ЧАСОВІ ЗАЛЕЖНОСТІ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЛЛЯНИХ ОЛІЙ

С. В. Мягкота¹, Р. С. Шевчук¹, О. М. Сукач¹, А. С. Пушак², Ю. Т. Лень³,

О. Т. Мазурак¹, І. Є. Соловодзінська¹, Г. Ю. Уйгелій¹, О. В. Голубець⁴, Т. С. Малий⁵

¹Львівський національний університет природокористування, вул. В. Великого 1, Дубляни, 80381, Україна,

² Українська академія друкарства, вул. Під Голоском, 19, Львів, 79020, Україна,

³ Львівський науково-дослідний експертно-криміналістичний

центр МВС України, вул. Конюшинна, 24, Львів, 79040, Україна,

⁴ Науково-дослідний центр випробувань продукції "Укрметртестстандарт", вул. Метрологічна, 4, Київ, Україна,

⁵ Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

(Отримано 19 грудня 2023 р.; в остаточному вигляді — 25 квітня 2024 р.; прийнято до друку — 23 травня 2024 р.; опубліковано онлайн — 26 серпня 2024 р.)

Досліджено спектрально-люмінесцентні властивості лляних олій, отриманих методом холодного пресування, залежно від часу зберігання в побутових умовах (у холодильнику за температури 4°C, за відсутності сонячного світла). Зареєстровано сильне зменшення інтенсивності смуг люмінесценції складників олії (токоферолів, поліненасичених жирних кислот, вітамінів, піґментів) та збільшення інтенсивності люмінесценції продуктів їх окислення залежно від терміну збегігання олії в побутових умовах. Установлено, що тривале зберігання олії (понад два роки) спричиняє окислення та розпад фенолів, токоферолів, поліненасичених жирних кислот (лінолевої, ліноленової, арахідонової), вітамінів В₂, Е, попередника вітаміну А (каротину), піґменту хлорофілу, що супроводжується зменшенням інтенсивності смуг люмінесценції фенолу, токоферолу, піґменту хлорофілу.

Ключові слова: лляна олія, поліненасичені жирні кислоти, каротин, вітамін В₂, хлорофіл, продукти окислення, токоферол, фенол.

DOI: https://doi.org/10.30970/jps.28.3801

I. ВСТУП

Жири, білки, вуглеводи — основні види продуктів, що споживає людина в процесі своєї життєдіяльності. Важливою частиною жирового сеґмента є рослинні олії, які являють собою розчин тригліцеридів вищих карбонових кислот, токоферолу, вітамінів, фосфоліпідів, ферментів, стиролів та інших фізіологічно активних компонент [1].

Кількісний аналіз структури рослинних олій, які фактично споживає людина, показує постійний дефіцит ліноленової (ω -3) і надлишок лінолевої (ω -6) поліненасичених жирних кислот за умови споживання переважно соняшникової олії, у якій кількість (ω -6) жирної кислоти є в межах 60-70 % від умісту всіх ненасичених та насичених жирних кислот, а поліненасичена (ω -3) жирна кислота наявна в мізерній кількості (1%) або взагалі відсутня [2, 3]. Надлишок жирних кислот типу (ω-6) у харчуванні людини підвищує ризик серцево-судинних захворювань, психічних відхилень, імунодефіциту та розвитку ракових захворювань. Доведено, що (ω-3) жирні кислоти знижують згортання крові, перешкоджають появі тромбів, захищають судини від утворення холестеринових бляшок, що сприяє профілактиці серцево-судинних захворювань [4-6]. Науково доведено, що для нормального функціонування здорового людського організму співвідношення (ω -3) і (ω -6) поліненасичених жирних кислот ω -3 і ω -6 має становити 1:10, а під час лікування серцево-судинних захворювань — 1:3÷1:5 [7].

