

Шифр «Ляна оля»

**ЛЮМІНЕСЦЕНТНА ДІАГНОСТИКА ЯКОСТІ ЛЯНОЇ ОЛІЇ РІЗНОЇ
ПРЕДІСТОРИЇ**

АНОТАЦІЯ

Тема запропонованої конкурсної роботи актуальна, оскільки сучасні дослідження довели здатність лляної олії оберігати організм від онкологічних захворювань та очищати його від токсичних речовин. Поліненасичені кислоти активно включаються в жировий обмін людського організму, балансують його.

Мета роботи: встановлення наявності продуктів окислення складових лляної олії з використанням методів оптичної спектроскопії.

Методика експерименту. Дослідження проводили на установці, призначеній для визначення спектрально-люмінесцентних характеристик лляної олії. Необхідна ділянка збуджуючого світла виділялась із випромінюваного континууму дейтерієвої лампи з допомогою монохроматора МДР-12.

У роботі досліджено спектрально-люмінесцентні властивості лляних олій різної передісторії. Зареєстровано високу інформативність флуорофорів олії (токоферолів, поліненасичених жирних кислот, вітамінів, пігментів) про їх нативний стан в залежності від дії різних деструктивних факторів (тривалий термін зберігання олії (три роки), опромінення сонячним світлом на протязі 50 годин та контакт з температурами в діапазоні ($60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$)).

Робота складається зі вступу, опису експериментальної установки, результатів експерименту, висновків і використаної літератури. Робота складається з 19 сторінок текстової частини, містить 9 рисунків, 20 посилань на наукові джерела.

Ключові слова: лляна олія, спектрально-люмінесцентний аналіз, спектр збудження фотолюмінесценції, фотолюмінесценція.

Зміст

Вступ.....	3
1. Методика дослідження.....	3
2. Опис експериментальної установки.....	4
3. Практичні результати дослідження.	5
Висновки.....	19
Список використаної літератури.....	20

Вступ

Рослинні олії займають особливе місце в харчуванні людини, оскільки містять висококалорійні жири, фосфоліпіди, каротиноїди, природні антиоксиданти та інші фізіологічно активні речовини [1]. Кількісний та якісний склад рослинних олій є різний. Серед всіх рослинних олій особливе місце займає лляна олія. Окрім згаданої харчової цінності, вона характеризується лікувальними властивостями, які ґрунтуються на оптимальному співвідношенні поліненасичених жирних кислот, а саме: ліноленової (ω -3), лінолевої (ω -6) та мононенасиченої олеїнової (ω -9) [2, 3]. Ці кислоти визначають еластичні властивості клітинних мембран, що в свою чергу визначає функціональність та живучість клітини. Поліненасичені кислоти активно включаються в жировий обмін людського організму, балансують його. Новітні дослідження довели здатність лляної олії оберігати організм від онкологічних захворювань та очищати його від токсичних речовин і паразитів [4].

Однак поліненасичені жирні кислоти дуже нестійкі і легко руйнуються від впливу навколишнього повітря [5], окислюються під дією сонячного світла [6], високих температур [6 - 9] та за умови контакту з металами змінної валентності (заліза, міді) [10].

Мета роботи: встановлення наявності продуктів окислення складових лляної олії з використанням методів оптичної спектроскопії.

1. Методика дослідження

Вибрана методика дослідження передбачає проведення спектрально-люмінесцентного аналізу лляних олій, отриманих в лабораторних умовах методом холодного пресування, з різною передісторією: протермінований час зберігання закритої посудини з олією (більше трьох років), опромінених

сонячним світлом на протязі 50 годин, отриманих пресуванням у температурному інтервалі ($60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$) (температура холодного пресування $t \leq 46^{\circ}\text{C}$). Спектрально-люмінесцентні характеристики даних олій порівнювалися з такими, властивими для свіжо отриманої олії.

2. Опис експериментальної установки

Спектри фотолюмінесценції та спектри збудження фотолюмінесценції олій з різною передісторією реєструвалися з використанням установки, представленої на рис. 1.

