

*На правах рукописи*



**Соболев Роман Владимирович**

**РАЗРАБОТКА ПИЩЕВЫХ ОЛЕОГЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФРАКЦИЙ  
ПЧЕЛИНОГО ВОСКА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЖИРОВЫХ ПРОДУКТОВ**

Специальность 4.3.3 – Пищевые системы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Москва, 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре питания, биотехнологии и безопасности пищи (ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»)

**Научный руководитель:** **Кочеткова Алла Алексеевна**  
член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией пищевых биотехнологий и специализированных продуктов ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»

**Официальные оппоненты:** **Калманович Светлана Александровна**  
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»

**Неповинных Наталия Владимировна**  
доктор технических наук, доцент, профессор кафедры технологии продуктов питания ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет генетики, биотехнологии и инженерии имени Н.И. Вавилова»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН

Защита состоится «23» мая 2024 г. в 13 часов 00 минут на заседании объединенного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук 99.0.092.02 по научной специальности 4.3.3 Пищевые системы (технические науки) при ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности», ФГБОУ ВО «Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ)» по адресу 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, корп. А, Зал А-1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеках ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии», ФГБОУ ВО «Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ)». Полный текст диссертации размещен в сети Интернет на официальном сайте ФГБОУ ВО «РОСБИОТЕХ» <http://www.mgupp.ru>

С авторефератом можно ознакомиться на официальных сайтах ВАК Минобрнауки РФ (<http://vak.ed.gov.ru>) и ФГБОУ ВО «РОСБИОТЕХ» (<http://www.mgupp.ru>)

Автореферат разослан «  » \_\_\_\_\_ 2024 года.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Фактором риска развития сердечно-сосудистых заболеваний является чрезмерное потребление твердых жиров, содержащих насыщенные и транс-изомерные жирные кислоты, однако именно насыщенные жиры формируют органолептические и реологические свойства продуктов. В связи с этим поиск альтернативы твердым жирам, обладающей схожими свойствами, но отличающейся отсутствием в составе транс-изомерных жирных кислот и сниженным содержанием насыщенных жирных кислот является, актуальной задачей.

В настоящее время новой технологией, наиболее близко подошедшей к решению данной проблемы, является использование олеогелей, представляющих собой твердые дисперсные системы, дисперсионной средой которых являются жидкие пищевые масла, а дисперсной фазой – низко- или высокомолекулярные соединения. Среди множества потенциальных гелеобразователей наиболее подходящими для достижения целей работы являются воски, отдельные фракции которых способны проявлять различную структурирующую способность. Воски имеют существенные различия по фракционному составу, а корреляционный анализ между химическим составом восков и их гелеобразующими свойствами показал, что углеводороды и жирные кислоты играют ключевую роль в консистенции и стабильности олеогелей, в то время как восковые эфиры приводят к образованию прочного, но хрупкого олеогеля. Тем не менее, выбор восков, одобренных к применению в пищевой промышленности, ограничен. В этом случае обоснованным является извлечение различных восковых фракций из разрешенных восков и поиск оптимального состава их комбинаций для гелеобразования. Пчелиный воск содержит все основные группы потенциальных гелеобразователей (углеводороды, восковые эфиры, свободные жирные кислоты и свободные жирные спирты) и согласно ТР ТС 029/2012 разрешен в пищевой промышленности как глазирователь и носитель. Так как пчелиный воск обладает одним из наиболее разнообразных фракционных составов, имеет широкое распространение, относительно низкую стоимость и разрешен к применению в пищевой промышленности, это делает его основным объектом фракционирования для использования полученных компонентов в качестве гелеобразователей жидких пищевых масел.

**Степень разработанности темы исследования.** В теорию и практику различных аспектов структурирования жидких растительных масел для получения липидных систем твердой консистенции и их дальнейшего использования в составе пищевых продуктов внесли вклад такие учёные как А.П. Нечаев, А.А. Кочеткова, Л.В. Зайцева, В.А. Саркисян, Ю.В. Фролова, Н.В. Неповинных, В.С. Куценкова, A.G. Marangoni, M. Davidovich-Pinhas, C.D. Doan, E. Yilmaz, J. K. Winkler-Moser, M.A. Rogers, J. F. Toro-Vazquez, A.R. Patel, H.S. Hwang, A.J. Martins, E. Flöter и др.

**Цель и задачи работы.** Целью данной работы являлись разработка пищевых олеогелей, структурированных низкомолекулярными соединениями, полученными фракционированием пчелиного воска, и комплексное исследование их свойств для реализации технологии жировых продуктов.

В соответствии с поставленной целью были определены следующие **задачи**:

- систематизировать научные данные в области исследования олеогелей;
- изучить гелеобразующие свойства нативного пчелиного воска в жидких маслах с различным жирнокислотным составом;
- разработать методику фракционирования пчелиного воска для изучения роли его отдельных фракций в гелеобразовании;
- выявить взаимосвязи между фракционным составом пчелиного воска и его гелеобразующими свойствами;
- изучить влияние пчелиного воска и комбинаций его фракций на окислительную стабильность пищевых олеогелей;
- изучить устойчивость витаминов D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub> в составе олеогелей с целью оценки возможности использования олеогелей в качестве носителя биологически активных веществ;
- разработать пищевой жировой продукт в виде спреда с заменой твердого жира на олеогель.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

- впервые разработана методика фракционирования пчелиного воска методом препаративной флеш-хроматографии с помощью растворителей, разрешенных для применения в пищевой промышленности;
- определено влияние жирнокислотного состава масел, структурируемых пчелиным воском, на функционально-технологические свойства образуемых олеогелей; показана возможность формирования твердой консистенции липидной системы при содержании полиненасыщенных жирных кислот до 70%;
- выявлены статистические взаимосвязи между фракционным составом пчелиного воска и его гелеобразующими свойствами;
- впервые оценена окислительная стабильность олеогелей, структурированных комбинациями фракций пчелиного воска, в условиях хранения при температурах выше и ниже точки их плавления;
- показана возможность использования олеогеля в качестве носителя жирорастворимых витаминов D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>, что обеспечивает повышение их стабильности до 20% в процессах получения и хранения пищевого олеогеля относительно неструктурированного масла;
- на примере растительно-жирового спреда показана принципиальная возможность замены до 50% твердого жира на олеогель, структурированный восковыми компонентами при обеспечении приемлемых характеристик.

**Теоретическая и практическая значимость работы:**

- предложен способ структурирования жидких растительных масел для получения жировых продуктов с текстурными и органолептическими характеристиками, аналогичными продуктам на основе традиционных жиров твердой консистенции, и обеспечивающих возможность замены в пищевых технологиях жировых продуктов, содержащих насыщенные и транс-изомерные жирные кислоты;
- методом фракционирования пчелиного воска с использованием препаративной жидкостной флеш-хроматографии впервые получены отдельные фракции пчелиного воска для создания эффективных гелеобразователей жидких растительных масел; получены новые гелеобразователи жидких растительных масел в виде комбинаций отдельных фракций пчелиного воска;
- определен химический состав пчелиного воска и его фракций, изучены их микроструктурные и термические характеристики в качестве исходных данных для создания эффективных липофильных гелеобразователей;
- разработана техническая документация в виде технических условий ТУ 10.42.10-014-0897222-2023 на олеогель и технологическая инструкция ТИ 10.42.10-014-0897222-2023 по его изготовлению с использованием структурообразователя восковой природы, что обеспечивает условия для внедрения в производство;
- разработаны рецептура и технология нового жирового продукта в виде растительно-жирового спреда, представляющего собой эмульсионный олеогель, структурированный восковыми компонентами;
- разработаны и утверждены в установленном порядке технические условия ТУ 10.42.10-015-0897222-2023 на спред растительно-жировой с использованием олеогеля и технологическая инструкция ТИ 10.42.10-015-0897222-2023 по изготовлению растительно-жирового спреда с использованием олеогеля, что обеспечивает условия для внедрения разработанного жирового продукта в производство;
- наработана опытная партия олеогеля на основе подсолнечного масла, структурированного пчелиным воском (концентрация 3,0%); результат выработки опытной партии оформлен актом;
- осуществлена промышленная апробация разработанных рецептуры и технологии растительно-жирового спреда в производственных условиях ООО «ЭФКО Пищевые Ингредиенты» (г. Алексеевка); по результатам апробации составлен акт внедрения результатов научно-исследовательских и технологических работ.

### **Методология и методы исследования.**

В основе методологии диссертационной работы лежат труды российских и зарубежных ученых, посвященные изучению подходов к структурированию жидких пищевых масел путем добавления низкомолекулярных гелеобразователей. При проведении исследований использованы общепринятые и специальные аналитические методы.

### **Научные положения, выносимые на защиту:**

- созданы новые жировые продукты (олеогели), представляющие собой жидкие пищевые масла, структурированные с использованием различных гелеобразователей для придания разной консистенции;
- показана возможность применения для фракционирования пчелиного воска препаративной флеш-хроматографии с использованием гексана и ацетона в качестве элюентов;
- путем фракционирования пчелиного воска и последующим комбинированием выделенных фракций могут быть получены эффективные гелеобразователи для разработки олеогелей с улучшенными функционально - технологическими свойствами;
- олеогели являются эффективным носителем жирорастворимых витаминов D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>, повышающим их устойчивость к окислению;
- использование олеогелей позволяет получать пищевые продукты с традиционными потребительскими характеристиками при пониженном содержании твердых жиров, замещенных на олеогель.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** Диссертация соответствует пунктам 7, 8, 15 и 30 паспорта специальности ВАК РФ 4.3.3 – «Пищевые системы» (технические науки).

**Личный вклад соискателя.** Диссертационная работа является обобщением научных исследований, проведенных в 2019-2023 гг. автором лично и при его непосредственном участии в качестве исполнителя гранта РФФИ (проект №19-16-00113 «Изучение кристаллизационных свойств отдельных фракций пчелиного воска и их комбинаций для разработки пищевых олеогелей с заданными составом и свойствами»).