З огляду на це, для здорового харчування людини

потрібно збільшувати рівень споживання олій з підвищеним умістом поліненасичених жирних кислот типу (ω -3). Ефективним джерелом поліненасиченої ω -3 жирної кислоти може слугувати лляна олія холодного віджиму, для якої характерний рекордно високий уміст (ω -3) поліненасиченої жирної кислоти (\sim 60 %) [1, 8]. Однак поліненасичені жирні кислоти, що входять до складу лляної олії, дуже нестійкі й легко руйнуються від впливу навколишнього повітря [9], окислюються під дією сонячного світла [10], високих температур [11, 12] та за умови контакту з металами змінної валентності (залізо, мідь) [13].

Мета нашої роботи дослідження змін спектрально-люмінесцентних характеристик лляної олії від часу її зберігання в побутових умовах (до двох і більше років). Саме тому, що люмінесцентний метод є одним із найбільш інформативних, неруйнівних способів дослідження в матеріалознавстві, його застосовано для дослідження олій. Зміни спектрально-люмінесцентних характеристик олії дають інформацію про зміну її хімічного складу протягом часу зберігання. Спектрально-люмінесцентні характеристики досліджуваних олій порівнювали з такими, властивими для свіжовитисненої олії.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Досліджувані олії отримано в лабораторних умовах методом холодного пресування (температура пресування t < 46 °C). Їхні зразки зберігалися в скля-

них затемнених пляшечках об'ємом 200 мл вертикально в холодильнику побутового типу за температури t = 4 °C). Пляшечки були закриті відповідною кришкою. Освітлення в холодильнику відсутнє. На рис. 1 зображено блок-схему установки для вимірювання спектрально-люмінесцетних параметрів олій. Під час вимірювання зразки олій були у кварцевих кюветах розміром $10 \times 10 \times 45$ мм.



Рис. 1. Блок-схема установки для визначення спектрально-люмінесцентних характеристик лляної олії Fig. 1. Schema of the setup for measuring the spectral-luminescence characteristics of linseed oil

Вибір певної довжини хвилі збуджувального світла з випромінювального континууму дейтерієвої лампи здійснювали за допомогою монохроматора МДР-12. Вимірювали спектри люмінесценції олій методом рахунку одиночних фотонів, використовуючи монохроматор МДР-2 та фотоелектронний помножувач ФЕП-100. Сиґнал з фотопомножувача підсилювався та подавався на запрограмований певним способом мікроконтролер, який підраховував частоту імпульсів і результат передавав на персональний комп'ютер. Результати вимірювань візуалізувались на моніторі комп'ютера у вигляді графіка з можливістю збереження їх на жорсткому диску комп'ютера. Спектри збудження люмінесценції та спектри люмінесценції вимірювали з кроком 1 нм. Повертали дифракційні ґратки монохроматорів за допомогою крокових двигунів, якими своєю чергою керував запрограмований у певний спосіб мікроконтролер.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Лляна олія містить, як указано вище, цілу низку складників, які є люмінесцентно активними сполуками: α -, β -, γ - та δ -токофероли — різновиди вітаміну Е, поліненасичені жирні кислоти (ліноленова (ω -3), лінолева (ω -6), арахідонова), мононенасичена олеїнова (ω -9), вітаміни B₂, Е, каротин (попередник вітаміну A), а також піґменти хлорофіл та феофетин [1, 2]. Названі сполуки можуть передавати інформацію про можливі деструктивні зміни хімічного складу олії, а значить, і її якості за тривалого зберігання олії.