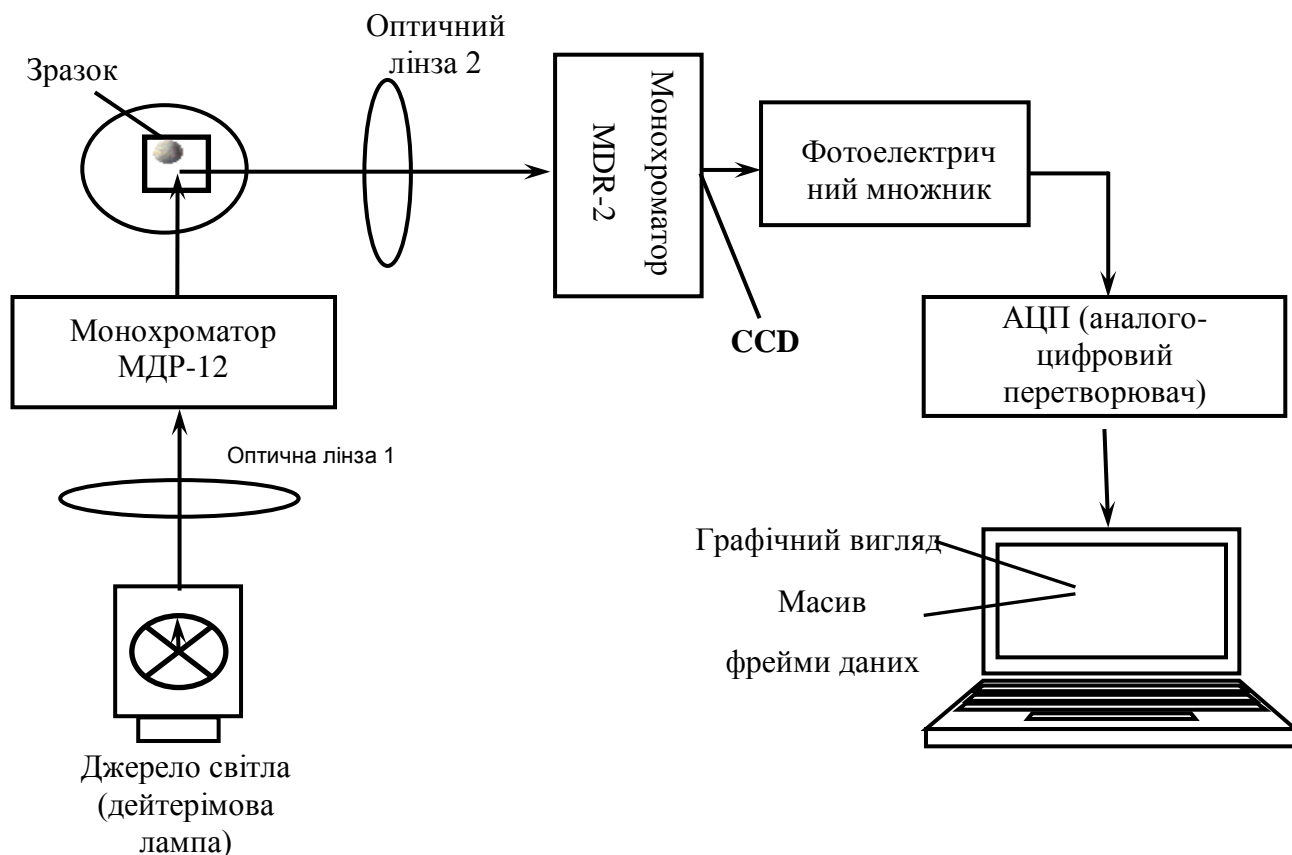


Рис.1. Блок-схема установки для визначення спектрально-люмінесцентних характеристик лляної олії

У випадку реєстрації спектрів фотолюмінесценції необхідна ділянка збуджуючого світла виділялась із випромінюваного континууму дейтерієвої лампи з допомогою монохроматора МДР-12. Вимірювання проводили в

прямокутному відсіку, використовуючи кварцові кювети (10 мм x 10 мм x 45 мм), наповнені зразками олії без попередньої підготовки. Реєстрація світлового люмінесцентного сигналу здійснювалось в режимі рахунку одиничних фотонів, використовуючи монохроматор МДР-2 та фотоелектронний помножувач ФЄП-100. Сигнал з фотопомножувача перетворювався у цифровий код за допомогою каналового перетворювача та оброблявся персональним комп'ютером. Результати вимірювань виводились у графічній та цифровій формах. Для реєстрації спектрів збудження фотолюмінесценції згаданих олій, в цій же геометричній конфігурації, необхідна ділянка спектра фотолюмінесценції виділялась використовуючи монохроматор МДР-2. Як і у випадку реєстрації спектрів фотолюмінесценції, реєстрація фотосигналу здійснювалася з використанням фотоелектронного помножувача ФЄП-100. Сигнал з фотопомножувача перетворювався у цифровий код за допомогою каналового перетворювача та оброблявся персональним комп'ютером.

Спектри фотолюмінесценції та спектри збудження фотолюмінесценції, записані при збудженні випромінювання дейтерієвої лампи. Потрібна ділянка збуджуючого світла виділялася із випромінюючого континууму дейтерієвої лампи за допомогою монохроматора МДР-12. Вимірювання проводили в геометрії прямого кута, використовуючи кварцові кювети (10 мм x 10 мм x 45 мм), наповнені зразками олії без розведення розчинниками. Реєстрацію спектрів фотолюмінесценції проводили в режимі підрахунку одиничних фотонів за допомогою монохроматора МДР-2 та фотоелектронного множника ФЄП-100. Сигнал фотопомножувача перетворювався в цифровий код та оброблявся персональним компютером.

2. Практичні результати дослідження

Ляна олія містить, як вказано вище, цілий ряд складових, котрі є люмінесцентно активними сполуками. Такими є тригліцериди (α -, β -, γ - та δ -

токофероли-котрі є різновидами вітаміна Е, поліненасичені жирні кислоти (ліноленова (ω -3), лінолевої (ω -6), арахідонова), вітаміни В₂, В₆, Е, каротину, а також пігменти хлорофіл та феофетин [1-3]. Названі флуорофори можуть бути давачами інформації про можливі зміни хімічного складу олії, а значить і її якості у випадку дії на олію різних деструктивних факторів (тривалий час зберігання олії, фото- та термо-окислення) [5-12].

Проаналізуємо ці складники-флуорофори олії більш детально.

На рис. 2 представлені спектри фотолюмінесценції зразків свіжо витиснутої олії, отриманої методом холодного пресування (крива 1) та олії, отриманої методом холодного пресування, але зістареної часом (термін зберігання > 3 років) (крива 2) або опроміненої сонячним світлом на протязі 50 годин (крива 3), або отриманої пресуванням у температурному інтервалі ($60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$) у випадку збудження вказаних олій світлом з $\lambda_{\text{збудж.}} = 280$ нм. Всі спектри люмінесценції пронормовані до однакової інтенсивності свічення. Зауважимо, що інтенсивність люмінесценції зістареної олії є у декілька разів нижчою, ніж інтенсивність люмінесценції свіжо отриманої олії та олій, котрі піддавалися опроміненню сонячним світлом на протязі 50 годин або отриманих методом холодного пресування за температур $60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$. В усіх випадках у спектрах фотолюмінесценції реєструється дублетна смуга з $\lambda_{\text{max1}} = 325$ і $\lambda_{\text{max2}} = 335$ нм та довгохвильовим континуумом в спектральній області $375 \div 525$ нм. Спектральне положення дублетної смуги з $\lambda_{\text{max1}} = 325$ і $\lambda_{\text{max2}} = 335$ нм є ідентичним для всіх зразків лляної олії різної передісторії (криві 1-4), однак взаємointенсивність короткохвильової компоненти з $\lambda_{\text{max1}} = 325$ нм у випадку зістареної олії (крива 2) є суттєво меншою. Ідентичними для згаданої дублетної смуги люмінесценції всіх зразків олії (окрім зістареної) є і їх відповідні спектри збудження (криві 1', 3', 4'). Для даних зразків олій спектр збудження згаданої дублетної смуги люмінесценції з $\lambda_{\text{max1}} = 325$ і $\lambda_{\text{max2}} = 335$ нм

представляє собою дублетну смугу з $\lambda_{збудж.1} = 285$ і $\lambda_{збудж.2} = 300$ нм з короткохвильовим супутником в області 265 нм .

