «О порядке присуждения учёных степеней»

Содержание диссертационной работы опубликовано в 66 печатных работах, в том числе, в соавторстве, в 3 монографиях, 18 в журналах из перечня ВАК, 7 в статьях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus, в 3 патентах РФ на изобретение, в журналах и материалах конференций, индексируемых РИНЦ, в том числе в RSCI.

Логичным завершением работы явилась разработка 7 документов по стандартизации в виде технических условий и стандартов организации. Разработанные технологии производства модифицированных материалов внедрены в производство на 7 предприятиях пищевого профиля и производящих упаковочные материалы и полимерную упаковку. Доказана перспективность применения разработанных модифицированных полимерных материалов в качестве упаковочных систем для молочных и других видов пищевых продуктов.

Краткая характеристика, структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, результатов, выводов, списка использованных литературных источников, содержащих 481 наименование, и приложений. Основной текст изложен на 253 страницах, содержащих 32 таблицы и 129 рисунков.

Оценка содержания диссертации и ее завершенность

В разделе «Введение» обоснована актуальность работы, аргументирована методология, сформулирована цель, задачи, научная новизна, практическая значимость решенной проблемы, представлены методологические основы работы, достоверность, уровень апробации, сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ отечественной и зарубежной литературы по проблеме исследований: представлена классификация, свойства, области применения биоразлагаемых и модифицированных синтетических полимеров. Охарактеризованы основные органические и неорганические модификаторы для придания полимерным материалам требуемых свойств, в том числе ускоряющих деградацию. Проанализированы основные способы утилизации и переработки биоразлагаемых материалов, рассмотрены их особенности с точки зрения применения в качестве пищевой упаковки.

Во второй главе представлены алгоритм научных исследований, их методология, описаны объекты исследований. В работе использованы стандартные и специальные методы исследований. Представлено описание экспериментальных стендов, использованных в работе. Описан процесс подготовки образцов к хранению в компосте и их хранения. Описаны методы контроля показателей хранимоспособности упакованных продуктов, используемых в соответствии с требованиями государственных стандартов и Технического регламента Таможенного союза 033 «О безопасности молока и молочной продукции».

В третьей главе приведены данные результатов изучения физико-механических, структурно-механических, органолептических и микробиологических свойств полимерной упаковки на основе полиэтилена и модифицирующих компонентов (бетулин, дигидрокверцетин, карбонат кальция) при различных концентрациях. Результаты исследований распределения бетулина в полимерных опытных образцах показали эффективность использования методологии совмещения в расплаве гранул полимера и вводимой через суперконцентрат (полиолефин+ 20 % бетулин) антимикробной добавки.

С использованием микроскопа определено наличие бетулина на поверхности и во всей массе полимера, установлено равномерное распределение антимикробной и антиоксидантной добавки в разработанных образцах выдувной упаковки. Результаты микробиологических исследований свидетельствовали об антимикробной эффективности разработанных материалов по отношению к ряду микроорганизмов, даже при невысокой массе модифицирующей добавки (0,5 %). Использование метода высокоэффективной жидкостной хроматографии может быть использовано для объективного контроля содержания дигидрокверцетина в спиртовых вытяжках из модифицированных полимерных материалов.

Ультрафиолетовое излучение от источников постоянного горения при выбранных режимах облучения и после выдержки в условиях компостирования в течение 1 года оказывало влияние на физико-механические характеристики материалов, модифицированных карбонатом кальция. Для оценки степени деградации полимерных образцов во времени предложен термин – Коэффициент деградации, представляющий собой отношение значения прочностных показателей образцов в начале хранения к значению показателя по истечении срока хранения. Подтвердилась выдвинутая гипотеза, что при хранении образца в течение 12 месяцев коэффициент будет увеличиваться в среднем на 0,6–0,8 единиц.

С использованием метода определения краевого угла смачивания поверхности модифицированных синтетических материалов показано, что присутствие бетулина при концентрации 0,5 % и 2,0 % усиливало гидрофильность поверхности, а при 2 % ухудшались их адгезионные свойства.

Четвертая глава посвящена изучению физико-механических, структурно-механических, органолептических и эксплуатационных свойств биоразлагаемой упаковки на основе полилактида и полибутиленаддипаттерефталата с крахмалом и бетулином. Приведены результаты анализа биоразложения образцов модифицированных пленок в условиях искусственного компостирования, включая воздействие ультрафиолетового излучения как инициатора процесса фотоокислительной деструкции. Наполнители улучшали прочностные характеристики биоразлагаемой пленки: у образцов с крахмалом на протяжении всего срока хранения (12 месяцев) прочность ее оставалась на одном уровне (650–700 %), у пленки без крахмала показатель уменьшался более, чем в 10 раз. Коэффициентом деградации, рассчитанным по значению относительного удлинения при разрыве, показано, что материал терял прочностные характеристики, особенно после 60 суток хранения. После 12 месяцев компостирования на поверхности образцов выявлены трещины и отверстия, что сопровождалось изменением физико-механических показателей. Методом сканирующей электронной микроскопии через 120 суток хранения в компосте во всей толщине материала обнаружены трещины, доказывающие его деградацию. Различия в ИК–спектрах компаунда состава полилактид/полибутиленаддипаттерефталат (60:40) до и после компостирования также указывали о протекании деструктивных процессов, особенно к концу хранения.