Проаналізуймо ці складники-флуорофори олії докладніше. На рис. 2 зображені спектри фотолюмінесценції зразків свіжовитиснутої олії, отриманої методом холодного пресування (крива 1), та олії, одержаної холодним пресуванням, але зістареної часом з різним терміном зберігання: 2 роки (крива 2), 5 років (крива 3) за збудження світлом з $\lambda_{\text{excit.}} = 280$ нм. У спектрах люмінесценції зареєстровано дві близько розміщені смуги з $\lambda_{\max 1}$ = 325 і $\lambda_{\max 2}$ = 335 нм та свічення в ділянці 375-525 нм. Спектральне положення двох близько розміщених смуг з $\lambda_{\rm max1} = 325$ і $\lambda_{\rm max2}$ = 335 нм ідентичне для всіх зразків лляної олії різної передісторії, однак інтенсивність люмінесценції цих смуг з $\lambda_{\rm max1}$ = 325 і $\lambda_{\rm max2}$ = 335 нм спадає протягом часу зберігання олії (рис. 2, вставка). Ідентичними для згаданих смуг люмінесценції всіх зразків олії є і їхні відповідні спектри збудження, а саме: спектр збудження смуг люмінесценції з $\lambda_{\text{max1}} = 325$ і $\lambda_{\text{max2}} = 335$ нм також являє собою інтенсивні, дві близько розміщені смуги з $\lambda_{\text{excit.1}} = 285$ і $\lambda_{\text{excit.2}} = 305$ нм і слабку смугу в ділянці 265 нм (рис. 2) [14].



Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції лляних олій різного терміну зберігання за збудження світлом з $\lambda_{\text{excit.}} = 280$ нм та спектри збудження смуги з $\lambda_{\max} = 340$ нм: свіжовитиснута олія — крива 1 і крива 1' відповідно; олія зістарена окисленням за умови доступу повітря у негерметично закриту тару протягом 2 років — крива 2 і крива 2' відповідно; олія, зістарена окисленням за умови доступу повітря в негерметично закриту тару протягом 5 років — крива 3 і крива 3' відповідно. Вставка: залежність інтенсивності смуг люмінесценції токоферолу ($\lambda_{\max} = 335$ нм) — крива 4 та фенолу ($\lambda_{\max} = 325$ нм) — крива 5 від часу зберігання олії

Fig. 2. Photoluminescence spectra of linseed oils with different storage times upon excitation by light with $\lambda_{\rm exc} =$ 280 nm and luminescence excitation spectra of $\lambda_{\rm max} = 340$ nm band: freshly pressed oil — curve 1 and curve 1', respectively; oil aged by oxidation under the condition of air access in a non-hermetically sealed container for 2 years — curve 2 and curve 2', respectively; oil aged by oxidation under the condition of air access in a non-hermetically sealed container for 5 years — curve 3 and curve 3', respectively. Inset: dependence of the luminescence intensity bands of tocopherol $\lambda_{\rm max} = 335$ nm) — curve 4 and phenol $\lambda_{\rm max} = 325$ nm) curve 5 on the oil storage time

Ці спектрально-люмінесцентні характеристики олії добре збігаються зі спектрально-люмінесцентними характеристиками різновидів фенолу та α -токоферолу. А саме, короткохвильові компоненти у спектрах збудження (рис. 2 криві 1', 2', 3') ультрафіолетової люмінесценції належать різновидам фенолу, а відповідні довгохвильові компоненти — токоферолам, зокрема α-токоферолу [9, 13, 15]. Як видно з рис. 2 (криві 1, 2, 3), у процесі старіння олії інтенсивність обох близько розміщених смуг люмінесценції з $\lambda_{max1} = 325$ і $\lambda_{\rm max2}$ = 335 нм зменшується. Збіднюється також структура спектра збудження вказаних смуг люмінесценції (короткохвильова компонента смуги збудження з $\lambda_{
m excit.1}$ = 285 нм і $\lambda_{
m excit.2}$ = 265 нм відсутні). Ці зміни в структурі спектра збудження смуг люмінесценції з λ_{max1} = 325 і λ_{max2} = 335 нм і в структурі смуги люмінесценції вказують на суттєву денатурацію та розпад фенолу й токоферолу зістареної олії. Тобто для олії, яка зберігалася в негерметично закритій посудині понад два роки, під дією залишкового повітря відбулося автоокислення (враховуючи факт зберігання олій у холодильнику). Подібні результати впливу авто- й термоокислення на спектри люмінесценції та спектри збудження люмінесценції зареєстровані для оливкової олії [9, 15, 16].

