

Научная статья

УДК 665.35/ 543.424

DOI: 10.17586/2310-1164-2025-18-3-79-112

Методы Фурье ИК-спектроскопии и рефрактометрии в исследовании промышленных модифицированных и натуральных растительных масел

А.П. Нечипоренко^{1*}, О.С. Везо², Л.В. Плотникова², В.Е. Ситникова¹, А.С. Бидный³¹Университет ИТМО, Россия, Санкт-Петербург²Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, Санкт-Петербург³ООО «Алмазная Долина», Россия, Москва

*allanech2512@yandex.ru

Аннотация. Методами Фурье ИК-спектроскопии и рефрактометрии проведено сравнительное исследование оптических свойств расширенной серии образцов жидких растительных масел – свежесжатых методом холодного прессования, натуральных промышленных нерафинированных и рафинированных масел разных производителей и классификационных групп в зависимости от условий их термообработки, промышленных образцов масел, модифицированных методами оксидирования, полимеризации, гидрогенизации, и их купажей. В сопоставлении со спектрами ряда образцов масличного сырья – семян и орехов, пятидневных проростков семян конопли – проиллюстрировано изменение оптических свойств в результате трансформации естественной природной системы цис-транс-конъюгированных и цис-изолированных кратных связей жирных кислот масел в транс-изолированные конформации техногенной природы – механический холодный отжим, рафинирование, термообработка.

Ключевые слова: растительные масла; транс-изомеры; оптические свойства жидких растительных масел; Фурье ИК-спектроскопия

Благодарность: авторы благодарят д-ра техн. наук, главного научного сотрудника Федерального научного центра лубяных культур И.Э. Миневиц за предоставление образцов семян льна

Original article

Fourier methods of IR spectroscopy and refractometry in the study of industrial modified and natural vegetable oils

Alla P. Nechiporenko^{1*}, Olga S. Veso², Ludmila V. Plotnikova², Vera E. Sitnikova¹, Alexey S. Bidny³¹ITMO University, St. Petersburg, Russian²St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia³Almaznaya Dolina LLC, Moscow, Russia

*allanech2512@yandex.ru

Abstract. Using Fourier infrared spectroscopy and refractometry, we made a comparative study of the optical properties for the extended series of samples of liquid vegetable oils – non-industrial, freshly squeezed from seeds by the pressing method, natural industrial unrefined, and refined from different manufacturers and classification groups, depending on the conditions of their heat treatment, industrial samples of oils modified by oxidation, polymerization, hydrogenation, and their blends. Compared to the spectra of a number of samples of oilseeds and nuts, as well as 5-day-old hemp seedlings, the transformation of the natural system of cis-trans-conjugated fatty acid double bonds into trans-isolated conformations of a technogenic nature – mechanical cold pressing, refining, and heat treatment – is illustrated.

Keywords: vegetable oils; trans isomers; optical properties of liquid vegetable oils; Fourier infrared spectroscopy

Acknowledgments: The authors thank Dr. Sci. (Eng.) I. E. Minevich, Chief Researcher at the Federal Scientific Center for Bast Fiber Crops, for providing samples of flax seeds

Введение

Общеизвестен широкий спектр применения растительных масел в повседневной жизни и различных отраслях пищевой промышленности [1–4], косметологии, медицинской практике и фармацевтике при лечении и изготовлении препаратов лечебно-профилактического профиля [5–9], обусловленных комплексом разнообразных полезных биологических свойств природного сырья. Растительные масла используются в производстве такой продукции как глицерин, стеарин, мыло, жирные кислоты, а также в многочисленных сферах технических производств – лаки, краски, олифы, биотопливо, индустриальные масла для техоборудования, гидравлических установок, двигателей внутреннего сгорания, пневматического инструмента и т. д. [10–14].

Кроме того, жидкие растительные масла, извлекаемые из семян растений (ореховое, маковое, сафлоровое, кедровое, конопляное, льняное), издревле использовались в живописи в качестве связующего для порошка пигмента, образующего вязкую красочную массу и являющегося пленкообразующим компонентом высыхающих художественных масляных красок [15, 16]. Художники использовали растительные масла в сочетании с восками, смолами, парафином для придания краскам вязкости, а красящие вещества исключительно природного происхождения (охра, сурик, киноварь, сажа, мел и др.). Красящие вещества органического происхождения добывались из растений и простейших животных организмов – моллюсков, рачков, насекомых.

Со временем многие натуральные пигменты были вытеснены искусственными. Первые синтетические масляные краски были выпущены в 1841 году фирмой Winsor & Newton, основанной двумя молодыми англичанами – химиком Уильямом Винзором и художником Генри Ньютоном, которая и сегодня является лидирующим производителем высококлассных красок для живописи нового поколения. Во второй половине XX века при изготовлении художественных масляных красок вместо натуральных высыхающих масел стали использовать их синтетические аналоги: переэтерифицированные, алкидные масла, дегидратированное касторовое масло с рядом улучшенных характеристик – увеличение скорости высыхания практически в два раза, формирование эластичной пленки, не уступающей по прочности пленкам льняного масла, улучшение пастозности без добавления воска. Однако идентификация этих новых связующих традиционными химическими и физико-химическими методами оказалась практически невозможной, особенно в образцах красочного слоя с многокомпонентным составом, что создает немалые проблемы при экспертизе датировки, подлинности и реставрации художественных произведений [17–19].

Менее известно использование растительных масел при обработке драгоценных камней в ювелирной промышленности как одного из способов их облагораживания [20, 21]. История промасливания минералов для исправления природных дефектов – заполнение трещин и пустот, вытеснение, растворение или снижение видимости вкраплений, портящих их внешний вид, уходит корнями в Древнюю Грецию. Но материал, используемый для этой процедуры в наше время, остался тот же, что и века назад. Промасливание делает камень более прозрачным, блестящим, ярким, с насыщенным ровным цветом, позволяя подчеркнуть его естественную красоту, и более крепким и устойчивым к повреждениям при ювелирной обработке и установке в украшения [22, 23]. Не так давно для повышения качества самоцветов, наряду с термообработкой и облучением, ювелиры также начали использовать различные синтетические материалы, включая эпоксидные смолы и полимеры. Исследования мирового рынка драгоценных камней показывают, что, например 80–90% изумрудов, редко имеющих чистую форму из-за естественных включений, характерных для разных месторождений, и особенностей геологических условий, в которых они растут, подвергаются улучшениям [24], что важно при экспертизе качества природных самоцветов и методов их облагораживания, влияющих на стоимость готовых ювелирных изделий [25, 26].

Качество того или иного масла, используемого как для живописных масляных красок, так и промасливания ювелирных минералов, всецело определяется стойкостью его связующего эффекта – устойчивости образующейся масляной пленки (линоксин) к различным внешним воздействиям, которая характеризуется сроком, характером и видом чрезвычайно сложного и многофакторного процесса его высыхания. По способности спонтанно превращаться в твердые вещества – пленкообразующей способности, масла, используемые в художественных красках и в ювелирной промышленности, подразделяются в основном на три группы:

- первую составляют сравнительно быстро высыхающие масла, образующие твердую, прочную пленку: тунговое, льняное, конопляное, маковое, сафлоровое и др.;
- во вторую входят полувсыхающие масла с меньшей пленкообразующей способностью и скоростью высыхания: подсолнечное, кунжутное, хлопковое, кукурузное, соевое, рапсовое и др.;
- к третьей относятся не высыхающие, только загустевающие на воздухе масла с образованием тонкой, мягкой поверхностной пленки: оливковое, миндальное, кокосовое, пальмовое, фисташковое и многие другие или ее не образующие (касторовое).