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов подтверждена применением современных методов анализа и промышленной апробацией. Статистическая обработка данных и их визуализация осуществлялась при помощи пакета программ Statistica 10 (StatSoft Inc, США) и OriginPro 2018 (Origin, Великобритания). Эксперименты проводили в трех-пятикратной повторности. Уровень значимости составлял ( $p < 0,05$ ) с уровнем достоверности 95%.

Результаты исследований доложены и обсуждены на следующих научных мероприятиях: II Школе молодых ученых с международным участием «Основы здорового питания и пути профилактики алиментарно-зависимых заболеваний» (Москва, 2019); Международном форуме «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2020); Ежегодном международном заседании American Oil Chemists' Society (AOCS) Annual Meeting & Expo (США, 2021, 2022); III Национальной научно-практической конференции «Пищевые ингредиенты и биологически активные добавки в технологиях продуктов питания и парфюмерно-косметических средств» (Москва, 2021); VI и VII Форуме «Наука будущего - Наука молодых» (Москва, 2021; Новосибирск, 2022); Международной конференции Food BioTech 2021 (Санкт-Петербург, 2021); VIII и IX Международной научно-практической конференции «Церевитиновские чтения» (Москва, 2022, 2023); XVIII Всероссийском конгрессе с международным участием «Нутрициология и диетология для здоровьесбережения населения России» (Москва, 2023).

Результаты работы отмечены дипломом победителя III степени конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов российских вузов в рамках VI Форума «Наука будущего - Наука молодых», секции Агро-, био- и продовольственные технологии (Москва, 2021); дипломом финалиста конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов российских вузов в рамках VII Форума «Наука будущего - Наука молодых», секции Агро-, био- и продовольственные технологии (Новосибирск, 2022). Результаты работы включены в тройку

финалистов конкурса Student e-Poster Pitch Competition, Lipid Oxidation and Quality Division, AOCS Annual Meeting & Expo (США, 2022).

**Публикации.** По результатам исследований, представленных в диссертации, опубликованы 30 печатных работ, из них 15 статей - в журналах, рецензируемых в базах данных Scopus, Web of Science и рекомендованных ВАК РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 200 страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц, 45 рисунков. Состоит из оглавления, введения, аналитического обзора литературы, экспериментальной части из 7 глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Список литературы включает 178 источников российских и зарубежных авторов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, определена степень научной разработанности, сформулированы цель и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** описана роль жиров и жирных кислот при производстве пищевых продуктов. Рассмотрена проблема приводящего к риску развития сердечно-сосудистых заболеваний избыточного потребления насыщенных и транс-изомерных жирных кислот, содержащихся в твердых жирах, получаемых, в том числе с помощью гидрогенизации. Представлены основные альтернативы процесса гидрогенизации. Установлено, что наиболее перспективной альтернативой являются олеогели – жидкие пищевые масла, структурированные с помощью восков. Определен пул восков, способных выступать в качестве гелеобразователей, установлена актуальность использования пчелиного воска, обусловленная, в частности, наличием в его фракционном составе соединений разной химической природы, с целью последующего выявления гелеобразующих свойств каждой из фракций, как по отдельности, так и в комбинациях; показаны существующие способы фракционирования восков.

**Во второй главе** описаны объекты, методы исследований и организационная структура работы. Исследования проводились в лабораториях ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии».

Объектами исследований являлись масла: подсолнечное, льняное масло и оливковое, рыбий жир; пчелиный воск, его отдельные фракции и их комбинации; олеогели, структурированные этими компонентами; витамины D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>; заменитель молочного жира; растительно-жировые спреды.

В работе использовали следующие реактивы и растворители: для препаративной хроматографии – гексан, ацетон и изопропиловый спирт (Компонент-Реактив, Россия); для аналитических целей – хлороформ, уксусную кислоту, серную кислоту (Компонент-Реактив, Россия), метанол, пара-анизидин 99% (Sigma-Aldrich, США), калий йодистый (Ленреактив, Россия), витамин D<sub>3</sub> и витамин K<sub>2</sub> (ТСИ, Япония). В рецептуре жирового продукта использовали: моноглицериды (Danisco, Дания), сухое обезжиренное молоко, заменитель молочного жира «Эколакт 1403-33», пищевую соль, соевый лецитин, ароматизатор «сливочный», лимонную кислоту, сорбиновую кислоту (все - Россия).

### Методы исследования

Фракционирование пчелиного воска (ПВ) осуществляли на препаративном жидкостном флеш-хроматографе Isolera (Biotage, Швеция). Химический состав фракций анализировали с использованием тонкослойной хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Состав летучих ароматических соединений фракций ПВ и олеогелей анализировали с использованием твердофазной микроэкстракции с газовой хроматографией – масс-спектрометрией в свободном пространстве (Agilent Technologies, США). ИК-спектры образцов масел, олеогелей и фракций ПВ были получены при помощи ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 (Bruker, Германия). Жирнокислотный состав масел и олеогелей определяли по ГОСТ 30418-96. Определение маслосвязывающей способности олеогелей проводили на микроцентрифуге SM-50SIA (ELMI,

Латвия). Текстурные свойства олеогелей и спредов анализировали на универсальной испытательной машине EZ-test-SX (Shimadzu, Япония). Определение сохранности витамина D<sub>3</sub> в олеогелях осуществляли в соответствии с ГОСТ EN 12821-2014, витамина K<sub>2</sub> - ГОСТ EN 14148-2015. Термические свойства определяли на дифференциально-сканирующем калориметре DSC 3 (Mettler-Toledo, Швейцария). Микроструктурные свойства пчелиного воска и его фракций оценивали с использованием микроскопа Axio Observer Z1 (Zeiss, Германия) с дифференциально-интерференционным контрастом; микроструктуру кристаллов олеогелей анализировали на световом оптическом микроскопе Axio Imager Z1 (Zeiss, Германия) с модулем для поляризации. Оценку гигиенических показателей олеогелей проводили по определению перекисного числа - ГОСТ Р 51487-99, анизидинового числа - ГОСТ 31756-2012 (ISO 6885:2006), удельного коэффициента экстинкции (E<sub>232</sub>) - ISO 3656:2011. Период индукции определяли по ГОСТ 34815-2021. Содержание общих полярных компонентов определяли с помощью тестера Testo 270 (Германия). Определение цвета спредов выполняли с использованием спектрофотометра BS7016 (3NH, Китай) в соответствии с протоколом международной комиссии по освещению (CIE). Органолептическую оценку спредов проводили по ГОСТ 34178-2017. Статистическую обработку данных и их визуализацию осуществляли при помощи пакета программ Statistica 10 (StatSoft Inc, США) и OriginPro 2018 (Origin, Великобритания).

Организационная структура работы представлена на рисунке 1.



Рисунок 1. Организационно-иерархическая структура диссертационной работы

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В третьей главе описывается изучение возможности структурирования жидких пищевых масел (оливковое масло – ОМ, льняное масло – ЛМ, рыбий жир – РЖ, подсолнечное масло – ПМ), с различным жирнокислотным составом, путем применения ПВ в качестве гелеобразователя, для поиска закономерностей и корреляций между исследуемыми параметрами.

На первом этапе проведен анализ жирнокислотного состава масел (таблица 1).

Таблица 1. Жирнокислотный состав используемых масел

Типы жирных кислот и показатели	Масло			
	ОМ	ЛМ	РЖ	ПМ
НЖК, %	15,5 ± 0,6	10,7 ± 0,5	16,2 ± 0,4	10,7 ± 0,3
МНЖК, %	75,2 ± 1,5	22,1 ± 1,2	54,5 ± 1,1	28,4 ± 0,6
ПНЖК, %	9,3 ± 0,4	67,2 ± 0,3	28,3 ± 0,3	61,5 ± 0,5
cIV, г	85,3 ± 1,8	160,4 ± 2,3	164,2 ± 1,9	137,0 ± 1,7
ТРМ, %	5,5 ± 0,5	17,5 ± 0,5	4,0 ± 0,5	5,0 ± 0,5

НЖК – насыщенные жирные кислоты, МНЖК – мононенасыщенные жирные кислоты, ПНЖК – полиненасыщенные жирные кислоты, cIV – йодное число, ТРМ – содержание общих полярных компонентов

Выявлено, что наибольшее содержание ПНЖК соответствует ЛМ и ПМ маслам и составляет 67,2% и 61,5% соответственно. Содержание НЖК в маслах лежит в пределах от 10,7% до 16,2%, при этом наименьшее значение характерно для ПМ, а наибольшее – для РЖ. Наибольшим количеством МНЖК характеризуется образец ОМ (54,5%). Для каждого масла рассчитывали йодное число (cIV) как интегральный показатель степени их ненасыщенности. Наибольшее значение cIV наблюдали для образцов РЖ (164,2 г) и ЛМ (160,4 г). Наибольшее количество общих полярных компонентов (ТРМ) содержалось в ЛМ.

Процесс приготовления олеогелей заключался во внесении гелеобразователя (концентрация 6%) в разогретую до 90 °С дисперсионную среду (масло) с последующим выдерживанием полученной смеси при данной температуре в течение 20 мин при перемешивании на магнитной мешалке (300 об/мин). Полученную смесь охлаждали до температуры кристаллизации гелеобразователя для образования структуры. Цвет полученных олеогелей соответствовал цвету используемых масел (рисунок 2).