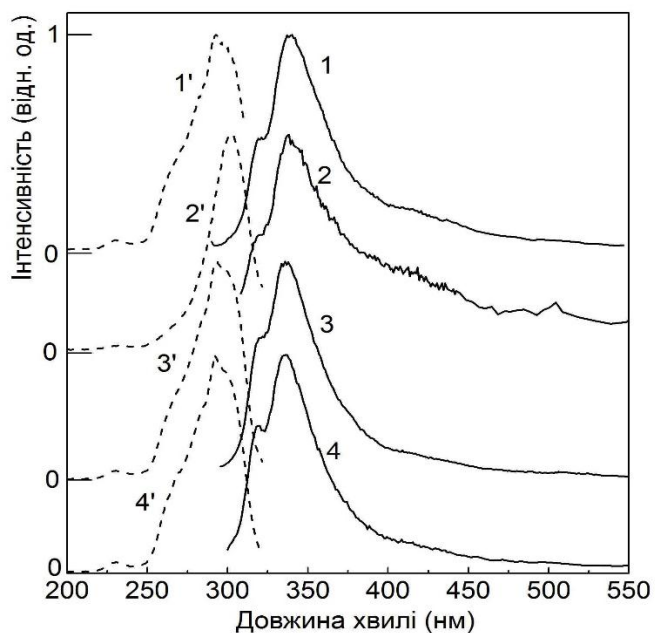


Рис.2. Спектри фотолюмінесценції лляних олій різної передісторії у випадку збудження світлом з $\lambda_{збудж} = 280$ нм (криві 1-4) та спектри збудження смуги фотолюмінесценції з $\lambda_{max} = 335$ нм вказаних олій (криві 1'- 4'): 1, 1' - свіжовитиснута олія; 2, 2' - олія, зістарена окисленням за умови доступу повітря у нещільно закриту тару; 3, 3' - олія, зістарена окисленням, під дією сонячного опромінення на протязі 50 годин; 4, 4'- олія, окислена пресуванням за температур ($60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$).

Ці спектрально-люмінесцентні характеристики добре співпадають зі спектрально-люмінесцентними характеристиками α -токоферолу [13-15]. Виходячи з ідентичності спектрально-люмінесцентних характеристик лляних олій різної передісторії (окрім зістареної часом), можна стверджувати, що вищезгадані деструктивні фактори (опромінення сонячним світлом на протязі 50 годин або приготування олій за температур $60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$ не привели до видимих змін в характері взаємодії флуорофорів зі світловими квантами, а відтак і в хімічному складі олій.

Згідно детальних досліджень, проведених у роботі [5, 9, 13-15], короткохвильові компоненти у спектрах люмінесценції та короткохвильова частина спектрів збудження ультрафіолетової люмінесценції належать сполукам фенолу, а відповідні довгохвильові компоненти- токоферолам, зокрема, α -токоферолу.

У випадку зістареної олії інтенсивність короткохвильової компоненти дублетної смуги люмінесценції з $\lambda_{\max 1} = 325$ нм зменшується та збіднюється структура спектра збудження вказаної дублетної смуги люмінесценції (короткохвильова компонента смуги збудження з $\lambda_{\text{збудж.1}} = 285$ нм з короткохвильовим супутником в області 265 нм є відсутніми). Ці зміни в структурі спектра збудження вказаної дублетної смуги люмінесценції та у структурі дублетної смуги люмінесценції вказують на суттєву денатурацію фенольної складової зістареної олії. Тобто для зістареної олії, котра зберігалася в закритій негерметичній посудині більше трьох років, під дією сонячного опромінення і залишкового повітря відбулися процеси фото- та авто окислення. Подібні результати впливу авто- та термоокислення на спектри люмінесценції та спектри збудження люмінесценції зареєстровані для оливкової олії [13, 16].

Порівнюючи структуру спектрів люмінесценції олій, описаних вище (криві 1-4), можна зауважити підвищення взаємоінтенсивності люмінесценції довгохвильового континуума в області 370÷400 нм відносно короткохвильової дублетної смуги з $\lambda_{\max 1} = 325$ і $\lambda_{\max 2} = 335$ нм у випадку зістареної олії.

Згаданий континуум структурується більш детально за умови збудження зразків олій світлом з довжиною хвилі 315 нм (рис. 3, криві 1-4). Для всіх зразків лляної олії, отриманих за вищезгаданих умов, в спектрах люмінесценції домінують дві широкі смуги з максимумами в області 390 і 415 нм, короткохвильовим плечем в області 370 нм та пологим довгохвильовим континуумом в області 425-600 нм.

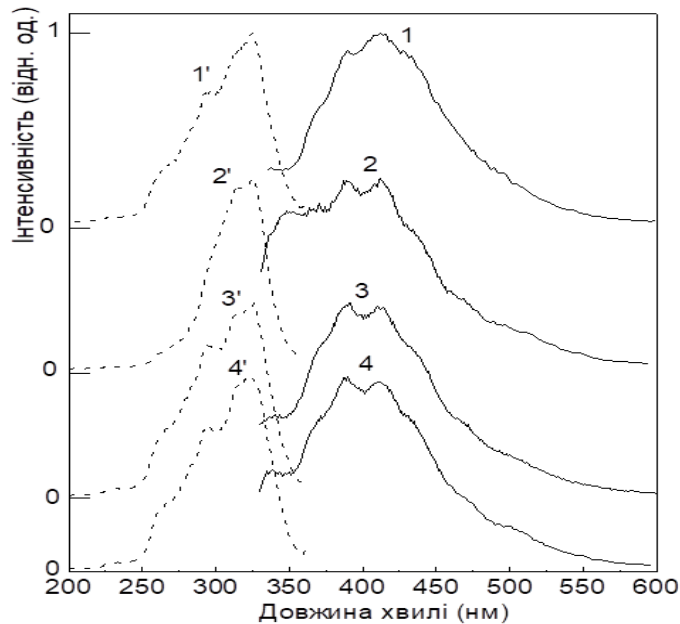


Рис.3. Спектри фотолюмінесценції лляних олій різної передісторії у випадку збудження світлом з $\lambda_{\text{збудж}} = 315$ нм (криві 1-4) та спектри збудження смуги фотолюмінесценції з $\lambda_{\text{max}} = 370$ нм вказаних олій (криві 1'- 4'): 1, 1' - свіжовитиснута олія; 2, 2' - олія, зістарена окисленням за умови доступу повітря у нещільно закриту тару; 3, 3' - олія, зістарена окисленням, під дією сонячного опромінення на протязі 50 годин; 4, 4' - олія, окислена пресуванням за температур ($60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$).