Способность масел к пленкообразованию определяется составом триглицеридов, из которых они состоят на 93–98%, – эфиров трехатомного спирта глицерина в виде структурного скелета молекулы, являющегося неизменным для всех масел, и остатков высших жирных кислот разной степени насыщенности. Именно состав остатков кислот, степень их ненасыщенности и распределение по позициям в молекулах триглицеридов полностью обуславливают свойства, разнообразие, способность к пленкообразованию и высыханию масел.

Основой пленкообразования растительных масел являются содержащиеся в них жирные полиненасыщенные кислоты (ПНЖК) – линолевая и линоленовая, имеющие две и три двойные связи соответственно. Остатки мононенасыщенной олеиновой кислоты, которая присутствует во всех маслах в количестве не менее 10% (а иногда и более 50%), обуславливают жидкое состояние масел. В состав большинства масел входит пальмитиновая кислота, но главным компонентом из группы насыщенных (не имеющих двойных связей) кислот в высыхающих маслах является стеариновая. В процентном соотношении в маслах содержится 85–90% непредельных кислот и 7–10% предельных. Линоленовая кислота больше всех способствует скорости высыхания масел (в меньшей степени – линолевая), поэтому льняное масло, содержащее больше всего линоленовой кислоты, высыхает быстрее других.

Степень ненасыщенности жирных кислот (число двойных связей) принято выражать йодным числом, показывающим, какое количество йода в процентах может присоединить к себе масло. Чем выше показатель йодного числа масла, тем быстрее оно сохнет. Условно масла с йодным числом более 130 считаются высыхающими, с числом 115–130 – полувысыхающими, а с йодным числом менее 115 – невысыхающими.

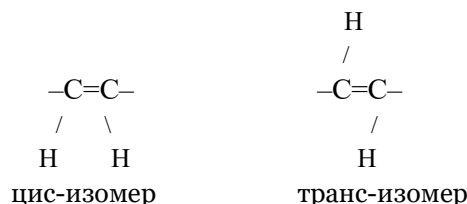
Природные жирные кислоты различаются не только длиной цепочек и числом двойных связей, но и их положением в углеродной цепи – изолированные ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), разделенные CH_2 -группой, или сопряженные ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$), конъюгированные. От их положения и статуса существенно зависит скорость пленкообразования масел. Так α -элеостеариновая кислота, изомер линоленовой, так же с тремя, но сопряженными двойными связями, в больших количествах присутствующая в тунговом масле, предопределяет экстремально высокую скорость его пленкообразования и высыхания.

Характерной особенностью ряда растительных масел является природная способность к спонтанной полимеризации при повышенных температурах, веками используемая с целью их сгущения (уплотнения) и получения более прочных, эластичных и водостойких пленок. Сгущенные масла приобретают вязкость, благодаря повышению коэффициента преломления улучшенные оптические свойства, делая краски более свежими, яркими, а образующаяся при высыхании пленка меньше деформирует красочный слой, сморщивается, тускнеет, желтеет. Сегодня в промышленных условиях сгущенные масла получают по двум базовым технологиям – окисированные (уплотненные) и модифицированные термически без участия кислорода (полимеризованные) [1, 2].

Окисидирование (окисление) рафинированных масел осуществляют кислородом воздуха путем непрерывной продувки при температуре 90–150°C в течение нескольких часов, часто в присутствии катализатора для ускорения процесса. Окисированные масла можно получать и в домашних условиях, используя технологии древних мастеров – выдерживая масло в открытом сосуде на солнце («вареное на солнце»), но на эту процедуру уходит как минимум 1–2 года.

Окисидирование, естественное или искусственное, сложный многофакторный процесс, обусловленный комплексом параллельно и поэтапно протекающих реакций: образование кислородсодержащих функциональных групп – гидроксиперекисей; межмолекулярных сшивок, пероксидных мостиков ($-\text{O}-\text{O}-$), которые формируют пространственную полимерную структуру триглицеридных агрегатов; десатурация, превращение одинарной связи в ацильных цепях ($\text{C}-\text{C}$) в кратные – спонтанный процесс преобразовывая насыщенных жирных кислот в ненасыщенные, катализируемый в природных условиях ферментами десатуразами, ферментами, регулирующими физико-химические свойства, требует наличия молекулярного кислорода и происходит в аэробных условиях. Процесс окисидирования сопровождается целым рядом побочных реакций, приводящих к образованию разнообразных низкомолекулярных продуктов деструкции, существенным образом влияющих на процесс высыхания.

Полимеризацию осуществляют, нагревая масло без доступа воздуха при 250–300°C в закрытых баках с электрообогревом в вакууме или в атмосфере углекислого газа и в присутствии сикативов для предотвращения окисления. Художники прошлого масло варили на огне. При бескислородной высокотемпературной полимеризации образуются межмолекулярные сшивки, формирующие трехмерную пространственную сетку триглицеридов. Количество образовавшихся при этом межмолекулярных – С-С-связей характеризует степень полимеризации сгущенного масла. Результатом обоих механизмов сгущения является образование транс-изомеров. Как известно, двойные связи природных ненасыщенных жирных кислот в основном имеют цис-конфигурацию, ее намного более стабильный изомер транс-конфигурации встречается достаточно редко и в небольших количествах [27, 28]:



Десатурация, цис-транс-изомеризация изолированных и конъюгированных кратных связей, изомерия по положению двойной связи в ненасыщенных жирных кислотах, полимеризация обуславливают различные физические и физиологические свойства масел. При всей очевидной пользе таких преобразований в структуре растительных масел для художественных красок, облагораживания минералов и многих других технических целей, формирование транс-изомеров приводит не только к снижению их качества как пищевых продуктов, но и делает очень опасными [29–34]. Большинство транс-изомеров жирных кислот, образующихся в растительных маслах в процессе выделения из сырья, очистки, рафинирования, отбеливания, дезодорации и воздействия высоких температур практически на всех этапах производства в результате превращения цис-изомеров в транс-конфигурации в природе встречаются в следовых количествах.

По характеру модифицирования структуры и свойств натуральных жидких растительных масел близки процессы их частичной гидрогенизации (гидрирования) [1, 2], которые происходят при пропускании водорода под давлением через масло, нагретое до 180–200°C. При этом часть ненасыщенных жирных кислот, превращаясь в насыщенные, делает продукт твердым.

Автором метода гидрогенизации является французский химик Поль Сабатье (1897 г.), получивший за свое открытие в 1912 г. Нобелевскую премию. Частично гидрогенизированные растительные жиры (саломасы) буквально ворвались и начали свое ошеломляющее шествие в различных сферах пищевых производств в 1909 г. (Procter and Gamble). Целевое назначение состояло в получении из дешевого растительного масла твердого и полутвердого жирового продукта (как альтернативу сливочному маслу), устойчивого к окислению, что продлевало срок его хранения в разы. Результатом последующих разработок явились маргарины, спреды, специализированные кондитерские, кулинарные и фритюрные жиры, топленые смеси – сливочно-растительные, растительно-сливочные, растительно-жировые и пр., содержание транс-жиров в которых могло достигать до 60% [32–34].

В России первая установка для гидрогенизации жиров заработала в 1909 г. в Казани под руководством химика-органика и технолога С.А. Фокина. В СССР первый маргариновый завод, производящий гидрожиры, был запущен в 1930 г. в Москве. Расцвет наивысшей популярности транс-жиров пришелся на середину XX в. Именно промышленно произведенные синтетические транс-жиры – продукт технологического процесса, стали основным двигателем бурного развития индустрии фаст-фуда и фритюрной продукции. Но даже если в качестве фритюрного или попкорнового жира используется натуральное масло, при его многократном или длительном использовании значительная часть ненасыщенных жирных кислот быстро переходит из цис-формы в транс-изомеры.

Понадобилось более 80 лет, чтобы понять, что гидрогенизированные жиры вредят здоровью [35–38], хотя впервые об опасности транс-жиров для сердечно-сосудистой системы стало известно в 1957 г. благодаря исследованиям американского химика Фреда Куммероу. Он опубликовал результаты своей работы, но научное сообщество проигнорировало открытие. Только в 2013 г. в США был принят закон о запрете транс-жиров, но ученый не дождал до этого события всего несколько месяцев, ему было 102 г.