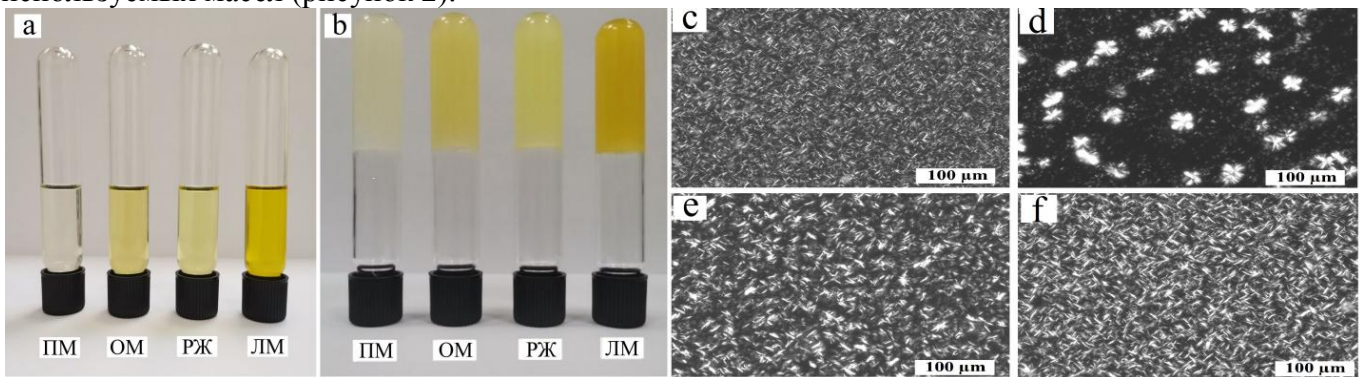


Рисунок 2. Внешний вид используемых масел (а) и олеогелей на их основе (б); микроскопия олеогелей: с – РЖ, d – ЛМ, e – ПМ, f – ОМ, шкала соответствует 100 мкм

При анализе микроструктуры (рисунок 2с, 2d, 2е, 2f) обнаружено, что в олеогелях на основе РЖ, ПМ и ОМ образуется компактная трехмерная сетка за счет кристаллов ПВ. Формирующиеся кристаллы в олеогелях РЖ, ПМ и ОМ представляют собой пластинки (иголки). Кристаллы этих олеогелей имеют идентичный внешний вид, в отличие от кристаллов, образующихся в олеогелях льняного масла. Олеогели ЛМ образуют (несколько видов кристаллов, преимущественно сферолитической формы). При определении фрактальной размерности ( $D$ ) показано, что образцы на основе РЖ и ОМ не имеют достоверных отличий ( $p > 0,05$ ), а образец на основе ЛМ значительно отличается от других олеогелей, что говорит о его неравномерной структуре с



большим количеством пустых полостей, способных приводить к снижению текстурных свойств и маслосвязывающей способности (МСС). Наименьшим показателем средней длины ( $L_c$ ) обладают кристаллы олеогелей РЖ (7,1 мкм), наибольшими - кристаллы олеогеля ЛМ (29,3 мкм).

Высокую МСС продемонстрировали образцы олеогелей РЖ ( $100\% \pm 0,0\%$ ), ПМ ( $100\% \pm 0,0\%$ ) и ОМ ( $88,4\% \pm 2,5\%$ ), что может быть связано с более компактной сетью кристаллов, фиксируемой визуально. Для олеогеля ЛМ данный показатель был ниже 70%.

При определении текстуры наибольшим значением предела текучести ( $YV$ ) характеризовался олеогель РЖ –  $349,0 \text{ Нм}^{-2} \times 10^2$ , наименьшим ЛМ –  $66,8 \text{ Нм}^{-2} \times 10^2$ . Значения модуля упругости ( $E$ ) также различны; самое высокое значение у олеогеля РЖ ( $11,31 \text{ Н/мм}^2$ ), самое низкое - олеогель ЛМ ( $1,33 \text{ Н/мм}^2$ ).

Наибольшей энтальпией плавления ( $\Delta H_m$ ) характеризовался олеогель РЖ со значением 6,43 Дж/г, наименьшей, образец ОМ – 6,21 Дж/г. Наибольшей энтальпией кристаллизации ( $\Delta H_c$ ) характеризовался образец РЖ – 4,76 Дж/г, наименьшей ЛМ – 4,22 Дж/г. Температура начала кристаллизации ( $T_{\text{onset}c}$ ) понижалась в ряду: ОМ < ПМ < ЛМ < РЖ. Температура плавления ( $T_m$ ) имела незначительные отличия в последовательности: ОМ < ПМ < РЖ < ЛМ. На основании полученных результатов проведен корреляционный анализ (рисунок 3).

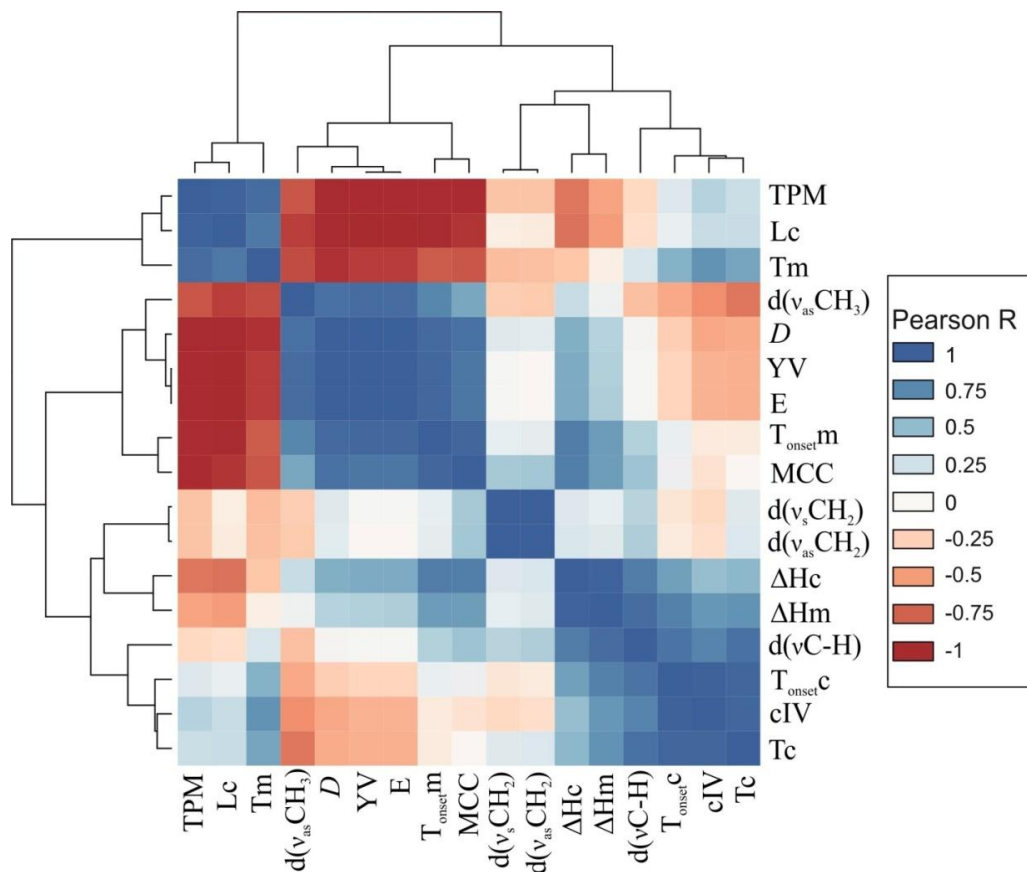


Рисунок 3. Корреляционный анализ основных параметров.  $d(vC-H)$  и  $d(vsCH_2)$  – внутриспектральная разность симметричного растягивающего колебания групп  $CH$  и  $CH_2$  соответственно,  $d(vasCH_2)$  и  $d(vasCH_3)$  - внутриспектральная разность асимметричного растягивающего колебания группы  $CH_2$  и  $CH_3$

Показана взаимосвязь между размером кристаллов олеогеля, содержанием общих полярных компонентов и текстурными характеристиками олеогеля. Выявлено, что для получения наиболее прочных олеогелей на основе ПВ необходимо использовать масла с наименьшим содержанием полярных веществ. Установлено, что ПВ может выступать эффективным гелеобразователем. Полученные сведения могут послужить основой для целенаправленной коррекции свойств пищевых олеогелей для разных типов пищевых продуктов.

В четвертой главе представлена разработка метода фракционирования пчелиного воска (ПВ) с использованием разрешенных растворителей (ТР ТС 029/2012), приведены качественный и количественный состав полученных фракций, изучена их гелеобразующая способность.

Фракционирование ПВ проводили гексаном, смесью гексан-ацетон (9:1) и изопропиловым спиртом с использованием картриджа Biotage SNAP 340 при двух длинах волн: 205 и 280 нм (рисунок 4).