Порівнюючи структуру спектрів люмінесценції олій, описаних вище (криві 1–3), можна зауважити, що свічення в ділянці 370–550 нм спадає повільніше, ніж свічення смуг з $\lambda_{max1} = 325$ і $\lambda_{max2} = 335$ нм у зістарених олій. Свічення в ділянці 370–550 нм структурується детальніше за умови збудження зразків олій світлом з довжиною хвилі 325 нм (рис. 3, криві 1–3). Для всіх зразків лляної олії, отриманих за вище згаданих умов, у спектрах люмінесценції домінують смуги з максимумами в ділянці 390 і 415 нм та короткохвильовим плечем у ділянці 370 нм, довгохвильовими плечами в ділянці 430, 470, 515 нм та пологим плечем у ділянці 515 \div 600 нм.



Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції лляних олій різного терміну зберігання у випадку збудження світлом з $\lambda_{\mathrm{excit.}} = 325$ нм (криві 1-3): свіжовитиснута олія — крива 1; олія, зістарена окисленням за умови доступу повітря у негерметично закриту тару протягом 2 років — крива 2; олія, зістарена окисленням за умови доступу повітря в негерметично закриту тару протягом 5 років — крива 3. Вставка: залежність інтенсивності смуг люмінесценції окислених олій від часу зберігання: $\lambda_{\max 1} = 390$ нм — крива 4; $\lambda_{\max 2} = 415$ нм — крива 5 та $\lambda_{\max 3} = 430$ нм — крива 6

Fig. 3. Photoluminescence spectra of linseed oils with different storage times upon the excitation by light with $\lambda_{\rm exc} = 325$ nm (curves 1-3): freshly pressed oil — curve 1; oil aged by oxidation under the condition of access of air in a non-hermetically sealed container for 2 years — curve 2; the oil aged by oxidation under the condition of air access in a non-hermetically closed container for 5 years — curve 3. Inset: dependence of the luminescence intensity bands of oxidized oils on the storage time: $\lambda_{\rm max1} = 390$ nm — curve 4; $\lambda_{\rm max2} =$ nm — curve 5 and $\lambda_{\rm max3} = 430$ nm — curve 6

Аналіз спектрів люмінесценції лляних олій, зістарених часом зберігання (0.5 року < t < 5 років), показав, що інтенсивність люмінесценції в спектральному діяпазоні 350–510 нм суттєво зростає. На основі цього смуги люмінесценції в такому спектральному діяпазоні можуть бути ідентифіковані як смуги люмінесценції продуктів окислення олії. Зауважимо, що смуги люмінесценції оливкової та ріпакової олій у спектральному діяпазоні 350–600 нм також приписують продуктам окислення складників цих олій [9, 11, 12, 14–17]. Спектральний діяпазон у ділянці 410–480 нм приписують продуктам первинного окислення [18], а в ділянці 480–540 нм продуктам вторинного окислення рослинних олій. Продукти первинного окислення олії гідропероксиди є нестійкими сполуками. За температур вищих від кімнатної вони розкладаються з утворенням альдегідів, кетонів, ефірів, спиртів та коротко ланцюгових вуглеводів, що викликає неприємний аромат в окислених оліях та погіршення їхніх смакових якостей [8, 19].



Рис. 4. Спектри збудження смуг фотолюмінесценції з $\lambda_{\max} = 390, 415$ та 430 нм свіжовитиснутої (криві 1, 1', 1'' відповідно) та олії, зістареної окисленням за умови доступу повітря в негерметично закриту тару протягом 2 років (криві 2, 2', 2'' відповідно), олії, зістареної окисленням під дією сонячного опромінення (криві 3, 3', 3'' відповідно), олії, окисленої пресуванням за температур (46 °C < t < 60 °C) (криві 4, 4', 4'' відповідно).