Аналізуючи структуру спектрів люмінесценції олій, які не піддавалися (крива 1) або піддавалися різним деструктивним факторам (криві 2-4) зауважимо, що плече в області 370 нм у спектрі люмінесценції олії, зістареної часом (крива 2) реєструється у вигляді двох окремих смуг з $\lambda_{\text{max}} = 350$ і 370 нм. Окрім цього, смуга люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} = 390$ нм (криві 2-4) зростає за інтенсивністю і перевищує інтенсивність смуги люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} = 415$ нм, котра є основною і найбільш інтенсивною у спектрі люмінесценції свіжо витиснутої олії (крива 1).

Оскільки спектр збудження люмінесценції для смуг з $\lambda_{\text{max}} = 390$ і 415 нм є ідентичний для всіх зразків олій (рис.4, криві 1, 1' – 4, 4') – то підвищення

інтенсивності смуги з $\lambda_{\max} = 390$ нм можна пояснити вкладом смуги люмінесценції з $\lambda_{\max} = 370$ нм, який вона дає у смугу люмінесценції з $\lambda_{\max} = 390$ нм, внаслідок спектрального накладання.

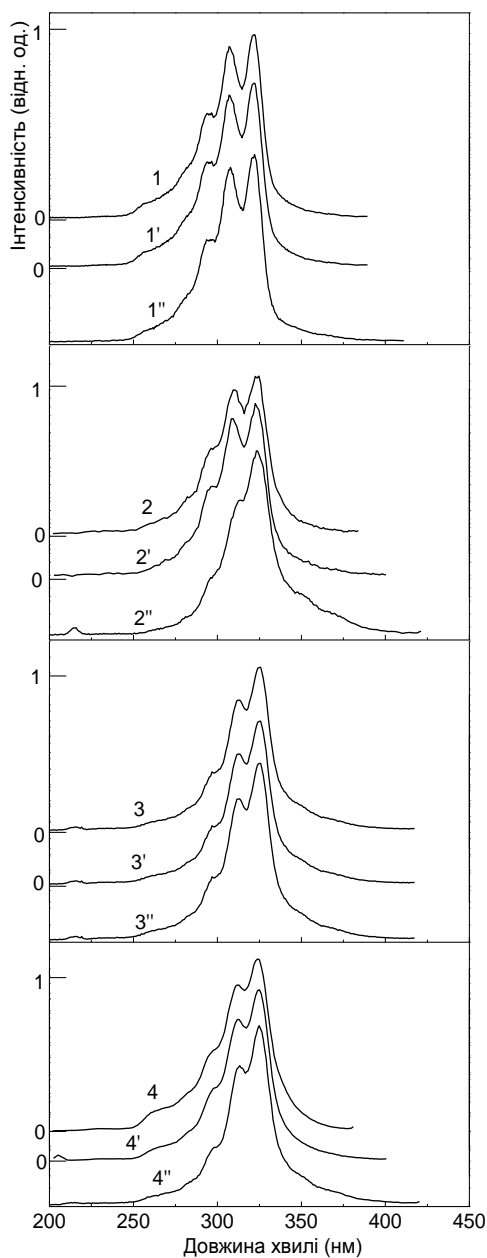


Рис.4. Спектри збудження смуг

фотолюмінесценції з $\lambda_{\max} = 390, 415$ та 430 нм вказаних олій (криві 1, 1', 1''): 1, 1', 1'' - свіжовитиснута льяна олія; 2, 2', 2'' - олія, зістарена окисленням за умови доступу повітря у нещільно закриту тару; 3, 3', 3'' - олія, зістарена окисленням під дією сонячного опромінення; 4, 4', 4'' - олія, окислена пресуванням за температур ($60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$).

Спектр збудження люмінесценції в області 370 нм для всіх олій, окрім зістареної часом, представляє собою добре розділені смуги в області 265, 290, 315 і 325 нм (див. рис.3, криві 1', 3', 4'). У випадку зістареної олії спектр збудження смуги люмінесценції з $\lambda_{\max} = 370$ нм представляється лише дублетом в області 315 і 325 нм (крива 2') .

Смуга люмінесценції з $\lambda_{\max} = 350$ нм зістареної олії збуджується в спектральній області 250 та 290-320 нм, котра є характерною областю збудження фенолів та токоферолів, як про це сказано вище. Тому смуги люмінесценції з $\lambda_{\max} = 350$ нм та $\lambda_{\max} = 370$ нм ми пов'язуємо з продуктами розпаду та окислення фенолів і токоферолів, котрі відбуваються внаслідок тривалого зберігання олії чи дії інших деструктивних факторів. Смуга люмінесценції в області 370 нм приписувалася продуктам окислення також і в оливковій олії [13].

Для ідентифікації смуг люмінесценції з $\lambda_{\max} = 390$ і 415 нм проаналізуємо їх спектри збудження. Спектри збудження цих смуг люмінесценції для різних зразків лляної олії представлені на рис. 4. (криві 1, 1' – 4, 4'). Спектри збудження в цьому випадку представляють собою добре структуровані смуги в області 295, 310 та 320 нм. Спектрально-люмінесцентні характеристики смуг люмінесценції з $\lambda_{\max} = 390$ і 415 нм та їх добре розділена структура спектрів збудження в області 260, 295, 310 та 320 нм добре співпадають зі спектрально-люмінесцентними характеристиками поліненасичених жирних кислот: ліноленової (ω -3), лінолевої (ω -6) та арахідонової [17, 18].