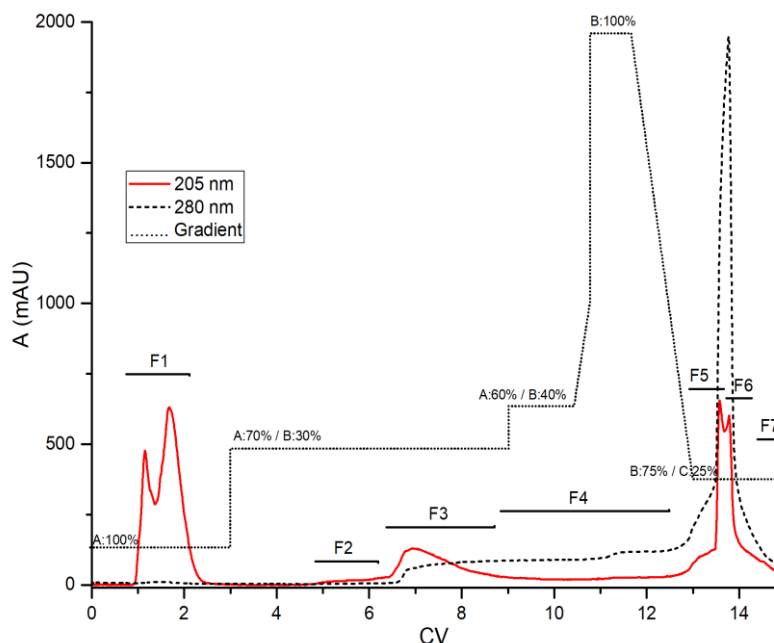


Рисунок 4. Хроматограмма разделения ПВ: красная линия - поглощение при длине волны 205 нм, черная пунктирная линия - поглощение при 280 нм; сплошная черная линия - градиент растворителя; CV – количество объемов колонки; черные полосы F1-F7 - участки выхода фракций

В результате разделения, подтвержденного ИК-Фурье спектроскопией, было получено 7 фракций ПВ различного цвета - от прозрачно-белого (фракция F1) до темно-желтого (фракция F7). Результаты количественной оценки химического состава ПВ и его фракций представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты анализа ПВ и его фракций с помощью ВЭЖХ

Химический состав, %	ПВ	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Углеводороды	13,1	94,8	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Восковые эфиры	62,0	4,5	97,6	98,7	81,5	31,0	7,8	9,4
Свободные жирные кислоты	20,5	0,7	1,6	1,3	13,9	29,8	82,6	81,1
Свободные жирные спирты	4,4	0,0	0,0	0,0	4,6	39,3	9,6	9,5

ПВ – пчелиный воск, F1-F7 – фракции пчелиного воска

Определен профиль летучих веществ исходного пчелиного воска, характеризующийся, в основном, дескрипторами «цветочный», «альдегидный», «розовый», Соединения фракции F1 характеризуются как «восковый», «свежий», «жирный» и «мягкий», фракций F3, F4 и F5 - «резкий» и «землистый».

При анализе морфологии кристаллов определено, что кристаллы ПВ можно характеризовать как пластинчатые (игольчатые). Большинство фракций образуют кристаллы, по форме, близкой к форме кристаллов ПВ, но отличающиеся по размеру. Наибольший размер кристаллов выявлен для фракции моноэфиров F2, наименьший - для фракций с большим

количеством свободных жирных кислот и спиртов (F5-F7). Различия в морфологии кристаллов, очевидно, нераздельно связаны с отличиями в химическом составе исследуемых образцов и могут повлиять на формирование трехмерной сети олеогелей и, как следствие, на их свойства.

Определено, что наименьшей тугоплавкостью обладает фракция углеводородов F1, а наибольшей - фракция моноэфиров F2. При построении псевдофазовых диаграмм состояний бинарных комбинаций фракций выявлено, что при сочетании F1 с другими фракциями образуются эвтектические системы. При бинарных сочетаниях остальных фракций формируются системы, характеризующиеся как твердые расплавы.

При изучении гелеобразующих свойств отдельных фракций ПВ определена морфология кристаллов олеогелей. Показано, что кристаллы, образованные фракциями F1, F2, F3, представляют собой пластинки. Размер и форма фракции F4 аналогичны кристаллам олеогелей, полученным с использованием ПВ; кристаллы олеогеля F5 и F6 с неровными агломератами и шероховатой поверхностью. Отличия в форме и размере кристаллов могут повлиять на текстурные характеристики.

При определении текстурных свойств показано, что путем использования фракций можно формировать олеогели различной прочности. Показано, что фракции F5 и F6, характеризующиеся высоким содержанием свободных жирных спиртов и кислот, формируют олеогели с самыми низкими текстурными свойствами. Несмотря на это, предполагается, что их использование в сочетании с фракциями, содержащими углеводороды или восковые эфиры, позволит формировать наиболее прочные олеогели.

Таким образом, установлено, что разработанная методика позволяет получать фракции, характеризующиеся различным химическим составом и гелеобразующими свойствами.

**В пятой главе** проведена оптимизация методики фракционирования и исследована роль отдельных фракций ПВ и их комбинаций в регулировании свойств олеогелей. Оптимизация позволила получать фракции в количествах, достаточных для решения аналитических и технологических задач. В методике был исключен картридж SNAP Biotage 340, изменены: скорость элюирования, пробоподготовка и градиент.

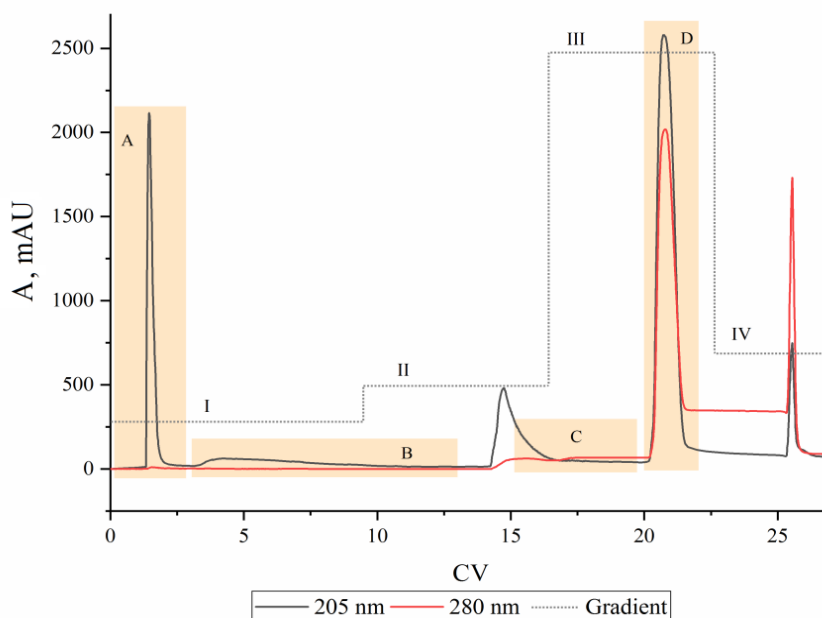


Рисунок 6. Типичная хроматограмма пчелиного воска. Участки: А – углеводороды; В – моноэфиры; С – восковые эфиры/жирные спирты/свободные жирные кислоты; D – жирные спирты/свободные жирные кислоты/восковые эфиры. Градиент: I) 100% Г – 10 CV (объем колонки); II) 80% Г и 20% ГА – 8 CV; III) 100% ГА – 6 CV; IV) 25% ГА и 75% ИПС – 3CV

Было выделено 4 фракции, обозначенные как А, В, С, D. Согласно полученным данным (таблица 3), фракция А состоит в основном из углеводородов (>99%).

Таблица 3. Химический состав ПВ и его фракций, измеренных с помощью ВЭЖХ с детектором светорассеивания

Компонент	Химическая композиция, %				
	ПВ	А	В	С	Д
УВ	13,1	99,3	3,7	0,0	0,0
ВЭ	62,0	0,7	95,1	66,4	10,1
СЖК	20,5	0,0	1,2	4,4	40,1
СЖС	4,4	0,0	0,0	29,2	49,8

УВ – углеводороды; ВЭ – восковые эфиры; СЖК – свободные жирные кислоты; СЖС – свободные жирные спирты; А, В, С, D – фракции пчелиного воска

Фракция В представляет собой в основном сложные восковые эфиры (>95%). Фракция С содержит восковые эфиры и высокое содержание свободных жирных спиртов, а также менее 5% свободных жирных кислот. Восковые эфиры фракции В представлены в основном моноэфирами, а фракций С и D – ди- и триэфирами. С использованием фракций (А, В, С) были приготовлены олеогели на их комбинациях с шагом 20%. Например, образец 10 (6:2:2) содержит 60% фракции А, 20 % фракции В и 20% фракции С. Анализ микроструктуры олеогелей представлен на рисунке 7.

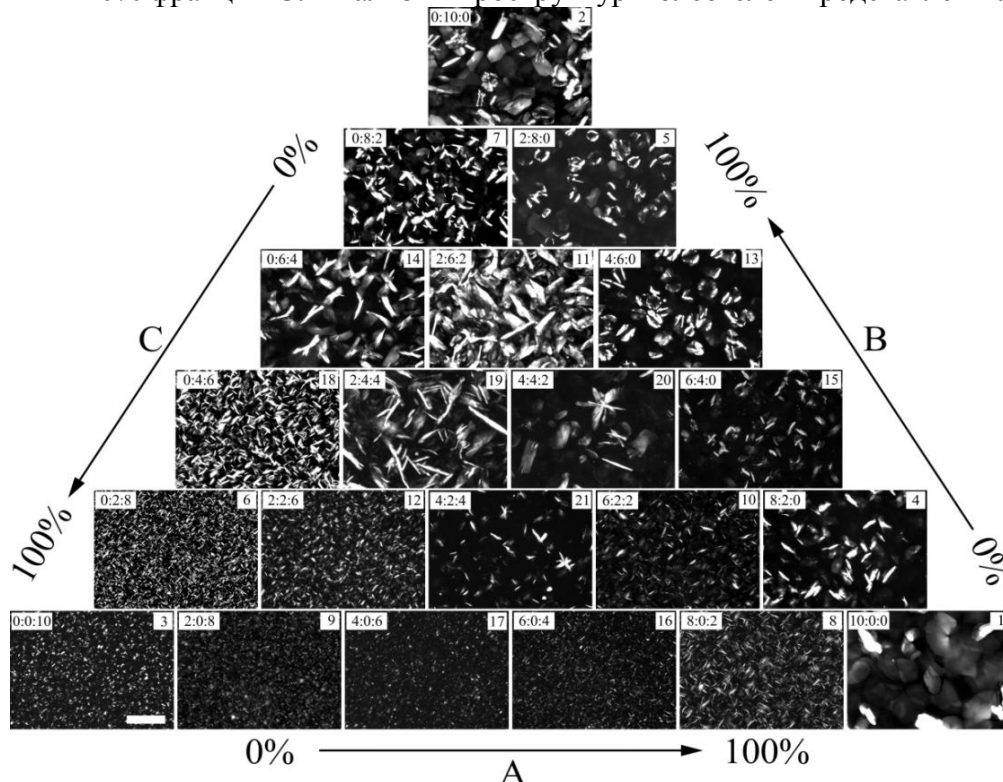


Рисунок 7. Световая поляризационная микроскопия олеогелей с использованием фракций А, В, С и их комбинаций. Объектив Plan - Neofluar 20X. Горизонтальная шкала - 100 мкм. Справа сверху указан номер образца. Слева сверху - массовые доли отдельных фракций в формате А:В:С

В вершинах треугольника представлены олеогели, приготовленные на отдельных фракциях А - образец 1 (10:0:0), В - образец 2 (0:10:0) и С - образец 3 (0:0:10). Длина кристаллов варьировалась от  $7,55 \pm 1,97$  мкм для кристаллов образца 3 до  $69,54 \pm 18,44$  мкм для кристаллов образца 1. Кристаллы в виде крупных многоугольных пластин формировались в олеогелях на фракциях А и В. Кристаллы олеогеля на фракции С (образец 3) характеризовались небольшим размером и аналогичны кристаллам ПВ. Для олеогелей на бинарных и тройных сочетаниях этих фракций размер кристаллов варьировался: от  $5,23 \pm 1,84$  мкм до  $63,93 \pm 22,62$  мкм.