Fig. 4. Photoluminescence excitation spectra of $\lambda_{\max} = 390$, 415, and 430 nm bands of freshly pressed (curves 1, 1', 1", respectively) and oil aged by oxidation under the condition of air access in non-hermetically sealed containers for 2 years (curves 2, 2', 2", respectively), oil aged by oxidation under the influence of sunlight (curves 3, 3', 3", respectively), oil oxidized by pressing at temperatures (46 °C< t < 60 °C) (curves 4, 4', 4", respectively)

Отже, смуги люмінесценці в ділянці 370, 390, 415, 430 нм можуть бути сумарним результатом дії автота фотоокислення (незначного) лляної олії, враховуючи зберігання олії в холодильнику в закритій ємності. У праці [14] показано, що спектри збудження смуг люмінесценції з λ_{\max} = 390, 415 і 430 нм для зразків свіжовитисненої лляної олії; зразків олій, зістарених тривалим зберіганням; опромінених сонячним світлом протягом 50 годин; отриманих пресуванням у температурному діяпазоні 46° С < $t < 60^{\circ}$ С, являють собою добре структуровані смуги в ділянці 260, 295, 310 та 320 нм (рис. 4, криві 1, 1', 1" та 4, 4', 4"). Ідентичність спектрів збудження смуг люмінесценції з $\lambda_{\rm max}~=~390,\,415$ і 430 нм для свіжовитисненої лляної олії та зразків олій, зістарених різним часом зберігання, вказуює на їхню не тільки окисну природу.

А саме: спектральне положення смуг люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} = 390, 415, 430$ нм та їхніх спектрів збудження в ділянці 260, 295, 310, 320 нм добре збігаються зі спектрально-люмінесцентними характеристиками поліненасичених жирних кислот: ліноленової (ω -3), лінолевої (ω -6) та арахідонової в ізольованому вигляді [20]. Цілком можливо, що на першому етапі окислення свіжовитиснутої лляної олії певний внесок у люмінесценцію в ділянці 390–430 нм вносять ці поліненасичені жирні кислоти.



Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції лляних олій різного терміну зберігання під час збудження світлом з $\lambda_{\rm excit.}=350$ нм (криві 1–3): свіжовитиснута олія — крива 1; олія зістарена окисленням за умови доступу повітря в негерметично закриту тару протягом 2 років — крива 2; олія, зістарена окисленням за умови доступу повітря в негерметично закриту тару протягом 5 років — крива 3. Вставка: Залежність інтенсивності смуг люмінесценції олії від часу зберігання: $\lambda_{\rm max1}=470$ нм — крива 4; $\lambda_{\rm max2}=515$ нм — крива 5

Fig. 5. Photoluminescence spectra of linseed oils with different storage times upon excitation by light with $\lambda_{\text{excit.}} =$ 350 nm (curves 1–3): freshly pressed oil – curve 1; oil aged by oxidation under the condition of air access in a nonhermetically closed container for 2 years – curve 2; oil aged by oxidation under the condition of air access in a nonhermetically closed container for 5 years – curve 3. Inset: Dependence of the luminescence intensity bands $\lambda_{\max 1} =$ 470 nm – curve 4; $\lambda_{\max 2} =$ 515 nm – curve 5 from the oil storage time Проаналізуймо детальніше смуги люмінесценції з $\lambda_{\max} = 470$ та 515 нм. Інтенсивніший прояв цих смуг у спектрах люмінесценції зразків зістареної олії (див. рис. 3, криві 2, 3 та рис. 5, криві 2, 3), аніж у спектрах люмінесценції зразків свіжовитисненої олії (криві 1) підтверджує їхню окисну природу [14, 19–22].



Рис. 6. а) Спектри збудження смуг фотолюмінесценції з $\lambda_{\max} = 470$ нм (крива 1) та олії, зістареної окисленням за умови доступу повітря в негерметично закриту тару протягом 2 років (крива 2); б) Спектри збудження смуг фотолюмінесценції з $\lambda_{\max} = 515$ нм (крива 1) та олії, зістареної окисленням за умови доступу повітря в негерметично закриту тару протягом 2 років (крива 2)

Fig. 6. a) Photoluminescence excitation spectra of $\lambda_{\max} = 470 \text{ nm band} - \text{curve 1}$ and oil aged by oxidation under the condition of air access in a non-hermetically sealed container for 2 years - curve 2; b) Photoluminescence excitation spectra of $\lambda_{\max} = 515 \text{ nm band} - \text{curve 1}$ and oil aged by oxidation under the condition of air access in a non-hermetically sealed container for 2 years - curve 2