Многочисленные исследования ученых разных стран, начиная с 1990 г., доказывают отрицательное влияние гидрогенизированных жиров на сердечно-сосудистую, нервную системы, печень, отмечен повышенный риск провокации атеросклероза, болезни Альцгеймера, рака молочной железы, простаты, диабета второго типа, нарушений в мужской и женской репродуктивной системе, ожирения, воспалительных процессов, депрессивных расстройств, раздражительности и агрессии, показана прямая связь с процессом старения [32, 39–42]. Научные работы свидетельствуют, что транс-жиры усиливают стерильные воспалительные процессы, тем самым усугубляя течение хронических болезней. Согласно данным ВОЗ, от разных заболеваний именно по причине перегруженности продуктов питания транс-жирами ежегодно умирает порядка полумиллиона человек.

Большинство ненасыщенных жирных кислот в необработанном виде, имея нестабильные цис-изомеры, подвергающиеся ферментативному расщеплению, легко усваиваются организмом человека. Более жесткая конфигурация транс-изомеров чужда, но, попадая с пищей, они могут замещать «правильные» жирные кислоты, приводя к серьезным нарушениям на молекулярном уровне. Оказавшись в составе фосфолипидов клеточных мембран, транс-изомеры жирных кислот серьезно искажают природные функции молекул трансмембранных белков, нанося вред гормональной и ферментной системам организма [43]. Из-за прямой конфигурации молекулы транс-жирных кислот могут более плотно упаковываться, повышая твердость не только пленок живописных красок и маргаринов, но и клеточных мембран на всех уровнях живого организма.

Транс-изомеры обнаруживаются в жировой части практически всех органов и тканей, включая нервные клетки и сетчатку глаза [44, 45]. Содержание привнесенных с пищей транс-изомеров в разных органах может составлять 6–15% [46]. Они передаются с молоком матери младенцу. Классификация грудного молока на основе содержания транс-жирных кислот показала влияние на его качество рациона матери [47, 48]. В жире женского молока найдено транс-изомеров: 1% в Испании, 2% во Франции, 4% в Германии, 7% в Канаде и США, у отдельных женщин до 18%.

Природные транс-изомеры присутствуют в тканях, жире и молоке жвачных животных (коровы, козы, овцы, кенгуру и др.) в количестве 4–8% как результат жизнедеятельности бактерий в их многокамерном желудке – естественной биогидрогенизации, протекающей при температурах биоты с участием ферментных систем. При этом содержание транс-изомеров и их профиль определяется преимущественным рационом питания животного [49].

Ужасающее впечатление от данных, полученных через 100 лет после изобретения транс-модифицированных жиров, стало основой для изменения законодательства в сфере их производства и использования в пищевой промышленности большинства развитых стран. В 2018 г. ВОЗ поставила глобальную цель – полный запрет на использование частично гидрогенизированных жиров в пищевой промышленности к 2023 г. и 14 стран выбрали эту стратегию, имея сегодня право на получение сертификата на заслуги этих государств в борьбе за здоровье своих граждан. Первой в мире трансизомеры победила Дания, введя запрет еще в 2003 г. В целом странам, которые сразу внедрили строгие ограничения, удалось добиться снижения смертности от сердечно-сосудистых заболеваний за 10 лет на 25%. Еще 26 стран были готовы в ближайшие два года присоединиться к запрету искусственных транс-жиров. Однако, более 100 стран до сих пор не могут отказаться от производства или уменьшить их количество в своих продуктах питания. Рекомендую ограничивать потребление транс-жиров на уровне не более 1% на 100 г. продукта, ВОЗ разработала дорожную карту REPLACE – «Стратегия вывода из употребления промышленно произведенных трансжиров», комплекс мер из шести шагов, призванных стимулировать потребление более полезных для здоровья масел и жиров и отказ от промышленно производимых трансжиров на своей территории. Но ВОЗ дает только рекомендации по потреблению трансжиров, а не по их производству. Нужны законодательные меры не только по выводу из промышленного производства и употребления искусственных трансжиров, но и контроль за их соблюдением, а также повышение уровня информирования населения [50].

России в опубликованных списках нет. Склоняясь к более умеренной стратегии вывода трансжиров из употребления, Роспотребнадзором с 1 января 2018 г. введено регулирование их содержания в масложировой продукции – не более 2 г на 100 г продукта, подразумевая не запрет, а ограничения. Информация о количестве трансжиров в продукции должна обязательно отражаться на потребительской

упаковке. Это прописано в ТР ТС 024/2011 «Технический регламент на масложировую продукцию» от 9.12.2011 г. с изм. на 2015 г., и по этому пути РФ идет вместе с Арменией, Белоруссией, Казахстаном и Кыргызстаном. В ВОЗ [51] приветствуют усилия России по борьбе с трансжирами, но отмечают, что в стране, как и у остальных членов Евразийского экономического союза, есть проблема – недостаток лабораторного потенциала для проведения тестов на трансжиры в продуктах. Это было отмечено на совещании Европейского регионального бюро ВОЗ в феврале 2019 г.

В настоящее время механизмы воздействия трансжиров на биологические системы активно изучаются. Исследования последних двух десятилетий показали, что с транс-изомерами не так все однозначно. В ряде работ [52–58] отмечен положительный биологический эффект при лечении некоторых заболеваний с использованием ди- и триеновых жирных кислот (вакценовой, руменово́й, пунициево́й, α -элеостеарино́вой), которые в составе своих молекул имеют конъюгированные двойные связи и в цис-, и в транс-конфигурациях. Антиканцерогенные, антитератогенные, антидиабетические свойства, способность регулировать метаболизм липидов послужили доказательной базой для возможности отнести эти кислоты к функциональным факторам питания. Для ВОЗ это стало основанием к помилованию конъюгированных транс-изомеров с формулировкой: «транс-изомеры жирных кислот – это все геометрические изомеры моно- и полиненасыщенных жирных кислот, имеющие неконъюгированные углерод-углерод двойные связи, разделенные по крайней мере одной метиленовой группой в транс-конфигурации».

Однако ряд авторов [52, 59, 60] ставит под сомнение поспешность такого обобщения из-за недостаточности на сегодняшний день результатов клинических исследований, полагая, что решение вопроса о конъюгированных транс-изомерах это все же дело будущего. Основанием послужили результаты ряда работ [61, 62], показавшие, что наиболее исследованные изомеры конъюгированной линолевой кислоты в ряде случаев (атеросклероз, онкологические процессы) могут оказывать противоположное воздействие на организм.

Сегодня известен широкий круг инструментальных методов, привлекаемых к исследованию произведений искусств масляной живописи [63–65], в том числе и метод Фурье ИК-спектроскопии [66, 67], в диагностике природных и синтетических драгоценных камней и ювелирных изделий именно ему отдается предпочтение [68–70]. В различных сферах пищевой промышленности метод Фурье ИК-спектроскопии успешно используется при исследовании показателей качества и безопасности, процессов окисления, влияния биологически активных добавок, выявления фальсификации жидких растительных масел [71–75] и продуктов их химической модификации при температурной обработке и жарке [76–80]. В 2012 г. метод стандартизирован в России (ГОСТ 31754–2012. Масла растительные, жиры животные и продукты их переработки. Методы определения массовой доли трансизомеров жирных кислот; ГОСТ 3344–2015. Масла растительные. Определение показателей качества и безопасности методом спектроскопии в ближней инфракрасной области) для оценки содержания транс-изомеров в пищевых продуктах.