Маслосвязывающая способность (МСС) в образцах варьировалась от 49,2 до 100%. Использование бинарных комбинаций фракций ПВ в олеогелях в целом привело к увеличению МСС по сравнению с исходными фракциями. Исследования влияния тройных комбинаций

фракций А, В и С показали, что их использование позволяет получать олеогели с высокой МСС от 96,3% до 100%.

При термическом анализе установлено, что самые низкие температуры начала кристаллизации характерны для комбинаций с высоким содержанием фракции А. Наименьшей температурой плавления характеризовался олеогель на фракции А (38,17 °С, образец 1), наиболее высокой – на фракции В (55,47 °С, образец 2). Температура плавления олеогеля на основе фракции С составляет 50,31 °С (образец 3).

Твердость исследуемых олеогелей колебалась от 0,18 до 3,98 Н, что характеризует существенные различия в гелеобразующих свойствах. Олеогели, структурированные отдельными фракциями А, В или С обладали наименьшей твердостью. Обнаружено, что большинство тройных комбинаций фракций имели лучшие гелеобразующие свойства по сравнению с исходными фракциями А, В и С.

Далее были выделены две группы параметров (со значениями выше или ниже, чем у олеогелей на пчелином воске) и исследованы с помощью анализа множественных соответствий (рис 8).

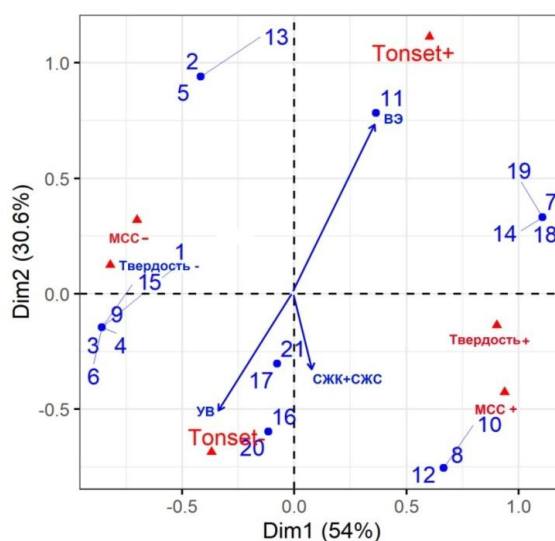


Рисунок 8. График анализа множественных соответствий ("+" и "-" обозначают области, где значения  $T_{onset}$ , твердости и МСС выше или ниже, чем у олеогелей на ПВ соответственно)

Сверху представлены образцы олеогелей с более высокой  $T_{onset}$  кристаллизации, чем у олеогелей ПВ, снизу – с более низкой.  $T_{onset}$  кристаллизации положительно коррелирует с концентрацией восковых эфиров (ВЭ) и отрицательно - с углеводородами (УВ). Концентрация свободных жирных кислот и свободных жирных спиртов (СЖК + СЖС) положительно коррелирует с показателями твердости и МСС. Все образцы олеогелей, полученные с использованием отдельных фракций ПВ, попали в группы с пониженной твердостью и МСС, в связи с чем их индивидуальное использование для структурирования подсолнечного масла нецелесообразно.

В результате исследования влияния отдельных фракций ПВ и их комбинаций на процесс гелеобразования было показано, что соотношение между фракциями влияет на свойства олеогеля преимущественно нелинейным образом. Исключением является  $T_{onset}$  кристаллизации, которая находится в тесной положительной линейной корреляции с содержанием ВЭ и в отрицательной корреляции с содержанием УВ. Эти результаты могут быть использованы для направленной коррекции состава восковых гелеобразователей с целью регулирования свойств олеогеля. Предполагается, что коррекция может осуществляться в нескольких направлениях: а) путем фракционирования пчелиного воска и последующего добавления фракций к основному гелеобразователю; б) путем фракционирования пчелиного воска и последующего комбинирования фракций между собой; в) путем объединения отдельных типов восков с различными химическими составами.

В шестой главе изучено влияние ПВ и комбинаций его отдельных фракций на окислительную стабильность пищевых олеогелей на основе подсолнечного масла. Для анализа были приготовлены олеогели на ПВ, а также комбинациях фракций А+В; А+В+С; А+В+D, взятых в равных долях, с общей концентрацией гелеобразователя 6%.

Анализ жирнокислотного состав (ЖКС) используемого масла и олеогелей выявил отсутствие достоверных отличий ЖКС среди олеогелей. Результаты определения гигиенических показателей: перекисного числа (ПЧ), анизидинового числа (АЧ), конъюгированных диенов ( $E_{232}$ ) и общего окисления представлены на рисунке 9.

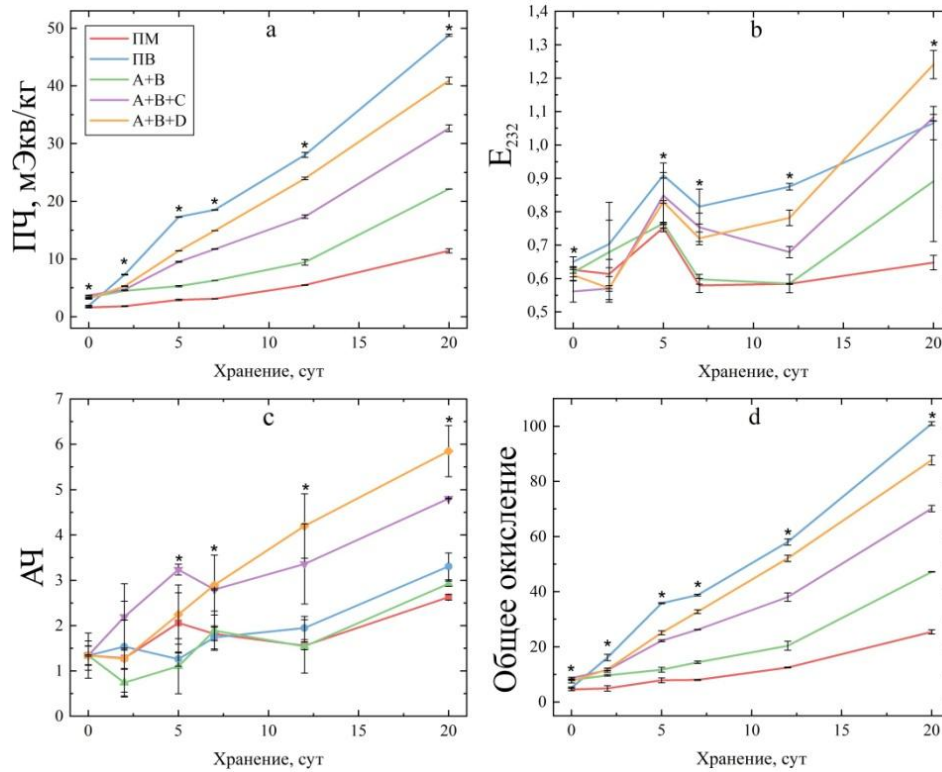


Рисунок 9. Изменение показателей ПЧ (а),  $E_{232}$  (b), АЧ (с) и общего окисления (d) при окислении подсолнечного масла (ПМ) и олеогелей на ПВ и его фракциях при хранении; звездочкой обозначены достоверные отличия ( $p < 0,05$ ) между образцами на контрольной точке

Все образцы после приготовления имели уровень ПЧ в образцах от  $1,59 \pm 0,07$  мЭкв/кг до  $3,68 \pm 0,04$  мЭкв/кг, что говорит о низкой степени развития окисления в них. Содержание перекисных соединений во всех образцах, включая подсолнечное масло, к концу исследования превышало 10 мЭкв/кг. Полученные данные показывают, что развитие окислительных процессов в олеогелях, структурированных комбинациями фракций ПВ, происходит медленнее, по сравнению с олеогелями на исходном воске. Однако, по сравнению с неструктурированным подсолнечным маслом, олеогели проявили ниже устойчивость к окислению.

Обнаружено, что в процессе окисления в масле и олеогелях образуются уникальные наборы вторичных продуктов окисления, представленных альдегидами, кетонами и в меньшей степени спиртами и терпенами.

Для исключения влияния структуры олеогеля на устойчивость к окислению и непосредственной оценки роли гелеобразователя в формировании вторичных продуктов окисления проводили исследования окислительной стабильности образцов при температуре выше точек плавления гелеобразователей (в реакторе Oxitest). Установлено, что образцы на основе фракций имели больший период индукции по сравнению с образцом на основе воска, что говорит о более высокой устойчивости к окислению.