Однак варто зауважити, що люмінесценція в ділянці 515 нм та спектр збудження цієї смуги люмінесценції (рис. 6, криві 1, 2) відповідають свіченню вітамінів Е, В₂ і каротину [23, 24]. Таке спектральне перекриття смуг люмінесценції продуктів окислення лляної олії та вітамінів Е, В₂ і каротину в спектральній ділянці 450–520 нм ускладнює ідентифікацію цих вітамінів. Однак відмінність структури та інтенсивності смуг люмінесценції свіжовитисненої та зістареної олій (див. рис. 5), структури спектрів збудження люмінесценції смуг з максимумами в ділянці 470, 515 нм (рис. 6,а і 6,6), характерних для свіжовитиснутих та олій, зістарених часом зберігання, вказує на домінантний внесок у цих спектрах люмінесценції окисної компоненти люмінесценції, а саме: продуктів гідролізу [25], а також продуктів первинного та вторинного окислення [8, 21, 25]. Важливо зауважити, що ефект появи у спектрі збудження люмінесценції з $\lambda_{\max} = 515$ нм довгохвильових смуг у ділянці 350 і 370 нм може бути використаний для ідентифікації окисних процесів у лляній олії, а відтак зазначення часу її зберігання.

Зазначимо, що смуги люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} = 520$ та 530 нм для оливкової олії [15, 16, 24] також приписували вітаміну Е та каротину (попереднику вітаміну A).



Рис. 7. Спектри фотолюмінесценції лляних олій різного терміну зберігання у випадку збудження світлом з $\lambda_{\text{excit.}} = 405$ нм (криві 1–3): 1 — свіжовитиснута олія; 2 — олія, зістарена окисленням за умови доступу повітря в негерметично закриту тару протягом 2 років; 3 — олія, зістарена окисленням за умови доступу повітря в негерметично закриту тару протягом 5 років; Вставка: залежність інтенсивності смуг люмінесценції олії від часу зберігання: $\lambda_{\rm max1}~=~515$ нм — крива 4 та $\lambda_{\rm max2}~=~675$ нм — крива 5 Fig. 7. Photoluminescence spectra of linseed oils with different storage times upon excitation by light with $\lambda_{\text{excit.}}$ = 405 nm (curves 1–3): 1 - freshly pressed oil; 2 - oil aged by oxidation under the condition of air access in a nonhermetically sealed container for 2 years; 3 - oil aged by oxidation under the condition of air access in a non-hermetically sealed container for 5 years; Inset: dependence of the intensity of oil luminescence bands on storage time: $\lambda_{max1} = 515 \text{ nm}$ $- \text{ curve 4 and } \lambda_{\text{max2}} = 675 \text{ nm} - \text{ curve 5}$

Під час збудження люмінесценції свіжоотриманих лляних олій світловими квантами з довжиною хвилі $\lambda_{\rm excit.} = 405$ нм у спектрах люмінесценції свіжовитиснутої олії реєструється широка неелементарна смуга люмінесценції з максимумами в ділянці 470, 515, 568, 590 нм та смуга з $\lambda_{\rm max} = 675$ нм (рис. 7, криві 1-3), яку приписують піґменту хлорофілу [14, 15, 24–26]. Для олій з тривалим часом зберігання (понад 2 роки) у спектрі люмінесценції, збудженої за таких же умов, інтенсивність згаданої неелементарної смуги випромінювання зростає, а інтенсивність смуги люмінесценції хлорофілу з $\lambda_{\rm max} = 675$ нм зменшується, що вказує на розпад чи окислення цього піґменту в процесі зберігання олії (рис. 7, вставка, криві 4–5). Незначне збільшення інтенсивності смуг з $\lambda_{\rm max} = 470, 515$ та люмінесценції в ділянці 568 і 590 нм у спектрі люмінесценції зістареної олії підтверджує належність цих смуг люмінесценції продуктам окислення лляної олії. Однак зауважимо, що підвищення інтенсивності окисних смуг люмінесценції з $\lambda_{\rm max} = 568$ та 590 нм нівелює окислення вітамінів B₂ і каротину, що супроводжується їх зменшенням під час зберігання олії.