Цель данной работы – сравнительное исследование оптических свойств продуктов промышленного транс-модифицирования жидких растительных масел методами окислирования, полимеризации и гидрогенизации в сопоставлении с образцами натуральных промышленных пищевых масел разных классификационных групп и сырьевым материалом для их производства.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования выбраны три серии образцов жидких растительных масел разных классификационных групп: сырые свежесжатые методом холодного прессования – образцы 1–4 (магазин «Кладовая пасечника», Россия); промышленные отечественных и зарубежных производителей в зависимости от экспозиции и температуры обработки нерафинированные – образцы 5–8, и рафинированные – образцы 9–17; транс-модифицированные промышленными методами окислирования, полимеризации, гидрирования – образцы 18–20 (таблица 1), и их купажи. Кроме того исследовали ряд образцов семян и орехов сетевой торговли как сырьевой материал в производстве жидких растительных масел, серию отечественных семян льна разных сортов (Северный Алтай, Росинка, Томский-17, Пересвет), серию одно-пятидневных образцов проростков семян конопли

(ФНЦ лубяных культур, Тверь) и два образца маргарина марки МТ и «Хозяюшка». В качестве вспомогательных материалов использованы альбумины животного происхождения, полисахариды семян льна, глюкоза, фруктоза.

Таблица 1. Рефрактометрические показатели объектов исследования

Table 1. Refractometric indicators of the objects under study

Образцы	Наименование	nD	ИЧ	Жир, %
1	кунжутное сырое холодный отжим	1,47262	95,15	58,32
2	подсолнечное холодный отжим	1,47334	99,31	59,41
3	льняное сырое холодный отжим	1,48070	142,75	70,82
4	конопляное сырое холодный отжим	1,47735	122,80	65,57
5	маковое нерафинированное	1,466771	104,24	60,70
6	сафлоровое нерафинированное	1,468605	115,06	63,54
7	льняное нерафинированное	1,474911	153,22	73,59
8	касторовое нерафинированное	1,47903	134,84	68,74
9	подсолнечное Третьяковское, рафин.	1,467568	108,93	61,93
10	льняное рафинированное	1,472991	141,45	70,48
11	оливковое-1 Испания, рафин.	1,467664	108,49	62,08
12	оливковое-2 Испания, рафин.	1,461592	74,32	52,88
13	оливковое-1 Италия, рафин.	1,461550	74,08	52,82
14	оливковое-2 Италия, рафин.	1,461520	73,91	52,77
15	оливковое-1 Греция, рафин.	1,467554	108,84	61,91
16	оливковое-2 Греция, рафин.	1,467531	108,71	61,87
17	тунговое рафинированное	1,500436	322,48	119,89
18	льняное уплотненное	1,477810	171,25	78,38
19	льняное полимеризованное	1,479511	181,97	81,24
20	касторовое гидрогенизированное	1,463217	83,60	55,30

Рефрактометрические показатели исследуемых образцов масел – показатель преломления (nD), йодное число (ИЧ) и жирность (% масс.), приведенные в таблице 1, снимали на высокоточном цифровом рефрактометре Abbemat WR/MW (Anton Paar, Австрия) на длине волны 589,3 нм при 40°C. Измерения проводились с использованием оборудования Центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники Научного парка СПбГУ в рамках проекта 125021702335-5.

Колебательные спектры (32 скана) всех жидких и твердых объектов исследования получали на Фурье-спектрометре Tensor 37 (Bruker, Германия) с алмазным НПВО элементом, управляемым программным пакетом OPUS со стандартными градуировочными возможностями, в диапазоне частот 4000–600 см⁻¹ в формате поглощения. Обработка полученных данных проводилась в программе Origin.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 в диапазоне 3100–600 см⁻¹ приведен общий вид ИК-спектров макового, сафлорового и льняных масел, типичный для всех категорий растительных масел и животных жиров. В высокочастотной области (3020–2800 см⁻¹) их спектров регистрируются колебания СН_n-группировок, а узкой интенсивной полосой в области 1743 см⁻¹ колебания С=О-групп жирных кислот. В низкочастотном регионе (1500–700 см⁻¹) полосой средней интенсивности 1160 см⁻¹ представлены колебания С-О-связей глицериновых сшивок с жирными кислотами в составе триглицеридов [81]. Несмотря на общую близость рисунка спектров, разница в оптических свойствах заметна во всех областях шкалы волновых чисел.

Более наглядно сходство и различие в оптических свойствах рассматриваемых масел, обусловленные их жирно-кислотным составом, позволяют увидеть выделенные и увеличенные фрагменты спектров на рисунке 2. Фрагмент «а» рисунка представляет высокочастотную область спектра, где полосами в области 2960–2955 см⁻¹ проявляются валентные колебания СН₃-группировок жирных кислот. Интенсивные полосы 2924–2922 и 2853 см⁻¹, характеризуют соответственно валентные асимметричные

и симметричные колебания метиленовых CH_2 -групп, указывают на снижение количества С-С-связей для рассматриваемых образцов масел в последовательности – 1, 5, 2, 4, 3. Напротив, увеличение интенсивности слабой полосы 3010–3008 cm^{-1} , ответственной за валентные колебания цис- CH -групп при двойной связи ($-\text{CH}=\text{CH}-$) – в порядке 5, 1, 2, 3, 4, говорит об увеличении их числа в данном ряду образцов (рисунок 2б).

Аналогичная последовательность просматривается и для полосы 722 cm^{-1} (рисунок 2в), характеризующей деформационные колебания цис- CH -группировок при изолированной двойной связи. Причем, следует отметить разнонаправленное изменение интенсивности полос 3010–3008 и 722 cm^{-1} (рисунок 2б, 2в) в спектрах образца 18 (небольшое увеличение, кр. 4) и образца 19 (заметное снижение, кр. 5) относительно (кр. 3) образца 7. Снижению количества цис-двойных изолированных связей соответствует увеличение С-С-связей, что идентифицируется по росту интенсивности полос, характеризующих колебания CH_2 -функциональных групп в высокочастотной области (рисунок 2а).

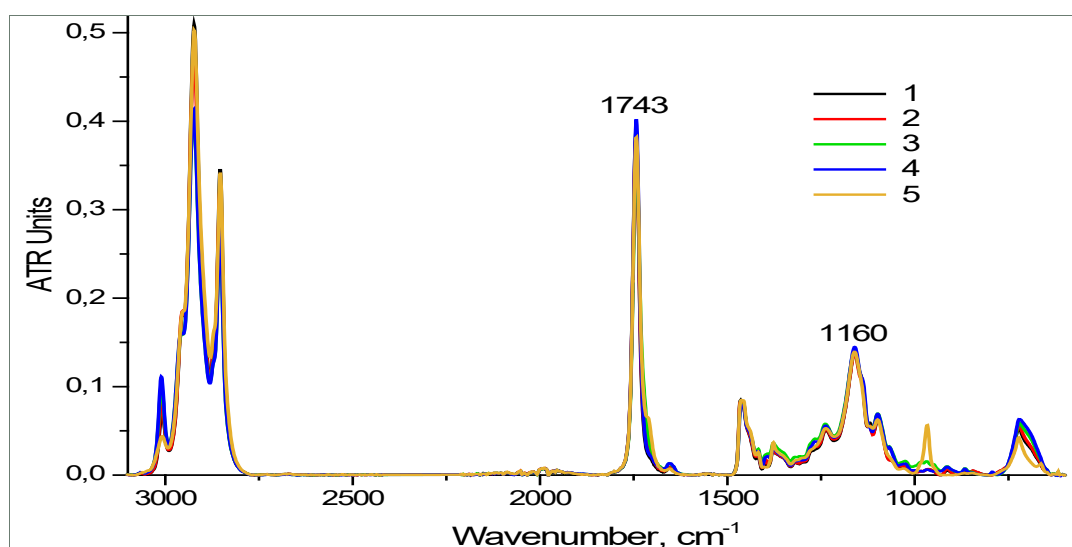


Рисунок 1 – Общий вид ИК-спектров масел: 1 – маковое; 2 – сафлоровое; 3 – льняное № 7; 4 – льняное уплотненное; 5 – льняное полимеризованное