Параллельно, при хранении образцов были определены текстурные свойства олеогелей. Наиболее высокую твердость проявил олеогель на комбинации А+В+С, что может быть связано с увеличенным содержанием в нем восковых эфиров. Проведенный корреляционный анализ показал

тесную корреляцию ( $r^2 = 0,9511$ ) скорости окисления с начальным значением модуля упругости. Выявлена обратно пропорциональная зависимость: при повышении модуля упругости скорость накопления продуктов окисления снижается. По сравнению с неструктурированным маслом, все олеогели проявили ниже устойчивость к окислению. Показано, что в данных системах при температуре выше точки плавления олеогелей некоторые гелеобразователи (в частности, СЖК) способны снижать окислительную стабильность олеогеля независимо от его структуры. В связи с этим, можно говорить о влиянии одновременно нескольких факторов на развитие окислительных процессов в олеогелях. Показано, что использование фракций ПВ приводит к получению жиросодержащих продуктов с более высокой устойчивостью к окислению по сравнению с нативным ПВ.

**В седьмой главе** изучено влияние витаминов  $D_3$  и  $K_2$  на свойства олеогелей и определена сохранность этих биологически активных веществ.

Для этого были выработаны олеогели, содержащие 1 мг/г витамина  $D_3$  и  $K_2$ . В качестве гелеобразователей были использованы: ПВ и комбинация фракций (КФ), представляющая собой сочетание углеводов, ди- и триэфиров, а также СЖК и СЖС, подобранная для формирования олеогелей со слабыми текстурными свойствами.

При изучении влияния жирорастворимых витаминов  $D_3$  и  $K_2$  на гелеобразование определено, что все образцы с добавлением данных витаминов характеризуются гелеобразным, нетекучим состоянием. Согласно визуальной оценке, добавление витаминов не приводит к изменению гелеобразного состояния. Среди олеогелей отчетливо видны цветовые отличия: олеогели, структурированные ПВ, имеют прозрачно-белый цвет, олеогели, с комбинацией фракций (КФ) - желтоватый оттенок. При внесении витамина  $D_3$  в состав олеогеля, структурированного ПВ и КФ, достоверного изменения размеров кристаллов не происходит. Определено, что внесение витамина  $K_2$  не влияет на форму и размер кристаллов, формируемых в олеогелях, структурированных ПВ. Внесение витамина  $K_2$  в состав олеогеля, структурированного КФ, сопровождается увеличением размера кристаллов.

При определении МСС (рисунок 10), было показано, что введение витаминов  $D_3$  и  $K_2$  в состав олеогелей, структурированных ПВ, не влияет на данный показатель.

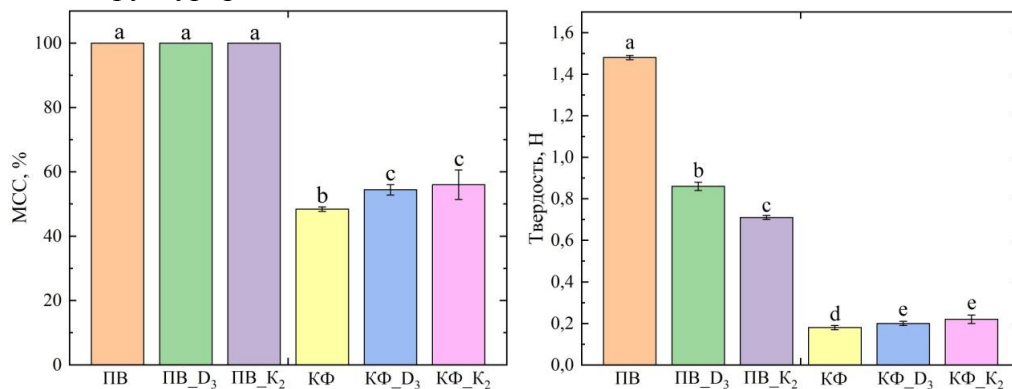


Рисунок 10. Маслосвязывающая способность (слева) и твердость (справа) олеогелей с добавлением витамина  $D_3$  и  $K_2$ . Одинаковые буквы свидетельствуют об отсутствии достоверных отличий ( $p < 0,05$ )

Повышение МСС при введении исследуемых витаминов отмечено в олеогелях КФ.

При определении твердости олеогелей (рисунок 10), включающих витамины, показано, что в образцах олеогелей, структурированных ПВ, твердость снижается с 1,48 Н (образец без витаминов) до 0,85 Н при добавлении витамина  $D_3$ , и до 0,69 Н в присутствии витамина  $K_2$ . Олеогели с КФ демонстрируют незначительное увеличение твердости при внесении витаминов  $D_3$  и  $K_2$ . В экспериментах по определению модуля упругости установлено влияние данных витаминов на олеогели с ПВ: увеличение значения в присутствии витамина  $D_3$ , снижение значения в присутствии витамина  $K_2$ . Положительный эффект внесения витаминов на изменение модуля упругости обнаружен в олеогелях КФ.

Следующий этап исследования заключался в изучении сохранности витаминов D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>. Воздействующими факторами являлись нагрев и ультрафиолет (ультрафиолетовая лампа 15 Вт). В качестве гелеобразователя применяли ПВ. Выявлено, что приготовление олеогелей в емкости из светлого стекла приводит к практически полному разрушению витамина K<sub>2</sub> (сохранность 2,3%) и значительному разрушению витамина D<sub>3</sub> (сохранность 63,2%). При этом, при использовании емкости из темного стекла обеспечивается сохранность витаминов D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub> на уровне ~ 88-89 %.

Результаты исследования сохранности витаминов D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub> в неструктурированном подсолнечном масле и в олеогеле с идентичным ЖКС, структурированном ПВ, под воздействием ультрафиолета (УФ) в течение 30 и 90 минут (в емкости из темного стекла) представлены в таблице 4.

Таблица 4. Сохранность витаминов D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub> при хранении в составе олеогеля и неструктурированного подсолнечного масла

Образец, продолжительность воздействия УФ	Сохранность витамина D <sub>3</sub> , %	Сохранность витамина K <sub>2</sub> , %
Масло, 0 мин	100 <sup>a</sup>	100 <sup>a</sup>
Масло, 30 мин	78,1 <sup>b</sup>	40,7 <sup>b</sup>
Масло, 90 мин	61,4 <sup>c</sup>	21,2 <sup>d</sup>
Олеогель, 0 мин	100 <sup>a</sup>	100 <sup>a</sup>
Олеогель, 30 мин	98,2 <sup>a</sup>	43,2 <sup>b</sup>
Олеогель, 90 мин	84,5 <sup>t</sup>	27,3 <sup>c</sup>

Одинаковыми буквами обозначены образцы, не имеющие достоверных различий (p<0,05)

Высокая концентрация витаминов D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub> на начальной точке обеспечила допустимое их остаточное содержание для инструментального измерения на протяжении всего эксперимента. Содержание витаминов в исходной точке (0 минут) было принято за 100%. Установлено, что в течение 90 минут воздействия УФ олеогель показывал сохранность витамина D<sub>3</sub> на 20% выше относительно подсолнечного масла. При использовании олеогеля также показана более высокая сохранность витамина K<sub>2</sub>. Установлено, что воздействие УФ в меньшей степени влияло на витамин D<sub>3</sub>, при этом существенно разрушало витамин K<sub>2</sub>. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности использования олеогелей в качестве носителя витаминов D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>. Дальнейший поиск способов повышения сохранности витаминов D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub> в представленных липидных системах будет способствовать более эффективной профилактике дефицита данных витаминов.

**В восьмой главе** был разработан и исследован жировой продукт в виде растительно-жирового спреда с использованием в качестве альтернативы твердого жира – олеогеля, структурированного ПВ или его компонентами.

Были приготовлены и проанализированы 2 олеогеля: на исходном ПВ и на композиции ПВ и углеводов в соотношении 9:1, именуемой как образец на восковых компонентах (ВК). Образцом сравнения являлся традиционный твердый жир – заменитель молочного жира (ЗМЖ) «Эколакт 1403-33». При определении ЖКС было показано, что олеогели характеризуются меньшим количеством НЖК и МНЖК по сравнению с ЗМЖ, но повышенным содержанием ПНЖК. Содержание транс-изомерных жирных кислот находилось в допустимом диапазоне (<2%), согласно ГОСТ 31648-2022. Достоверных отличий между составом жирных кислот среди олеогелей не обнаружено, поэтому для дальнейших расчетов было использовано среднее значение для двух олеогелей.

Определено, что твердость ЗМЖ составляет 5,31 Н; данный показатель был 0,14 Н для олеогеля ПВ и 0,37 Н для олеогеля ВК. Модуль упругости ЗМЖ составляет 82,94 Н/мм<sup>2</sup>, для олеогеля с ПВ 2,58 Н/мм<sup>2</sup>, для олеогеля с ВК 7,18 Н/мм<sup>2</sup>. Прием, связанный с повышением доли углеводов в составе гелеобразователя привел к увеличению текстурных показателей олеогеля на ВК более чем в 2 раза, по сравнению с олеогелем ПВ.



С использованием олеогелей были приготовлены растительно-жировые спреды (содержание жировой фазы 82,5%). Спред с ЗМЖ представлял собой базовую рецептуру. В качестве контрольных образцов были выработаны спреды на олеогеле (3% ПВ) с заменой от 10% до 50% ЗМЖ (обозначение К10-К50 с увеличением доли олеогеля соответственно). Опытными образцами являлись спреды, в составе которых использовали от 10% до 50% олеогеля ВК (10% фракция углеводов: 90% исходный пчелиный воск, при общей концентрации гелеобразователя 3%) с целью регулирования свойств конечного продукта. Учитывая, что жирность спредов составляет 82,5%, рекомендованная порция, соответствующая 100 ккал, будет содержать от 35 мг до 172 мг компонентов ПВ в зависимости от доли олеогеля. В соответствии с нормативами JECFA (Объединённый экспертный комитет FAO/WHO по пищевым добавкам), суточное потребление ПВ (Е901) в количестве менее 650 мг не оказывает негативного воздействия на организм человека. Основные группы жирных кислот, присутствующие в составе спредов, представлены в таблице 5.