В пятой главе изложены результаты оценки безопасности разработанных материалов для определения возможности их использования в контакте упаковки с продуктами питания. Показано, что в модифицированных синтетических и биоразлагаемых образцах, в том числе модифицированных бетулином с концентрацией до 1,0%, вредные вещества не мигрировали в значениях, превышающих нормы допустимых их количеств в водных вытяжках. В итоге, по санитарно-гигиеническим показателям определена безопасность упаковочных материалов и показана перспективность их применения в качестве упаковки для молочной и другой пищевой продукции.

В шестой главе представлены данные по оценке хранимостпособности молочной продукции в упаковочных материалах, полученных на основе синтетических и биоразлагаемых компонентов с ускоренной биodeградацией.

Показано, что у сметаны с массовой долей жира 15,0 %, упакованной в стандартную полиэтиленовую пленку и пленку, модифицированную бетулином при концентрациях 0,5 % масс. и 1,0 % масс., в течение 10 суток хранения внешний вид, вкус, запах и цвет оставались неизменными. На 10–14 сутки хранения выявлены незначительные изменения органолептических показателей продуктов.

У творожных продуктов при хранении в биоразлагаемой упаковке, полученной на основе компаунда, творога обезжиренного, творога с массовой долей жира 9,0 %, массы творожной с массовой долей жира 18,0 % и творожных продуктов на их основе активная и титруемая кислотность изменялась в характерных пределах. Наряду с стабилизацией качества продукции при хранении, установлена перспектива продления их сроков годности, ориентировочно до 20 %.

Результаты по хранению молочной продукции, упакованной в разработанных синтетических и биоразлагаемых материалах, свидетельствовали о возможности их использования в качестве альтернативы современной традиционной упаковке.

Седьмая глава посвящена разработке технологий производства модифицированных пленок, термоформованной, выдувной упаковки с наполнителями и биоразлагаемой полимерной пленки на основе компаунда полилактида и полибутиленаддипаттерефталата, в том числе модифицированной.

С учетом результатов исследований разработаны технологии полимерных пленок, модифицированных бетулином, дигидрокверцетином и карбонатом кальция и представлены в виде унифицированного алгоритма. Определены показатели качества и безопасности полимерных упаковочных материалов при оценке их деградации, разработана прогностическая модель, проведена ее экспериментальная проверка и показано соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Доказана экономическая эффективность внедрения разработанных технологий на примерах биоразлагаемой пленки состава полилактид/полибутиленаддипаттерефталат и контейнера полипропиленового с бетулином.

Основные результаты и выводы аргументированы и обоснованы, подтверждены результатами статистической обработки, соответствуют целям и задачам исследования. Приведен словарь терминов и сокращенных обозначений для названий используемых материалов и объектов. Список литературы содержит публикации отечественных и иностранных специалистов, отражающий содержание диссертационной работы и анализ ее результатов.

Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают основное содержание диссертации и соответствуют научной специальности 4.3.3. Пищевые системы пп. 5; 12; 16; 27; 35.

К работе имеется ряд замечаний, вопросов и пожеланий:

1. В названии диссертационной работы желательно было бы конкретизировать сочетание слов «Совершенствование упаковочных материалов»? В чем должно было заключаться это совершенствование?

Глава 1 «Анализ состояния проблемы»

2. В качестве добавки автором использован крахмал, тогда как в обзоре литературы отсутствовали сведения, опубликованные в России и за рубежом, по применению термопластичного крахмала для биоразлагаемых упаковочных материалов. Работы с таким крахмалом продолжаются в ВНИИ крахмала и переработки крахмалосодержащего сырья – Филиал ФГБНУ «ФИЦ картофеля им. А.Г. Лорха», а по крахмалсодержащему сырью в виде отходов перерабатывающей промышленности выполнены в МГУПП, совместно с МГУПБ, ныне «Росбиотех» еще в 2006-2008 гг.;

3. Для удобства оценки сведений по добавкам-модификаторам их описание целесообразно было бы представить в виде таблицы, а не на отдельных строчках с нумерацией, что, может быть, исключило бы повторное изложение некоторых из них, и обеспечило бы более объективную оценку (с. 30 и с. 32).