Figure 1. General view of the IR spectra of oils: 1 – poppy; 2 – safflower; 3 – flax No. 7; 4 – flax compacted; 5 – flax polymerized

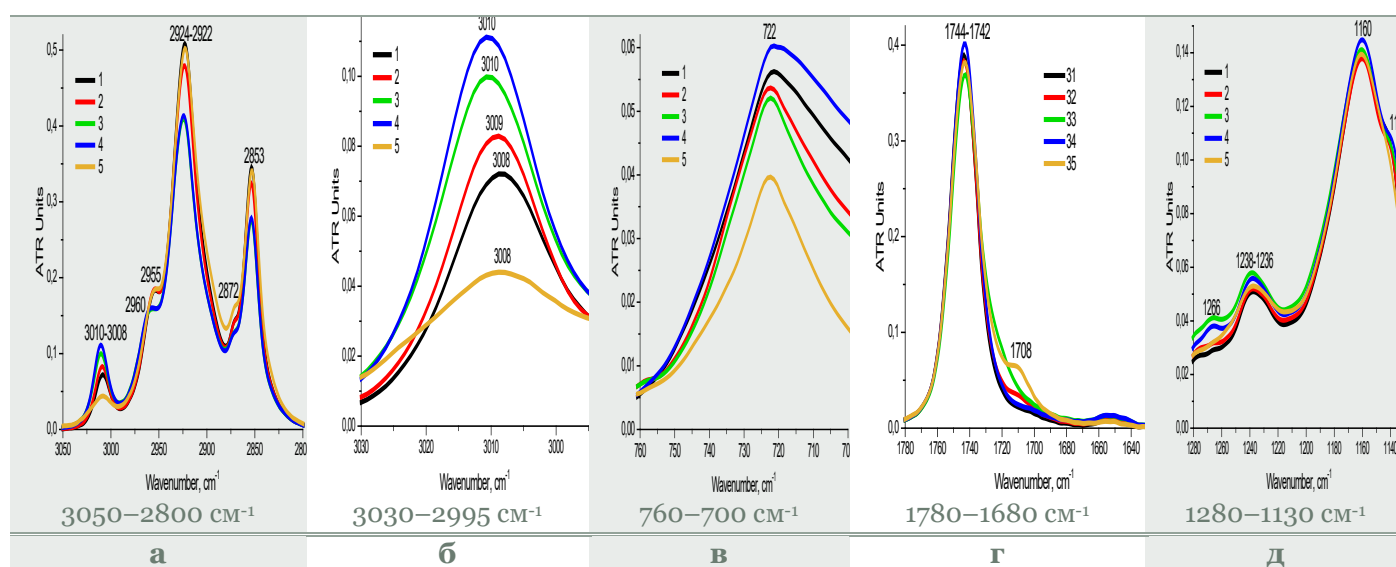


Рисунок 2 – Фрагменты ИК-спектров масел: 1 – маковое; 2 – сафлоровое; 3 – льняное № 7; 4 – льняное уплотненное; 5 – льняное полимеризованное

Figure 2. Fragments of IR spectra of oils: 1 – poppy; 2 – safflower; 3 – flax No. 7; 4 – flax compacted; 5 – flax polymerized

Колебания карбонильных группировок жирных кислот, представленные полосой 1744–1742 cm^{-1} (рисунок 2г), так же, как и колебания С-О-групп (1160 cm^{-1}) в данном эксперименте мало информативны. Ранее [73] было отмечено, что глицериновая сшивка слабо оказывает влияние в спектрах комбинационного рассеяния света жирных кислот на интенсивность полосы 1744 cm^{-1} , которая отвечает валентным колебаниям С=О-групп и практически не зависит от длины жирно-кислотных цепей и степени их ненасыщенности. Слабые полосы 1238–1236 и 1266 cm^{-1} регистрируют в их составе асимметричные валентные колебания фосфатных групп фосфолипидов [82, 83] и пептидных компонентов соответственно, которых в льняном масле несколько больше.

Поскольку наиболее чувствительной и информативной в отношении проявления транс-изомеров в спектрах растительных масел является область 1050–900 cm^{-1} [84–90], фрагменты этого диапазона вынесены на рисунок 3. Анализ литературных данных показывает возможность идентификации транс-изомеров в зависимости от природы благодаря их достаточно хорошей дифференцированности в узком интервале шкалы волновых чисел, включающем области 978–960 cm^{-1} – транс-изомеры изолированных и 996–983 cm^{-1} – конъюгированных двойных связей.

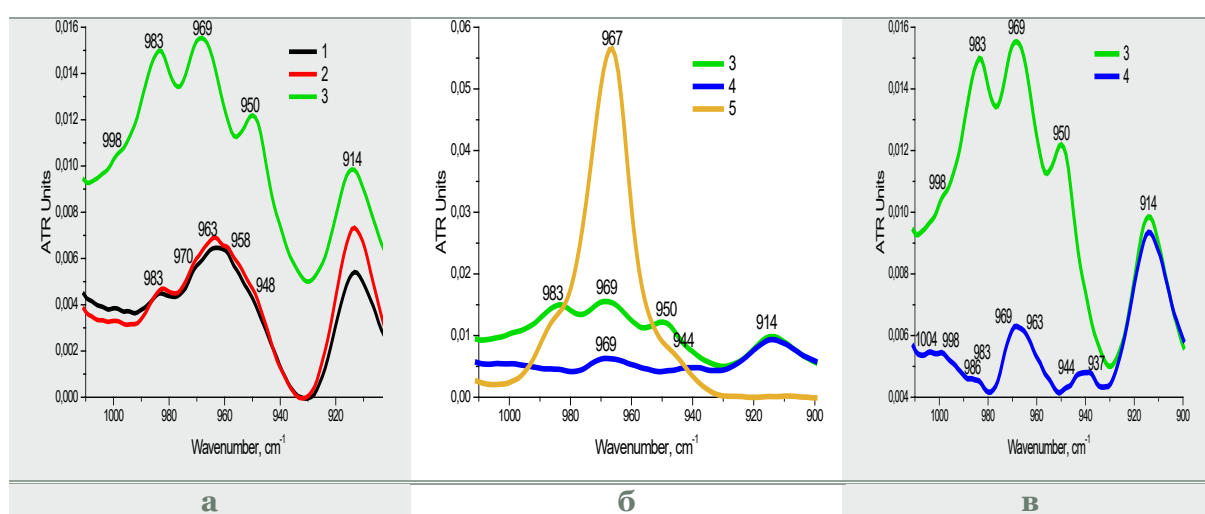


Рисунок 3 – Фрагменты 1010–900 cm^{-1} ИК-спектров масел: 1 – маковое; 2 – сафлоровое; 3 – льняное № 7; 4 – льняное уплотненное; 5 – льняное полимеризованное

Figure 3. Fragments of 1000–900 cm^{-1} IR spectra of oils: 1 – poppy; 2 – safflower; 3 – flax No. 7; 4 – flax compacted; 5 – flax polymerized

Первое, что обращает на себя внимание при сопоставлении спектров нерафинированных масел образцов 5, 6 и 7 (рисунок 3а) это наличие в спектре льняного масла (кр. 3) трех хорошо выраженных полос: 984 cm^{-1} (смежные транс-изомеры), 969 cm^{-1} (транс-изомеры изолированные). Есть основания полагать, что полоса 950 cm^{-1} обусловлена цис-изомерами конъюгированных кратных связей (958–930 cm^{-1}) [90]. В спектрах макового и сафлорового (семена сафлора красильного, *Carthamus tinctorius*) масел, лежащих много ниже, только полоса 914 cm^{-1} (изолированные цис-изомеры [94, 96]) совпадает по положению в спектре льняного масла, остальные несколько смещены в низкочастотную область, кроме того, структурированная центральная полоса в их спектрах более уширена. Разница в оптических свойства этих двух масел заметна по несколько более высокому содержанию изолированных транс- (963 cm^{-1}) и цис-изомеров (914 cm^{-1}) в спектре сафлорового масла.