Зауважимо, що в спектрах люмінесценції зразків лляної олії, зістарених протермінованим часом зберігання або дією інших деструктивних факторів, згаданих вище, інтенсивність люмінесценції вказаних поліненасичених жирних кислот зменшується (особливо у випадку зістареної олії) у порівнянні з інтенсивністю смуг люмінесценції поліненасичених жирних кислот у спектрах

люмінесценції свіжо витиснутих олій, а інтенсивність смуг люмінесценції в області 350 та 370 нм – підвищується (див. рис.3, криві 1 і 2-4. відповідно).

Таке підвищення інтенсивності даних смуг вказує на збільшення кількості окисних продуктів олії, які утворюються в результаті згаданих деструктивних факторів (протермінований час зберігання олії, сонячне опромінення чи контакт з високими температурами). На приналежність смуг люмінесценції з $\lambda_{\max}=350$ та 370 нм продуктам розпаду чи окислення фенолів та токоферолів олії вказує також їх енергетичне положення, а саме – процес дефектоутворення флуорофорів олії, зокрема фенолів та токоферолів, як центрів люмінесценції, повинен супроводжуватися появою довгохвильових супутників відносно смуг люмінесценції фенолів та токоферолів (в нашому випадку смугами люмінесценції фенолів та токоферолів є дублетне висвічування з максимумами $\lambda_{\max 1}= 325$ та $\lambda_{\max 2}= 335$ нм). Аналіз структури спектра люмінесценції в області $\lambda_{\max}=370$ нм (рис. 3, криві 1-4), котру ми приписуємо продуктом розпаду чи окислення токоферолів і фенолів, показує що люмінесценція у цій спектральній області спектрально перекривається зі смугою люмінесценції з $\lambda_{\max}= 390$ нм, котру пов'язуємо з люмінесценцією поліненасичених жирних кислот (лінолева, ліноленова, арахіданова). Як наслідок такого накладання, - в спектрі збудження люмінесценції з $\lambda_{\max}= 370$ нм реєструються , окрім слабо структурованої смуги в області 265 - 285 нм, ще й смуги з $\lambda_{\max}= 300, 320$ та 330 нм (рис.3, криві 1-4), котрі характерні для спектра збудження смуги люмінесценції вищезгаданих поліненасичених жирних кислот з $\lambda_{\max}= 390$ та 415 нм (рис. 4, криві 1, 1' – 4, 4').

У випадку збудження спектрів люмінесценції всіх вищеописаних зразків олій світлом з довжиною хвилі $\lambda_{\text{збудж.}}= 325$ нм, інтенсивність люмінесценції плеча в області 370 нм є значно нижчою, аніж у випадку збудження люмінесценції вказаних олій світлом з довжиною хвилі $\lambda_{\text{збудж.}}= 315$ нм. Натомість, окрім люмінесценції поліненасичених жирних кислот (лінолевої,

ліноленової, арахіданової) з $\lambda_{\max} = 390$ та 415 нм, реєструється довгохвильовий континуум в області $430-600$ нм (рис. 5, криві 1-4).

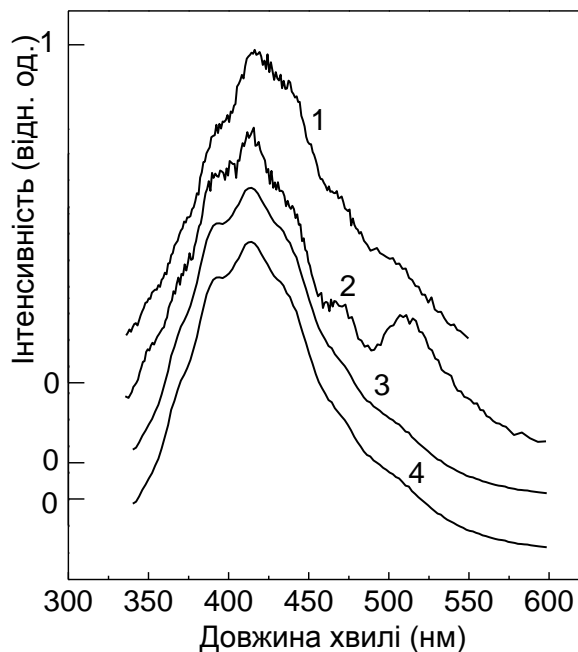


Рис.5. Спектри фотолюмінесценції лляних олій різної передісторії у випадку збудження світлом з $\lambda_{\text{збудж}} = 325$ нм (криві 1-4): 1 - свіжовитиснута олія; 2 - олія, зістарена окисленням за умови доступу повітря у нещільно закриту тару; 3 - олія, зістарена окисленням під дією сонячного опромінення на протязі 50 годин; 4- олія, окислена пресуванням за температур ($60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$).

Неелементарна структура спектрів люмінесценції лляних олій в спектральній області $\lambda \geq 430-600$ нм вказує на існування інших центрів люмінесценції, окрім вже описаних (токоферолів, фенолів та поліненасичених жирних кислот). У вказаному спектральному діапазоні добре виділяються плече в області 430 нм та смуги люмінесценції в області 470 та 520 нм (особливо у випадку спектра люмінесценції зістареної олії) (крива 2). Для зразків свіжоотриманих зразків та зразків олій, опромінених сонячним світлом на протязі 50 годин або отриманих пресуванням у температурному діапазоні $60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$, дані смуги люмінесценції реєструються лише у вигляді плеча (криві 1 та 3,4, відповідно).

В роботах [16, 18-20] смуги люмінесценції оливкової олії у спектральній області 430-525 нм приписують люмінесценції продуктів окислення.