4. В подразделе «Разлагаемые пленки на основе биосырья» неправильно истолковано определение желатина как: «Более высокомолекулярный полипептид, чем коллаген». На самом деле, желатин – продукт неполного гидролиза коллагена, поэтому он не может иметь больше молекулярную массу, чем исходный белок.

Глава 2. Методология, объекты и методы исследований

5. В разделе отсутствуют характеристика объектов: полиэтилена низкого, высокого давления, полипропилена, полилактида, полибутиленаддипаттерефталата, крахмала, культур микроорганизмов, дигидрокверцетина, формальдегида, карбоната кальция, Ирганокса, Иргафокса, стеарата кальция и других компонентов. Ссылки, вероятно, приведены в документации в виде ТУ на итоговую продукцию, для знакомства с которыми доступ, как правило, затруднен.

6. Из глав, описывающих результаты исследований, некоторые сведения по характеристике сырья целесообразно было бы перенести в данный раздел,

например, подробное описание растворимости дигидрокверцетина в различных растворителях (раздел 3.1, стр.112 и 113).

Главы с 3 по 6 (описание результатов)

7. При описании закономерностей изменения качественных характеристик полимеров с добавками под влиянием различных факторов в Главах 3–6 не приведены параметры и описание процессов, при которых изготовлены были готовые изделия, что не позволило оценить картину логического достижения итоговых режимов технологий. Целесообразно было бы построить с самого начала схему исследований с изучением закономерностей влияния технологических факторов на качественные характеристики упаковочного материала и упаковки, производимого из него.

8. В некоторых подразделах не формулированы промежуточные заключения, большая часть их перенесена в итоговые выводы, в результате объем последних завышен.

9. Желательно было бы объяснить, в результате каких причин проявляются отличия в прочностных характеристиках биоразлагаемых материалов, модифицированных крахмалом, и немодифицированных изделий и в чем заключается универсальность разработанных технологических процессов?

Оформление и описание результатов

10. В подписях рисунков и названиях разделов используется повторяющееся сочетание общих слов, например: «синтетические высокомолекулярные компоненты и низкомолекулярные органические соединения», «антимикробная и антиоксидантная добавка», «растительные компоненты», вместо конкретных слов, таких как, например, «дигидрокверцетин», «бетулин» или вместо «неорганические компоненты» – карбонат кальция, что привело к увеличению объема текста.

11. Встречаются громоздкие подписи к рисункам и таблицам, например:
Рисунок 6.11– «Изменение содержания молочнокислых микроорганизмов в сливках пастеризованных массовой долей жира 30,0%, упакованных в опытные образцы термоформованной полимерной упаковки с различной концентрацией антимикробной и антиоксидантной добавки в зависимости от продолжительности хранения».

Желательно:

Рисунок 6.11– «Влияние концентрации бетулина и сроков хранения сливок с массовой долей жира 30,0 % на количество молочнокислых бактерий». Все остальное переносится в текст при описании.

12. Встречаются неудачные слова и словосочетания. Например:

«Биодеградируемость», вместо «Биразложение или деградация»; «Молочные и пищевые продукты», вместо «Молочные и другие пищевые продукты»;

«Молочная упаковка», вместо «Упаковка для молока и молочной продукции», «Развитие биоразлагаемых полимерных материалов» и некоторые другие, как и не совсем удачная иногда редакция изложения материала.

В целом, диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой разработаны научно-практические основы технологий и процессов производства биоразлагаемой упаковки и упаковочных материалов на основе полиолефинов, полилактида, полибутиленадипаттерефталата и модифицирующих добавок (карбонат кальция, дигидрокверцетин, бетулин) для хранения и стабилизации качества различных молочных систем.

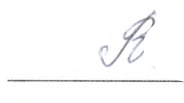
Замечания не снижают ценности результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертации, исследования которой имеют для страны важнейшее народно-хозяйственное значение.

Диссертационная работа по содержанию и оформлению соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, изложенным в п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор, Мяленко Дмитрий Михайлович, заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 4.3.3. Пищевые системы (Технические науки).

Официальный оппонент:

доктор технических наук по специальности 05.18.01 – Технология обработки, хранения и переработки злаковых, бобовых культур, крупяных продуктов, плодоовощной продукции и виноградарства, профессор, главный научный сотрудник, заведующая отделом Биотехнологии комплексной переработки крахмалосодержащего сырья Всероссийского научно-исследовательского института крахмала и переработки крахмалосодержащего сырья – Филиал ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр картофеля им. А.Г. Лорха».

Почтовый адрес: 140051, Московская область, городской округ Люберцы, дп. Красково, ул. Некрасова д. 11 email: vniik@arrisp.ru info@arrisp.ru

Колпакова Валентина Васильевна

Я, Колпакова Вал
сональных данных,
данные с защитой д
нейшую обработку.

Подпись руки Кол
подтверждаю:
Начальник отдела н

М.П.

подтверждаю:

Начальник отдела

Шигаев