Из всех представленных фрагментов спектра наиболее интересны фрагменты рисунка 3б, наглядно визуализирующие противоположное изменение содержания изолированных изомеров транс-конфигурации, которое имеет место при двух видах модифицирования свойств льняного масла относительно немодифицированного (кр. 3). В спектре окисленного льняного масла (кр. 4) полоса 969 cm^{-1} заметно убывает по интенсивности, выраженность же полосы 914 cm^{-1} понизилась незначительно, сохранив свое положение. Однако примечательно увеличение при этом интенсивности полос 3008 cm^{-1} (рисунок 2б) и 722 cm^{-1} (рисунок 2в), говорящее, напротив, об увеличении количества цис-изомеров. Обычно увеличение интенсивности этой пары полос сопровождается увеличением интенсивности полосы 914 cm^{-1} , чего не наблюдается в спектре окисленного образца.

Данный экспериментальный факт стал основанием полагать, что наблюдаемый эффект увеличения количества цис-изомеров, протекающий параллельно с процессом окислирования, может быть обусловлен образованием смежных цис-транс-кратных связей. Их происхождение проявляется в дифференциации области проявления 958–930 см^{-1} , что хорошо видно по выраженности полосы 944–937 см^{-1} на фрагменте рисунка 3в, перекрываемой правой спадающей ветвью полосы 950 см^{-1} в спектре нерафинированного масла. При этом отмечено расширение диапазона проявления смежных транс-изомеров – 1004–983 см^{-1} .

В отличие от окислированного, в спектре полимеризованного образца (рисунок 3б, кр. 5) резко увеличивается по интенсивности полоса изолированных транс-изомеров 969 см^{-1} со смещением максимума в положение 967 см^{-1} при снижении количества изолированных цис-изомеров – 914 см^{-1} (3008 и 722 см^{-1} , рисунок 2б, в). Наличие плечей 983 и 944 см^{-1} на обеих ветвях полосы 967 см^{-1} говорит о проявлении остатков цис- и транс-изомеров из состава конъюгированных кратных связей в спектре не до конца полимеризованного образца льняного масла.

В различных сферах многообразной деятельности человека с целью улучшения тех или иных характеристик масел часто используют их смеси (купажи). В подавляющем большинстве случаев основной стратегией при составлении масляных композиций, в том числе и многокомпонентных, является комбинирование натуральных продуктов с учетом известного жирно-кислотного состава ингредиентов и их стабильности к окислению. Но, как правило, не рассматриваются возможные структурно-химические изменения индивидуальных масел в составе купажей. Однако характер получаемых при этом экспериментальных зависимостей в ряде случаев позволяет говорить не только об отсутствии механического смешивания, но и возможных структурных преобразованиях компонентов в составе масляных композиций, которые обусловлены энергетической и стерической целесообразностью формирования новых смешанных триглицеридных ассоциатов. Причем часто структурные трансформации в составе купажируемых систем предопределяются не только индивидуальным природным различием масел по общему профилю жирных кислот, но и технологией их получения, прочностью межмолекулярных связей в составе триглицеридных агрегатов.

Фрагменты спектров, представленные на рисунке 4, показывают, что при купажировании сафлорового и макового масел, относящихся к одной группе и близких по жирно-кислотному составу (таблица 2), наблюдается небольшое, но последовательное снижение интенсивности полос 3009, 914, 722 см^{-1} (рисунок 4а, б, в).

Таблица 2. Основной жирно-кислотный состав растительных масел (% , масс.) [91–94]
Table 2. Main fatty acid composition of vegetable oils (% , mass.) [91–94]

Масло	ИЧ	Олеиновая	Линолевая	Линоленовая
оливковое	70–95	54–87	4–15	следы
маковое	131–145	10–28	58–80	до 1,5
сафлоровое	130–135	7–21	50–84	следы
подсолнечное	119–144	24–40	46–72	следы
рапсовое	94–106	20–44	14–45	2–3
льняное	170–204	13–19	25–50	30–61
конопляное	140–167	6–16	36–57	15–28
касторовое*	81–90	3–9	3–5	–
тунговое**	140–176	4–15	8–16	–

*8 – содержит также 80–90% триглицеридов рицинолевой кислоты

**9 – в состав входит также 70–80% триглицеридов α -элеостеариновой кислоты

Однако выделение, увеличение и отдельное рассмотрение микрофрагментов изолированных (рисунок 4г) и смежных (рисунок 4д) областей транс-изомеров, позволяет отметить, что в обоих случаях для всей серии рассматриваемых купажей наблюдается очевидная логика в динамике трансформации структуры полос, которая свидетельствует о межмолекулярных взаимодействиях жирных кислот, влияющих на транс-изомерный состав в смешанных системах масел. Причем ее непоследовательный характер зависит от порядка смешивания – от того, какое масло является добавляемым компонентом.

Эффект порядка смешивания по дифференциации комплекса изолированных транс-изомеров (рисунок 4г) и изменению фактуры полос более выражен при введении 20 и 40% сафлорового масла в маковое (кр. 7, 6 и 5). Но наибольший эффект в обоих случаях наблюдается при максимальной

последовательный рост ее интенсивности (рисунок 5д). И только увеличение поглощения в области 2922–2853 cm^{-1} (рисунок 5а) информирует о росте числа одинарных С-С-связей с увеличением доли вводимого масла.

Наблюдающееся последовательное снижение полос 984, 969, 950 cm^{-1} в спектре льняного масла с сохранением их фактуры вплоть до 50% содержания второго компонента свидетельствует об инертности всего комплекса транс-изомеров, как в его составе, так и в составе добавляемого масла. Анализ полученных данных позволяет высказать предположение, что наблюдаемая инертность со стороны масел-компонентов может быть обусловлена аналогией их систем по составу конъюгированных транс-изомеров (999–998 и 984–983 cm^{-1}). Подтверждением этому может служить и небольшое плавное изменение фактуры центрального максимума 969 cm^{-1} в спектре льняного масла, со смещением его в положение 962 cm^{-1} в спектрах сафлорового, а также и постепенный уход цис-изомерной полосы 950 cm^{-1} с содержанием второго компонента в купаже выше 70%.