У нашому випадку, для зразків лляної олії, смуга люмінесценції з $\lambda_{\max}=430$ нм дійсно є більш інтенсивною у спектрах люмінесценції зразків зістареної олії (крива 2). Природа даної смуги люмінесценції є пов'язаною з поліненасиченими жирними кислотами: ліноленою ($\omega-3$) та лінолевою ($\omega-6$) (див. рис. 4, криві 1, 1' – 4, 4' і 1'' – 4'', відповідно). В той же час, відмінність структури спектра збудження смуги люмінесценції з $\lambda_{\max}=430$ нм (див. рис. 4, криві 1'', 2'', 3'', 4'', особливо кривої 2'') від такої, характерної для смуг люмінесценції поліненасичених жирних кислот: ліноленою ($\omega-3$) та лінолевою ($\omega-6$) з $\lambda_{\max}=390$ та 415 нм (див. рис.4, криві 1, 1' – 4, 4') підтверджує припущення про іншу природу смуги люмінесценції з $\lambda_{\max}=430$ нм, аніж смуг люмінесценції поліненасичених жирних кислот: ліноленої ($\omega-3$) та лінолевої ($\omega-6$) з $\lambda_{\max}=390$ та 415 нм . Як видно з рис.4, відмінність у структурі спектра збудження смуги люмінесценції з $\lambda_{\max}=430$ нм для зразків зістареної олії (крива 2'') зводиться до відсутності смуги з максимумом в області 295 нм.

Проаналізуємо детальніше центри люмінесценції з $\lambda_{\max}=470$ та 515 нм. Більш інтенсивний прояв смуг люмінесценції з $\lambda_{\max}=470$ та 515 нм у спектрах люмінесценції зразків зістареної олії (див. рис 5, крива 2), аніж у спектрах люмінесценції зразків свіжо отриманої олії та олій, опромінених сонячним світлом на протязі 50 годин або отриманих пресуванням у температурному діапазоні $60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$, підтверджує їх окисну природу. Зауважимо однак, що люмінесценція в області 470 нм та спектр збудження даної смуги (рис.6, криві 1-4) співпадають зі спектрально–люмінесцентними характеристикам вітаміна B_6 [14,15].

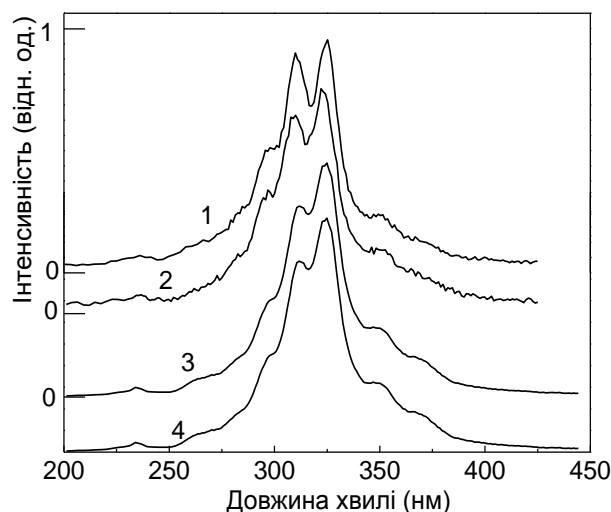


Рис.6. Спектри збудження смуги фотолюмінесценції з $\lambda_{\max} = 470$ нм лляних олій різної передісторії (криві 1- 4): 1 - свіжовитиснута олія; 2 - олія, зістарена окисленням за умови доступу повітря у нещільно закриту тару; 3 - олія, зістарена окисленням під дією сонячного опромінення на протязі 50 годин; 4- олія, окислена пресуванням у температурному інтервалі ($60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$).

Люмінесценція в області 515, 520 нм (див. рис. 5) та спектр збудження даних смуги люмінесценції (рис. 7а і 7б, криві 1-4) відповідають свіченню попередника вітаміну А-каротину і В₂ (рибофлавіну), відповідно. Таке спектральне перекриття смуг люмінесценції продуктів окислення лляної олії та вітамінів В₆, каротину і В₂ в спектральній області 450-520 нм утруднює ідентифікацію цих вітамінів.

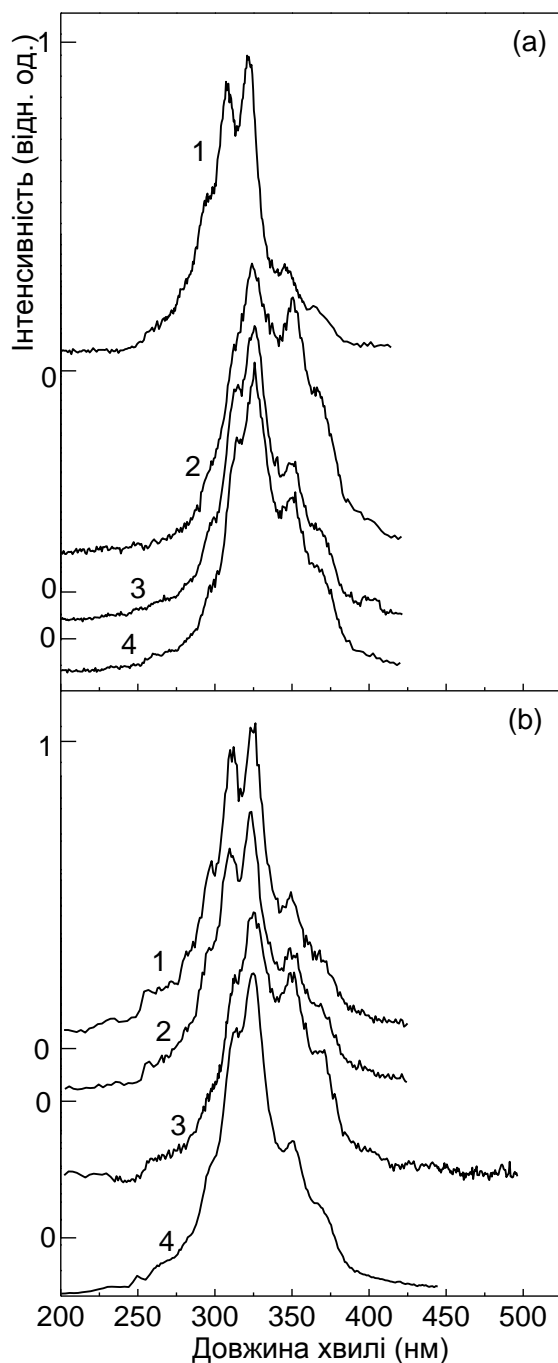


Рис. 7. Спектри збудження смуги

фотолюмінесценції з $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм лляних олій різної передісторії (криві 1-4): 1 - свіжовитиснута олія; 2 – олія, зістарена окисленням за умови доступу повітря у нещільно закриту тару; 3 - олія, зістарена окисленням під дією сонячного опромінення на протязі 50 годин; 4- олія, окислена пресуванням у температурному інтервалі ($60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$).