IV. ВИСНОВКИ

1. Люмінесцентний аналіз лляної олії підтверджує літературні дані про те, що вона містить люмінесцентно активні сполуки: фенол, токоферол, поліненасичені жирні кислоти (лінолева, ліноленова, арахідонова), вітаміни (B₂, E), каротин (попередник вітаміну A), піґмент хлорофіл та продукти окислення складників олії.

2. Тривалий термін зберігання олії (понад 2 роки)

- [1] A. Cert, W. Moreda, M. C. Pérez-Camino, J. Chromatogr. 881, 131 (2000); https://doi.org/10.1016/S0 021-9673(00)00389-7.
- [2] I. F. Drozd, Byuleten Instytutu zernovoho hospodarstva 40, 72 (2011).
- [3] A. H. Stark, Z. Madar, Nutr. Rev. 60, 170 (2002); https: //doi.org/10.1301/002966402320243250.
- [4] M. R. Ogborn, E. Nitschmann, N. Bankovic-Calic, H. A. Weiler, H. Aukema, Lipids 37, 1059 (2002); https: //doi.org/10.1007/s11745-002-1001-4.
- [5] G. K. Paschos, F. Magkos, D. B. Panagiotakos, V. Votteas, A. Zampelas, J. Clin. Nutr. 61, 1201 (2007); https://doi.org/10.1038/sj.ejcn.1602631.
- [6] T. Yamaguchi *et al.*, Prostaglandins Leukot. Essent. Fat. Acids 94, 83 (2015); https://doi.org/10.1016/j.plef a.2014.11.009.
- [7] H. Pereira et al., Mar. Drugs 10, 1920 (2012); https: //doi.org/10.3390/md10091920.
- [8] B. M. Berto, R. K. A. Garcia, G. D. Fernandes, D. Barrera-Arellano, G. G. Pereira, Grasas y Aceites 71, e337 (2020); https://doi.org/10.3989/gya.1059182.
- [9] E. Sikorska *et al.*, Int. J. Food Sci. Technol. **43**, 52 (2008); https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.20 06.01384.x.
- [10] K. I. Poulli, G. A. Mousdis, C. A. Georgiou, Food Chem. 117, 499, (2009); https://doi.org/10.1016/j.foodch em.2009.04.024.
- [11] M. E. Khosroshahi, Opt. Photonics J. 8, 247 (2018); ht tps://doi.org/10.4236/opj.2018.87021.
- [12] Y. G. M. Kongbonga *et al.*, Food Nutr. Sci. 2, 692 (2011); https://doi.org/10.4236/fns.2011.27095.
- [13] L. Mei, D. J. McClements, J. Wu, E. A. Decker, Food Chem. 61, 307 (1998); https://doi.org/10.1016/S030 8-8146(97)00058-7.

спричиняє: а) окислення та розпад фенолів, токоферолів, поліненасичених жирних кислот (лінолевої, ліноленової, арахідонової), вітамінів В₂ та Е, що супроводжується підвищенням інтенсивності у спектрах люмінесценції смуг з максимумами $\lambda_{max2} = 370$, 390, 415, 430, 470, 515, 568 та 590 нм; б) зміни структури спектрів збудження люмінесценції сполук: фенолів, токоферолів, поліненасичених жирних кислот (лінолевої, ліноленової, арахідонової), вітамінів В₂ і Е, каротину (попередника вітаміну А); в) зменшення інтенсивності смуг люмінесценції фенолу, токоферолу та піґменту хлорофілу.

3. Зміни в структурі спектрально-люмінесцентних характеристик складників лляної олії: фенолів, токоферолів, поліненасичених жирних кислот (лінолевої, ліноленової, арахідонової), вітамінів В₂ та Е, каротину, піґменту хлорофілу та продуктів окислення складників лляної олії — можуть бути використані для ідентифікації окисних процесів олії під час її зберігання.