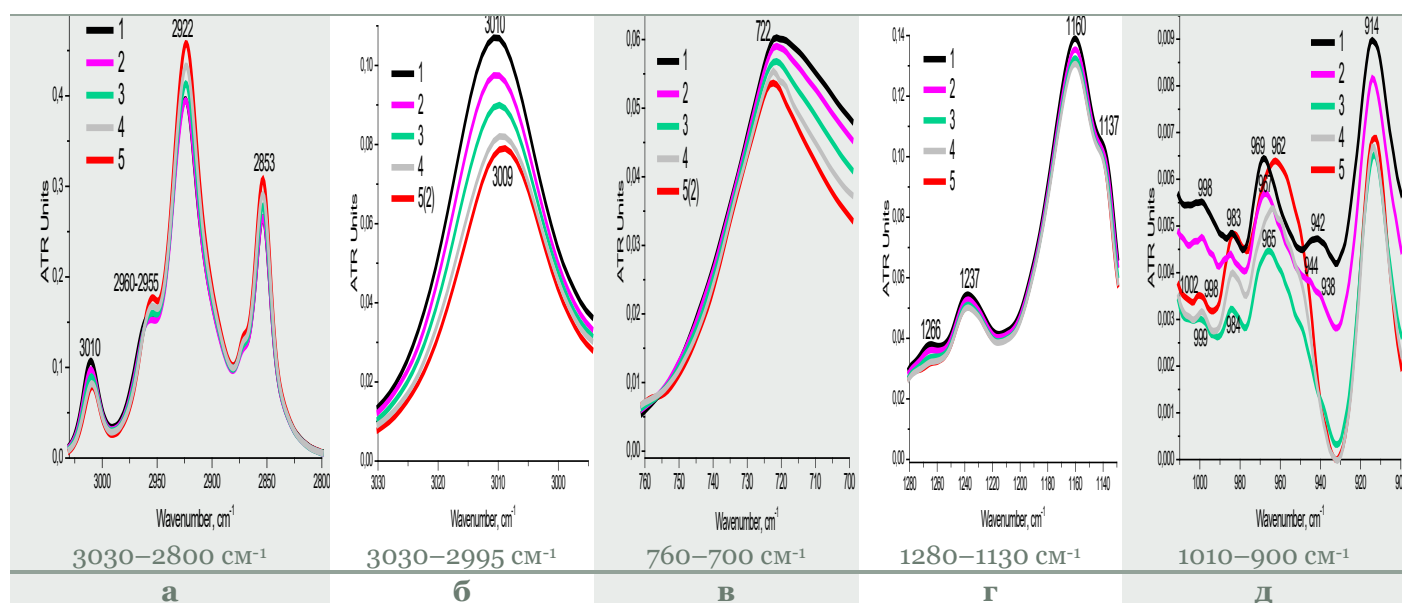


Рисунок 6 – Фрагменты ИК-спектров купажей льняного уплотненного (1) и сафлорового масел: 2 – 20; 3 – 50; 4 – 80; 5 – 100%

Figure 6. Fragments of IR spectra of blends of linseed oil (1) and safflower oils: 2 – 20; 3 – 50; 4 – 80; 5 – 100%

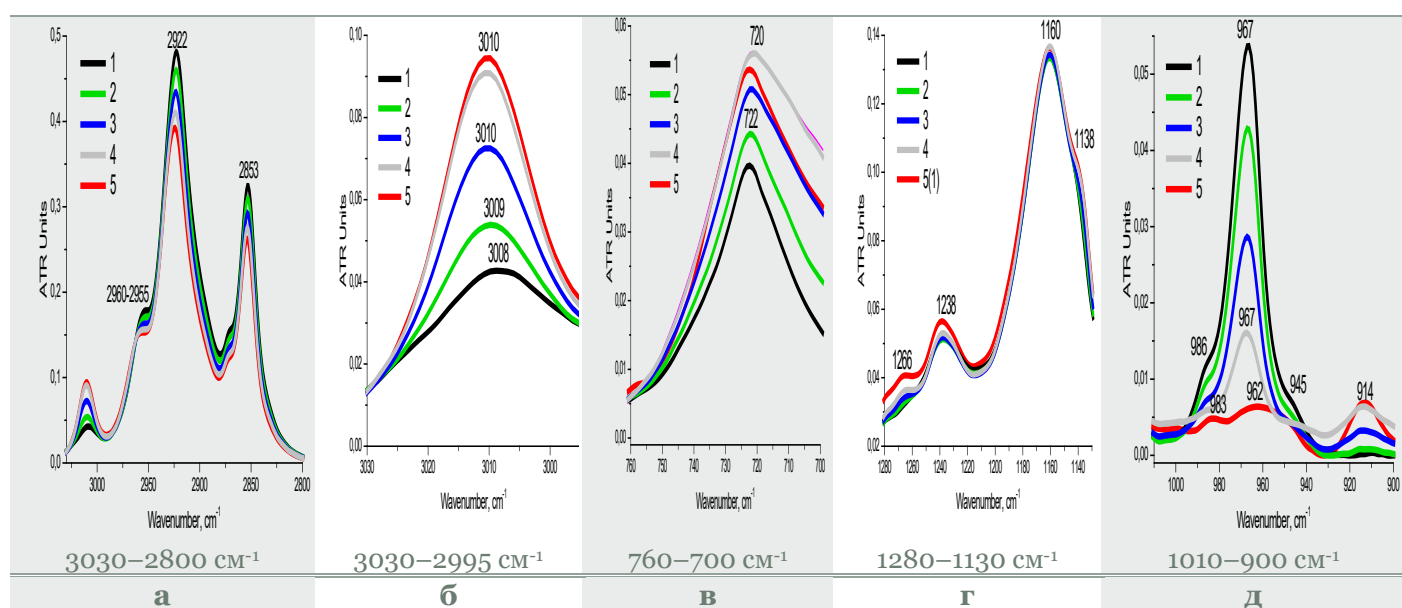


Рисунок 7 – Фрагменты ИК-спектров купажей льняного полимеризованного (1) и макового масел: 2 – 20; 3 – 50; 4 – 80; 5 – 100%

Figure 7. Fragments of IR spectra of blends of polymerized linseed (1) and poppy seed oils: 2 – 20; 3 – 50; 4 – 80; 5 – 100%

По фрагментам «б», «в», «г» рисунка 6, как и в предыдущих модельных купажах, хорошо видно как последовательное снижение интенсивности всех полос в спектре уплотненного льняного масла с увеличением содержания сафлорового, так и экстремальный характер изменения интенсивности полосы 914 см^{-1} (рисунок 6д). Однако повышение структурной стабильности льняного масла окислированием повлияло на последовательный характер изменения оптических свойств в области проявления изолированных транс изомеров (рисунок 6г). Это видно по снижению полосы 969 см^{-1} и смещению максимума в положение 965 см^{-1} для 50% купажа и ее рост с переходом максимума в позицию 962 см^{-1} в спектре сафлорового масла. В области смежных транс- ($998\text{--}983\text{ см}^{-1}$) и цис-изомеров ($938\text{--}944\text{ см}^{-1}$) отмечается последовательность в снижении их содержания без существенных изменений в положении максимумов, что может указывать на механическое смешивание ингредиентов.

В случае полимеризованного льняного масла (рисунок 7) наблюдается иная картина, но также скорее всего говорящая о механическом смешивании. Введение в его состав макового масла, напротив, как показывают фрагменты рисунка 7б и 7в, вызывает увеличение количества $\text{C}=\text{C}$ -связей и снижение одинарных $\text{C}-\text{C}$ -связей – $2922, 2853\text{ см}^{-1}$ (рисунок 7а), но при этом (рисунок 7д) резко падает и интенсивность полосы изолированных транс-изомеров 967 см^{-1} , сохраняя, однако, свое положение при 80% содержании масла мака. С увеличением его доли в купаже закономерно растет полоса 914 см^{-1} , отсутствующая в спектре полимеризованного льняного масла.

Рисунок 8 иллюстрирует изменение оптических свойств в купажах тунгового и подсолнечного масел, композициях широко используемых в масляной живописи. Тунговое масло – непищевое масло орешков китайского масличного тунгового дерева (*Vernicia fordii*), образующее при высыхании плотную прочную водостойкую пленку. Ранее на родине оно использовалось для гидроизоляции древесины морских судов, сегодня так же широко применяется при обработке палуб, полов, древесных изделий (мебели, любых предметов интерьера и обихода, музыкальных инструментов, предметов искусства из древесины), в производстве красок, лаков, материалов для 3D-печати, зонтов из промасленной бумаги, являющихся традиционными в Китае, Японии и других странах Восточной Азии [95].