Зазначимо, що згідно літературних даних, продукти окислення поліненасичених жирних кислот люмінесцюють в області 470÷520 нм [16]. Таке окислення пояснює підвищення інтенсивності смуг люмінесценції в області 470 та 525 нм для зістареної лляної олії та олій, які піддавалися різним деструктивним факторам (фото- та термоокислення) (див. рис. 5). Внаслідок спектрального перекриття смуг люмінесценції продуктів окислення поліненасичених жирних кислот (лінолевої, ліноленової, арахідонової) та вітамінів В₆, каротину і В₂, у спектрах збудження смуг люмінесценції цих вітамінів присутні смуги, близькі за своєю структурою до структури спектрів збудження люмінесценції поліненасичених жирних кислот (лінолевої, ліноленової, арахідонової) (див. рис.4 та рис. 6 і 7, відповідно).

У випадку збудження люмінесценції свіжо витиснутої лляної олії світлом з довжиною хвилі $\lambda_{\text{збудж.}} = 350$ нм, у спектрах люмінесценції реєструється континуум з максимумами в області 390, 425, 440, 470 та 510 нм (рис. 8, крива 1). Інтенсивність люмінесценції зістареної олії, збудженої за таких же умов, є набагато нижчою для смуг в області 390, 425, 440, 470 нм, що вказує на розпад та окислення поліненасичених жирних кислот та вітаміна В₆. Різке підвищення взаємоінтенсивності смуги люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм вказує на збільшення кількості окислів вітаміна Е у зістареній олії (рис. 8, крива 2).

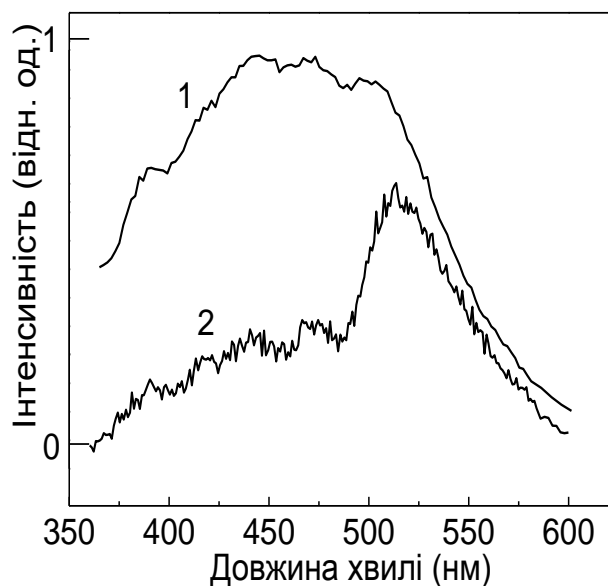


Рис.8. Спектри фотолюмінесценції свіжовитиснутої лляної олії (крива 1) та олії, зістареною окисленням за умови доступу повітря у нещільно закриту тару (крива 2) у випадку збудження світлом з $\lambda_{\text{збудж}} = 350$ нм.

Зазначимо, що смуга люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм приписувалася продуктам окислення вітаміну Е також і для оливкової олії [19, 20].

У випадку збудження люмінесценції свіжо отриманих лляних олій світловими квантами з довжиною хвилі $\lambda_{\text{збудж.}} = 405$ нм, у спектрах люмінесценції реєструється смуга люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} = 675$ нм (рис.9, крива 1), котра приписується пігментам хлорофіла [15].

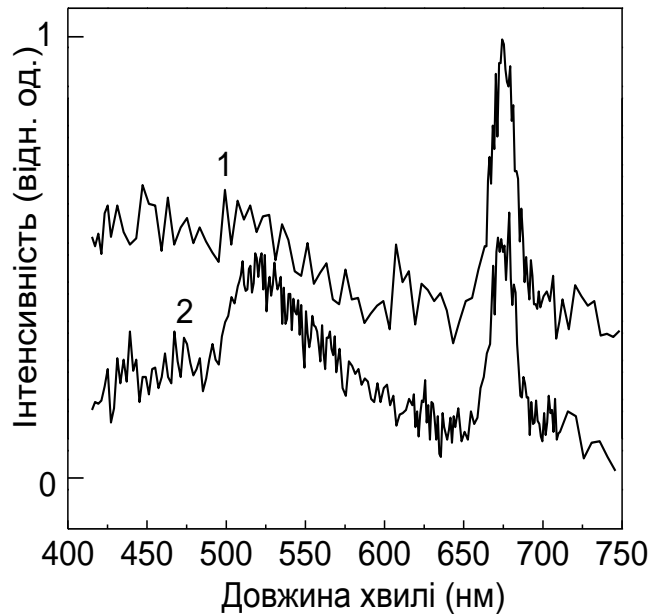


Рис.9. Спектри фотолюмінесценції свіжовитиснутої лляної олії (крива 1) та олії, зістареною окисленням за умови доступу повітря у нещільно закриту тару (крива 2) у випадку збудження світлом з $\lambda_{\text{збудж}} = 405$ нм. Для олій, зістарених тривалим часом зберігання (> 3 років), у спектрі люмінесценції, збудженої за таких же умов, інтенсивність смуг люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} = 675$ нм зменшується, що вказує на розпад чи окислення цього пігмента в процесі зберігання (рис.9, крива 2). Окрім цього, реєструється суттєве збільшення інтенсивності смуги люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм у спектрі люмінесценції зістареної олії, що підтверджує приналежність цієї смуги люмінесценції продуктам окислення лляної олії, зокрема продуктам окислення вітаміну Е.