- [14] S. Myagkota et al., J. Fluoresc. 32, 1991 (2022); https: //doi.org/10.1007/s10895-022-02993-4.
- [15] N. Dupuy et al., J. Agric. Food. Chem. 53, 9361 (2005); https://doi.org/10.1021/jf051716m.
- [16] M. Zandomeneghi, L. Carbonaro, C. Caffarata, J. Agric. Food. Chem. 53, 759 (2005); https://doi.org/10.102 1/jf048742p.
- [17] S. Kovalyshyn et al., Prz. Elektrotech. 2022, 79 (2022); https://doi.org/10.15199/48.2022.01.13.
- [18] P. Mishra, L. Lleó, T. Cuadrado, M. Ruiz-Altisent, N. Hernández-Sánchez, Eur. Food Res. Technol. 244, 565 (2018); https://doi.org/10.1007/s00217-017-2 984-1.
- [19] E. Sikorska et al., Foods 8, 665 (2019); https://doi.or g/10.3390/foods8120665.
- [20] E. Sikorska, I. Khmelinskii, M. Sikorski, Analysis of Olive Oils by Fluorescence Spectroscopy: Methods and Applications (IntechOpen, London, 2012). https://doi.org/ 10.5772/30676.
- [21] A. Lobo-Prieto, N. Tena, R. Aparicio-Ruiz, D. L. García-González, E. Sikorska, Foods 9, 1846 (2020); https:// doi.org/10.3390/foods9121846.
- [22] G. Corradini Maria *et al.*, AIMS Biophys. 3, 319 (2016); https://doi.org/10.3934/biophy.2016.2.319.
- [23] P. Baltazar, N. Hernández-Sánchez, B. Diezma, L. Lleó, Agronomy 10, 41 (2020); https://doi.org/10.3390/ag ronomy10010041.
- [24] V. D. Silva et al., J. Spectrosc. 2005; https://doi.or g/10.1155/2015/803705.
- [25] N. B. Kyriakidis, P. Skarcalis, J. AOAC Int. 83, 1435 (2000); https://doi.org/10.1093/jaoac/83.6.1435.
- [26] A. Lobo-Prieto et al., Food 9, 1846 (2020); https://do i.org/10.3390/foods9121846.

TIME DEPENDENCIES OF THE SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF LINSEED OILS

S. Myagkota¹, R. Shevchuk¹, O. Sukach¹, A. Pushak², J. Len³ O. Mazurak¹, I. Solovodzinska¹, H. Uiheliy¹, O. Golubets⁴, T. Malyy⁵

¹ Lviv National Environmental University, 1, V. Velykoho St., Dubliany, Lviv region, UA-30831, Ukraine,

² Ukrainian Academy of Printing, 19, Pid Holoskom St., Lviv, UA-79020, Ukraine.

³Lviv Research Expert Forensic Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine,

24, Kyunyshinna St., Lviv, UA-79040, Ukraine,

⁴Scientific and Research Center for Products Testing. State Enterprise "Ukrmetrteststandard",

4, Metrologichna St., Kyiv, ŬA-03143, Ukraine,

⁵ Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyrylo & Mefodiy St., Lviv, UA-79005, Ukraine

The research investigates the spectral-luminescent properties of linseed oils obtained through cold pressing, depending on the storage duration under domestic conditions (in a refrigerator at 4° C, in the absence of sunlight). We recorded a notable decline in the luminescence intensity bands of the oil components (tocopherols, polyunsaturated fatty acids, vitamins, pigments) alongside an escalation in the luminescence intensity of their oxidation products, correlating with the duration of oil storage under domestic conditions. Our findings indicate that prolonged oil storage (exceeding two years) results in the oxidation and degradation of phenols, tocopherols, polyunsaturated fatty acids (linoleic, linolenic, arachidonic), vitamins B₂ and E, precursor of vitamin A (carotene), chlorophyll pigment.

Key words: linseed oil, polyunsaturated fatty acids, carotene, vitamin B₂, chlorophyll, oxidation products, tocopherol, phenol.