Таблица 5. Содержание различных групп жирных кислот в спредах

Тип жирной кислоты	Образец					
	Базовый	К10/О10	К20/О20	К30/О30	К40/О40	К50/О50
НЖК, %	35,3	32,8	30,3	27,8	25,3	22,8
Разница от базового, %	-	-7,1	-14,2	-21,3	-28,4	-35,5
ПНЖК, %	19,1	22,7	26,2	29,7	33,2	36,8
Разница от базового, %	-	18,4	36,9	55,3	73,7	92,2
МНЖК, %	28,0	27,0	25,9	24,9	23,9	22,9
Разница от базового, %	-	-3,7	-7,4	-11,1	-14,8	-18,4
ПНЖК / НЖК	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,6
МНЖК / ПНЖК	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0

Установлено, что с увеличением доли олеогеля содержание НЖК снижается на 7,1% - 35,5%, при этом содержание ПНЖК увеличивается на 18,4% - 92,2%. Таким образом, жирнокислотный состав конечного продукта можно регулировать путем применения олеогелей.

При проведении визуальной оценки спредов определено, что их внешний вид практически не отличается, независимо от используемой жировой основы. Спреды имели однородную поверхность без отслоений. При определении цвета спредов установлено, что все образцы характеризуются схожими значениями измеряемых показателей.

Твердость спредов варьировалась от 33,71 Н до 8,32 Н. Наиболее приближенными к образцу с базовой рецептурой являлись спреды, содержащие не более 30% олеогеля.

Обнаружено, что добавление углеводов к пчелиному воску позволило снизить температуру плавления спредов. Установлено, что при увеличении доли олеогелей происходит снижение энтальпии плавления спредов (рисунок 11).

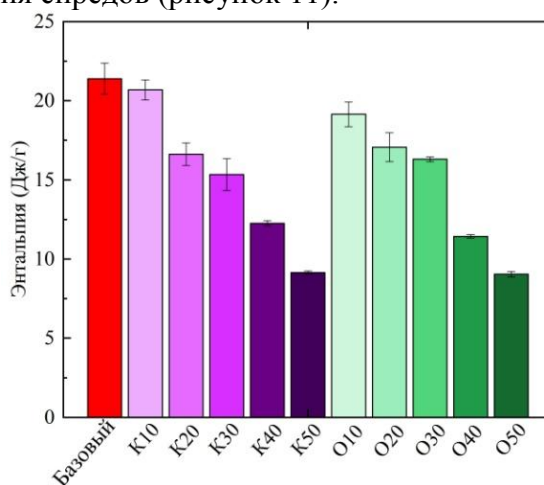


Рисунок 11. Энтальпия плавления спредов

Отмечено, что значения энтальпии имеют тесную положительную корреляцию с показателем твердости ( $r^2=0,83$ ). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности изменения температур плавления и энтальпии спредов в зависимости от используемой жировой фазы, в частности, от применяемых гелеобразователей.

На заключительном этапе был проведен органолептический анализ разработанных образцов спредов для выявления характеристик, влияющих на их восприятие (рисунок 12).

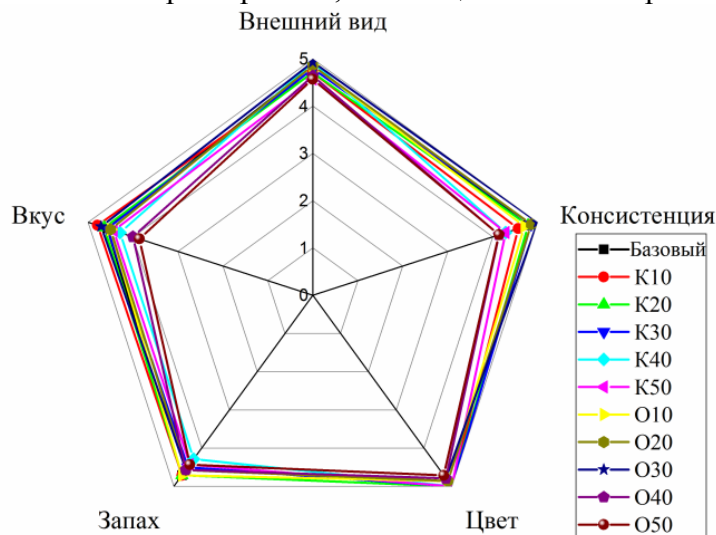


Рисунок 12. Лепестковая диаграмма органолептической оценки спредов

Самыми высокими значениями показателя «Внешний вид» характеризовались образцы Базовый, O30 и K40. При увеличении доли олеогеля до 40 и 50% как в контрольных образцах, так и в опытных отмечено снижение показателя «Консистенция» продукта. Экспертной группой отмечено, что образцы (K40, K50, O40 и O50) были мягче остальных. В образце с базовой рецептурой и образцах K10 - K50 отмечены наиболее высокие значения показателя «Цвет». Наибольшими значениями показателя «Вкус» характеризовались образцы K10 и O30. Некоторыми экспертами отмечено, что в образцах с содержанием олеогеля 40 % и более (K40, K50 и O40, O50) присутствовало восковое послевкусие. При оценке параметра «Запах» в образцах с использованием в составе до 30% олеогеля достоверных отличий от базового образца обнаружено не было, что говорит об отсутствии негативного влияния в них ароматических соединений из восковых компонентов.

В результате проведенных работ выявлено, что для получения спредов с представленной рецептурой рекомендуется использовать 30% олеогеля в составе жировой основы. Установлено, что применение композиции ПВ с фракцией углеводов обеспечивает возможность регулирования температур плавления и органолептических характеристик спредов.

В рамках диссертационного исследования в августе 2023 года в производственных условиях ООО «ЭФКО Пищевые Ингредиенты» была произведена промышленная выработка опытной партии (15 кг) растительно-жирового спреда с использованием нового жирового компонента – олеогеля. Выработанная продукция по санитарно-химическим и гигиеническим показателям соответствует действующим нормативным документам.

Социальная значимость и экономическая эффективность диссертационной работы, посвященной созданию олеогелей и их применению в качестве альтернативы твердым жирам, связана с приоритетным направлением Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации в области технологий здоровьесбережения путем снижения уровня социально-значимых заболеваний, таких, как сердечно-сосудистые, за счет сокращения в пищевом рационе критически значимых источников насыщенных и транс-изомерных кислот, что как следствие, будет способствовать сокращению бюджетных ассигнований на здравоохранение. Использование олеогелей будет способствовать технологическому суверенитету предприятий в сырьевом сегменте.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате систематизации имеющихся научных данных показаны перспективы разработки пищевых олеогелей, структурированных различными восками, для применения в качестве альтернативы твердым жирам в составе пищевых продуктов с целью направленного снижения содержания насыщенных и транс-изомерных жирных кислот.

2. Показана возможность получения олеогелей с использованием пчелиного воска в качестве гелеобразователя жидких пищевых масел с различным жирнокислотным составом. Установлено влияние дисперсионной среды на функционально-технологические свойства образуемых олеогелей.

3. Разработана методика фракционирования пчелиного воска с помощью препаративной флеш-хроматографии с использованием гексана и ацетона в качестве элюентов. Получены отдельные фракции пчелиного воска (углеводороды, восковые эфиры, свободные жирные кислоты и спирты) и оценены их гелеобразующие свойства в подсолнечном масле.

4. Выявлены взаимосвязи между фракционным составом пчелиного воска и его гелеобразующими свойствами. Определено, что высокое содержание свободных жирных кислот и спиртов оказывает отрицательное влияние на технологические свойства олеогелей. Выявлена возможность регулирования температур фазовых переходов олеогелей путем изменения содержания углеводов и восковых эфиров.

5. Показано, что использование комбинаций отдельных фракций пчелиного воска позволяет получать олеогели с улучшенными технологическими характеристиками и повышенной окислительной стабильностью относительно олеогелей на исходном пчелином воске.

6. Установлено, что витамины D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub> способны оказывать различное влияние на физические свойства олеогелей в зависимости от используемого гелеобразователя. Определено, что сохранность витамина D<sub>3</sub> в составе олеогелей выше более чем на 20% по сравнению с его сохранностью в неструктурированном подсолнечном масле. Для олеогеля характерна большая сохранность витамина K<sub>2</sub> по сравнению с неструктурированным маслом.

7. Разработан жировой продукт в виде растительно-жирового спреда с частичной заменой твердого жира на олеогель, структурированный восковыми компонентами. Установлено, что рекомендованное содержание олеогеля, включающего 3% гелеобразователя, в качестве заменителя жира твердой консистенции составляет 30%, что позволяет заменить в готовом продукте часть твердых жиров и тем самым снизить содержание насыщенных жирных кислот на 21%, повысить содержание полиненасыщенных жирных кислот на 55%.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*в журналах, рекомендованных ВАК РФ*

1. Кочеткова А.А. Пищевые олеогели: свойства и перспективы использования / Кочеткова А.А., Саркисян В.А., Коденцова В.М., Фролова Ю.В., **Соболев Р.В.** // Пищевая промышленность. – 2019. – №. 8. – С. 30-35. (К1).

2. Фролова Ю. В. Олеогели как перспективные пищевые ингредиенты липидной природы / Фролова Ю.В., Кочеткова А.А., **Соболев Р.В.**, Воробьева В.М., Коденцова В.М. // Вопросы питания. – 2021. – Т. 90. – №. 4 (536). – С. 64-73. (К1, Q4).