Висновок

1. Лляна олія містить флуорофори: феноли, токофероли; поліненасичені жирні кислоти (лінолеву, ліноленову, арахідонову), вітаміни (В₂, В₆, каротин, Е) та пігмент хлорофіл.
2. Тривалий термін зберігання олії (> 3 років) приводить до:

а) окислення та розпаду фенолів, токоферолів, поліненасичених жирних кислот (лінолевої, ліноленової, арахідонової), вітамінів (В₂, В₆, каротину, Е), що супроводжується появою у спектрах люмінесценції смуг з максимумами $\lambda_{\max} = 350, 370, 430, 470, 510-520$ нм та зміною структури спектрів збудження люмінесценції флуорофорів: фенолів, токоферолів; поліненасичених жирних кислот (лінолевої, ліноленової, арахідонової) і вітамінів (В₂, В₆, каротину, Е);

б) зменшенням інтенсивності смуги люмінесценції пігмента хлорофілу.

3. Опромінення лляної олії сонячним світлом на протязі 50 годин та контакт з температурами ($60^{\circ}\text{C} > t > 46^{\circ}\text{C}$) в процесі витискання олії не приводить до видимих змін у структурах їхніх спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції.

4. Зміни у структурі спектрів люмінесценції флуорофорів лляної олії: фенолів, токоферолів, поліненасичених жирних кислот (лінолевої, ліноленової, арахідонової), вітамінів (В₂, В₆, каротину, Е) та пігмента хлорофілу можуть бути використані для ідендифікації окислення олії в результаті дії різних деструктивних факторів (авто-, фото- та термоокислення).

Список використаної літератури

1. A. Cert, W. Moreda, M.C. Perez-Camino. Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. *J. Chromatogr.* 2002. 881, pp.131-148.
2. Щукин С.А. Льняное масло-природный элексиp здоровья. *Масла и жиры.* 2003. № 10 (32). С.6-7.
3. Дрозд І.Ф. Жирнокислотний склад насіння льону олійного в умовах західного регіону України. *Бюлетень Інституту зернового господарства.* 2011. № 40. С.72-76.
4. Stark, A.H.; Madar, Z. Olive oil as a functional food: Epidemiology and nutritional approaches . *Nutritional Reviews.* 2002. 60. pp.170-176..
5. Choe E., Min D., Mechanisms and factors for edible oli oxidation. *Compr. Rew. Food Sci.* F.2006. 5. pp.169-186.
6. Poulli K.I., Mousdis G.A. and Gergiou C.A. Monitoring Olive Oil Oxidation Under Thermal and UV Stress Through Synchronous Fluorescence Spectroscopy and Classical Assays. *Food Chemistry.* 2009, V.117, №3. pp.499-503, ISSN 0308-8146.
7. S.B. Engelsen. Explorative spectrometric evaluations of frying oil deterioration. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1997. 12. pp. 1495-1508.
8. Poulli K.I., Chantzou N.V., Mousdis G.A. and Gergiou C.A. Synchronous Fluorescence Spectroscopy: Tool for Monitoring Thermally Stressed Edible Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2009, V.57. №3. pp.8194-8201, ISSN 1520-5118.
9. Tena N., Garcia-Gonzalez D.L., Aparicio K. Evaluation of Virgin Olive Oil Thermal Deterioration by Fluorescence Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2009. V.57. №22. pp.10505-10511. ISSN 1520-5118.
10. Mei L., McClements D.J., Wu J., Decker E.A. Iron-catalyzed lipid oxidation in emulsions as affected by surfactant, pH, and NaCl. *Food Chemistry.* 1998. V.61, pp.307-312, ISSN 0308-8146.

11. Kyriakidis N.B., Skarcalis P. Fluorescence Spectra Measurement of Olive Oil and Other Vegetable Oils. *Journal of AOAC International*. 2000, V.83, №24, pp.1435-1439. ISSN 1944-7922.
12. Karoui R., Blecker Ch. Fluorescence Spectra Measurement for Quality Assessment of Food Systems – A. Review. *Food and Bioprocess Technology*. 2011. V.4. №3. pp. 364-386, ISSN 1935-5149.
13. Dupuy N., Le Dreau Y., Ollivier D. et al. Origin of French Virgin Olive Oil Registered Designation of Origins Predicted by Chemometric Analysis Synchronous Excitation-Emission Fluorescence Spectra. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005. V.53. №24. pp.9361-9368, ISSN 1618-2650.
14. Cheikhousman , Zude M., Bouveresse D.J.-R., Rutledge D.N. and Birlouez-Aragon I. Fluorescence Spectroscopy for Monitoring Extra Virgin Olive Oil Deterioration Upon Heating. *Czech J. Food Sci*, Vol.22. Special Issue (Proc. Chemical Reaction in Food V, Prague, 29.9.-1. 10. 2004).
15. Zandomenighi M., Carbonaro L. and Caffarata C. Fluorescence of Vegetable Oils: Olive Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005. V.53, №3. pp.759-766, ISSN 1520-5118.
16. Sikorska E., Khmelinskii I.V., Sikorski M. et al. Fluorescence Spectroscopy in Monitoring of Extra Virgin Olive Oil During Storage. *International Journal of Food Science and Technology*. 2008, Vol.43, №1-2, pp.52-61, ISSN 1365-2621.
17. Красников В.В., Тимошкин Е.И., Титкова А.В. Спектральный люминесцентный анализ пищевых продуктов. М.: Агроиздат.1987. 288 с.
18. Mohammad E. Khosroshahi. Effect of Temperature on Optical Properties of Vegetable Oils. *Optics and Photonics Journal*. 2018. Vol. 8. pp. 247-263. Doi: 10.4236/opj.2018.87021 Jul 23, 2018.
19. Sayago A., Morales M.T., Aparicio R. Detection of hazelnut oil in virgin olive oil by a spectrofluorimetric method. *European Food Research and Technology*. 2004, V.218. pp.480-483.

20. Puneet Mishra, Lourdes Lleo, Teresa Cuadrado, Margarita Ruiz-Altisent, Natalia Hernandez-Sanchez. Oring oxidation changes in commercial extra virgin olive oils with fluorecence spectroscopy-based prototype. 2018. v244, pp.565-575.