3. Фролова Ю. В. Исследование печени с модифицированным жировым компонентом / Фролова Ю. В., **Соболев Р. В.**, Кочеткова А. А. // Пищевая промышленность. – 2021. – №. 4. С 8-11. (К1).

4. Фролова Ю. В. Формирование органолептического профиля сахарного печенья с модифицированным жировым компонентом / Фролова Ю.В., **Соболев Р.В.**, Саркисян В.А., Кочеткова А.А. // Вопросы питания. – 2022. – Т. 91. – №. 2 (540). – С. 93-98. (К1, Q4).

5. Саркисян В. А. Прогнозирование температур плавления восковых гелеобразователей в зависимости от их компонентного состава / Саркисян В.А., Фролова Ю.В., **Соболев Р.В.**, Кочеткова А.А. // Вопросы питания. – 2022. – Т. 91. – №. 2 (540). – С. 99-104. (К1, Q4).

*в журналах, входящих в базу данных Scopus / Web of Science*

6. Sarkisyan V. Beeswax fractions used as potential oil gelling agents / Sarkisyan V., **Sobolev R.**, Frolova Y., Malinkin A., Makarenko M., Kochetkova A. // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2021. – Vol. 98. – №. 3. – P. 281-296. (Q2).
7. Frolova Y. V. Approaches to study the oxidative stability of oleogels / Frolova Y. V., **Sobolev R.V.**, Sarkisyan V.A., Kochetkova A.A. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2021. – Vol. 677. – №. 3. – Art. number 032045.
8. Frolova Y.V. Comparative analysis of the properties of cookies containing oleogel based on beeswax and its fractions / Frolova Y.V., **Sobolev R. V.**, Kochetkova A. A. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2021. – Vol. 941. – №. 1. – Art. number 012033.
9. Frolova Y. Influence of oil combinations on the structural properties of oleogels / Frolova Y., **Sobolev R.**, Kochetkova A. // E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2021. – Vol. 285. – Art. number 05009.
10. Frolova Y. The Influence of Edible Oils' Composition on the Properties of Beeswax-Based Oleogels / Frolova Y., Sarkisyan, V., **Sobolev, R.**, Makarenko, M., Semin, M., & Kochetkova, A. // Gels. – 2022. – Vol. 8. №. 1. – P. 48. (Q1).
11. Sarkisyan V. A Study of the Quantitative Relationship between Yield Strength and Crystal Size Distribution of Beeswax Oleogels / Sarkisyan V., **Sobolev, R.**, Frolova, Y., Vorobiova, I., & Kochetkova, A. A // Gels. – 2022. – Vol. 8. – №. 1. – Art. number 39. (Q1).
12. **Sobolev R.** Effect of beeswax and combinations of its fractions on the oxidative stability of oleogels / Sobolev R., Frolova Y., Sarkisyan V., Makarenko M., Kochetkova A. // Food Bioscience. – 2022. Vol. 48. – Art. number 101744. (Q1).
13. Frolova Y. Ultrasonic Treatment of Food Colloidal Systems Containing Oleogels: A Review / Frolova, Y., Sarkisyan, V., **Sobolev, R.**, & Kochetkova, A. // Gels. – 2022. – Vol. 8. – №. 12. – Art. number 801. (Q1).
14. Sarkisyan V. On the Role of Beeswax Components in the Regulation of Sunflower Oil Oleogel Properties / Sarkisyan, V., Frolova, Y., **Sobolev, R.**, & Kochetkova, A. // Food Biophysics. – 2022 – Vol. 18. – № 2 – P. 1-11. (Q1).
15. **Sobolev R.** Waxy Oleogels for Partial Substitution of Solid Fat in Margarines / Sobolev, R., Frolova Y., Sarkisyan V., Kochetkova A. // Gels. – 2023. – Vol. 9. – №. 9. – Art. number 683. (Q1).

*в материалах научных конференций*

16. **Соболев Р. В.** Пчелиный воск как структурообразователь пищевых олеогелей / Соболев Р. В., Фролова Ю. В., Саркисян В. А. // В сборнике: Основы здорового питания и пути профилактики алиментарно-зависимых заболеваний. Сборник материалов II школы молодых ученых. – 2019. – С. 103-105.
17. **Соболев Р. В.** Перспективы использования биотехнологических приемов для повышения потенциала пчелиного воска в качестве структурообразователя олеогелей / Соболев Р. В., Саркисян В. А., Фролова Ю. В. // Биотехнология: состояние и перспективы развития. – 2020. – С. 294-295.
18. Фролова Ю. В. Практика применения олеогелей в технологии колбасных изделий / Фролова Ю. В., **Соболев Р. В.**, Саркисян В. А. // Мясные технологии. – 2020. – №. 8. – С. 44-47.
19. Фролова Ю.В. Влияние технологического процесса получения олеогелей на окислительные показатели масложировой продукции / Фролова Ю.В., **Соболев Р.В.**, Саркисян В.А // Инновационные технологии обработки и хранения сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов. – 2020. – С. 387-394.
20. Фролова Ю.В. Олеогели как перспективное сырье для кондитерских и хлебобулочных изделий / Фролова Ю.В., **Соболев Р.В.** // Пищевые технологии будущего: инновационные идеи, научный поиск, креативные решения. – 2020. – С. 74-78.
21. Саркисян В. А. Риски использования олеогелей на основе моноглицеридов жирных кислот в технологии пищевых продуктов / Саркисян В. А., Фролова Ю. В., **Соболев Р. В.** // Церевитиновские чтения. – 2020. – С. 86-87.

22. **Sobolev R.** Fractionation of beeswax for edible oleogel applications / Sobolev, R., Frolova, Y., Sarkisyan, V., Kochetkova A. // *Journal of the American Oil Chemists Society*. 2021. – Vol. 98. – P. 79-79. (Q2)
23. Фролова Ю.В. Перспективы использования олеогелей для оптимизации витаминного статуса организма. / Фролова Ю.В., **Соболев Р.В.** // В сборнике: *Пищевые технологии будущего: инновационные идеи, научный поиск, креативные решения*. – 2021. – С. 240-243.
24. **Sobolev R.** Study of the oxidative stability of oleogels structured with beeswax fractions / Sobolev, R., Frolova, Y., Sarkisyan, V., & Kochetkova, A. // *Journal of the American Oil Chemists Society*. – 2022. – Vol. 99. – P. 124-125. (Q2).
25. Фролова Ю. В. Пищевые ингредиенты липидной природы с витаминами D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>, структурированные моноэфирами пчелиного воска / Фролова Ю. В., **Соболев Р.В.**, Кочеткова А. А. // *Новейшие достижения в области медицины, здравоохранения и здоровьесберегающих технологий*. – 2022. – С. 456-458.
26. Sarkisyan V. Study of microstructure entropy to optimize wax-based oleogel production technology / Sarkisyan, V., Kochetkova, A., **Sobolev, R.**, & Frolova, Y. // *Journal of the American Oil Chemists Society*. – 2022. – Vol. 99. – P. 62-63. (Q2).
27. Фролова Ю.В. Потенциал пищевых олеогелей, структурированных углеводородами пчелиного воска / Фролова Ю.В., Саркисян В.А., **Соболев Р.В.** // *Сборник материалов V Школы молодых ученых "Основы здорового питания и пути профилактики алиментарно-зависимых заболеваний"*. – 2022. – С. 102-104.
28. Фролова Ю.В. Прикладные аспекты обогащения олеогелей витаминами D<sub>3</sub> и K<sub>2</sub> / Фролова Ю.В., **Соболев Р.В.**, Саркисян В.А. // *Сборник научных трудов XV Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов "Актуальные вопросы и современные решения в области пищевых систем"*. – 2022. – С. 341-346.
29. **Соболев Р. В.** Изучение свойств олеогелей на основе подсолнечного масла и рыбьего жира / Соболев Р.В., Фролова Ю.В., Саркисян В.А., Кочеткова А.А. // *Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Церевитиновские чтения»*. – 2022. – С. 53-56.
30. **Соболев Р. В.** Изучение возможности использования олеогеля в составе растительно-жировых спредов / Соболев Р. В., Фролова Ю. В., Саркисян В. А. // *«Церевитиновские чтения»*. – 2023. – С. 236-239.

### SUMMURY

The aim of this work was the development of food oleogels structured with low-molecular-weight compounds obtained by fractionation of beeswax and a comprehensive study of their properties to realize the technology of fatty products. It was found that beeswax can act as a gelator for liquid edible oils. The developed method of beeswax fractionation was used to obtain individual fractions (hydrocarbons, wax esters, free fatty acids, and alcohols) and to evaluate their gelling properties in sunflower oil. Correlations between the fractional composition of beeswax and its gelling properties were revealed. It is shown that the use of combinations of beeswax fractions allows obtaining oleogels with improved technological properties and increased oxidative stability compared to oleogels based on initial beeswax. The influence of vitamins D<sub>3</sub> and K<sub>2</sub> on the physical properties of oleogels was determined. Developed a fat product in the type of vegetable-fat spread with partial replacement of solid fat by wax-based oleogel.

### *Список сокращений:*

ПВ – пчелиный воск, ВК – восковые компоненты, КФ – комбинация фракций, ЗМЖ – заменитель молочного жира, ПНЖК – полиненасыщенные жирные кислоты, НЖК – насыщенные жирные кислоты, МНЖК – мононенасыщенные жирные кислоты, ТУ – технические условия, ТИ – технологическая инструкция, МСС – маслосвязывающая способность, ТРМ – содержание общих полярных компонентов, ТСХ – тонкослойная хроматография, УВ – углеводороды; ВЭ – восковые эфиры; СЖК – свободные жирные кислоты; УФ – ультрафиолет; СЖС – свободные жирные спирты, ПЧ – перекисное число, АЧ – анизидиновое число, ОМ – оливковое масло, ПМ – подсолнечное масло, ЛМ – льняное масло, РЖ – рыбий жир, ЖКС – жирнокислотный состав.