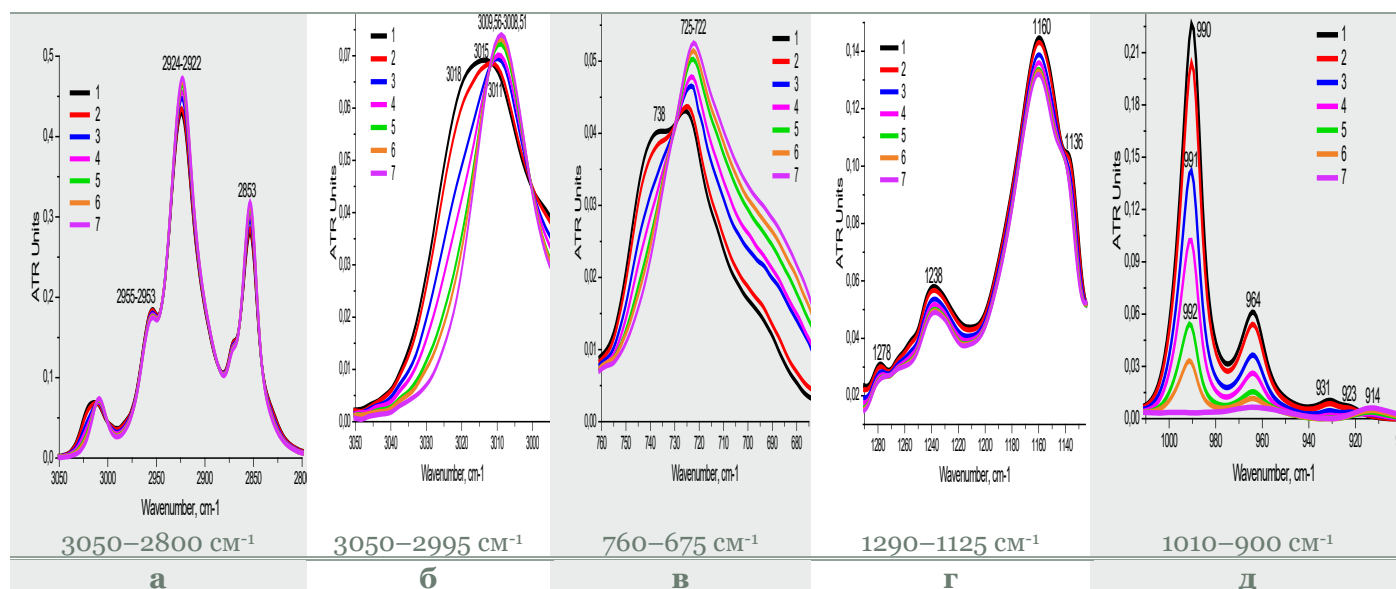


Рисунок 8 – Фрагменты ИК-спектров купажей тунгового (1) и подсолнечного масел: 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 70; 6 – 90; 7 – 100%

Figure 8. Fragments of IR spectra of mixtures of tung (1) and sunflower oils: 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 70; 6 – 90; 7 – 100%

Уникальность тунгового масла в том, что его состав представлен преимущественно (66–82%) α -элеостеариновой (9,11,13-октадекатриеновой) жирной кислотой, имеющей в структуре своей молекулы три смежные двойные связи, из которых две представлены транс-, а одна цис-конформацией [96]. В этом отношении оно является идеальным примером для иллюстрации проявления оптических свойств конъюгированных кратных связей в натуральном растительном масле. В ИК-спектре их колебания (рисунок 8д) идентифицируются полосой 990 см^{-1} [90]. С увеличением доли подсолнечного

масла падает интенсивность полосы 990 см^{-1} и полос $964, 931\text{ см}^{-1}$, характеризующих соответственно транс-изомеры изолированных и цис-изомеры смежных кратных связей, но несколько увеличивается интенсивность полос цис-изолированных конфигураций 914 см^{-1} .

Рисунок 8б уширенной полосой 3015 см^{-1} (кр. 1) наглядно показывает, что в ее состав входят как транс-, так и цис-изомеры конъюгированных связей. Уже 10% подсолнечного масла приводит к снижению левой ветви полосы и смещению максимума (3011 см^{-1}), при 30 и 50% – максимум в положении 3009 см^{-1} . Не менее наглядно об этом же говорят фрагменты рисунка 8в. Спектр тунгового масла в данном диапазоне представлен полосой с двумя максимумами – 738 и 725 см^{-1} , отвечающими транс- и цис-изомерам смежных связей соответственно. В данном случае с ростом содержания подсолнечного масла так же отмечено снижение левой ветви полосы 738 см^{-1} и смещение полосы 725 см^{-1} в более низкочастотную область, к положению цис-изомеров изолированных двойных связей в спектре подсолнечного масла (722 см^{-1}). О снижении количества кратных связей и увеличении одинарных говорят и полосы колебаний CH_2 -группировок (рисунок 8а).

Результаты исследования методом рефрактометрии купажируемых масляных систем, используемых в производстве художественных красок и ювелирных технологиях, приведены на рисунке 9. Показатель преломления и йодное число – важные качественные характеристики жирных кислот. Рост длины углеродной цепочки, увеличение количества двойных связей, наличие сопряженных двойных связей в молекуле жирной кислоты приводит к заметному увеличению показателя преломления [96]. Положение двойной связи в составе углеродной цепочки так же учитывается суммарным значением показателя преломления.

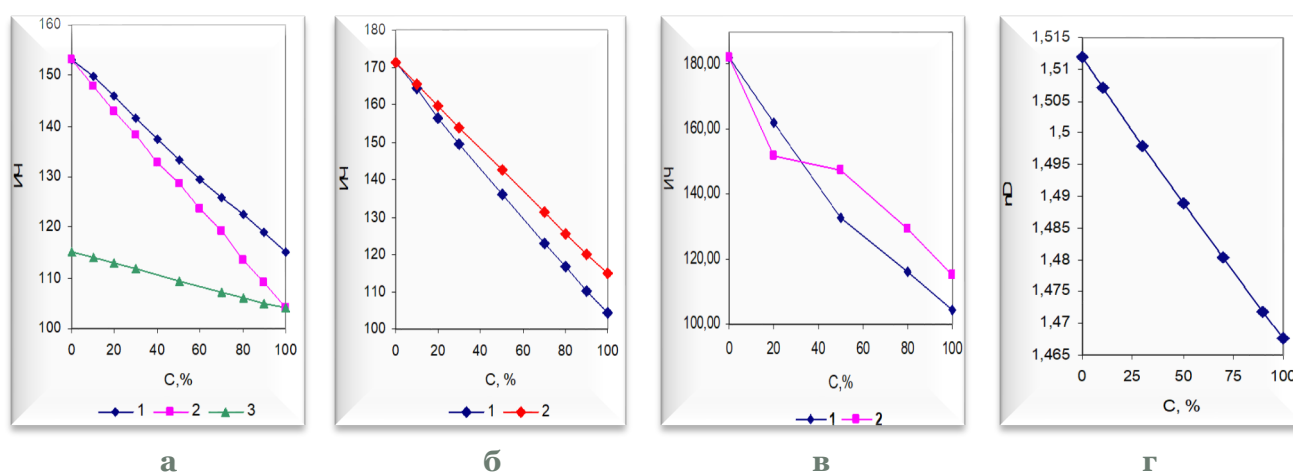


Рисунок 9 – Зависимости $\text{ИЧ} = f(C, \%)$ купажей масел: а) 1 – льняное № 7 + сафлоровое; 2 – льняное № 7 + маковое; 3 – сафлоровое + маковое; б) уплотненное льняное +: 1 – маковое, 2 – сафлоровое; в) полимеризованное льняное +: 1 – маковое, 2 – сафлоровое; г) $nD = f(C, \%)$ тунговое + подсолнечное масло

Figure 9. Dependences of $\text{IH} = f(C, \%)$ of oil blends: а) 1 – linen № 7 + safflower; 2 – linen № 7 + poppy; 3 – safflower + poppy; б) compacted linen +: 1 – poppy, 2 – safflower; в) polymerized flax +: 1 – poppy, 2 – safflower; г) $nD = f(C, \%)$ tung + sunflower

Анализ полученных зависимостей показателя преломления от массовой доли введенного второго компонента в составе линейки модельных купажируемых систем в сопоставлении с результатами их анализа методом ИК-спектроскопии позволяет говорить, что:

– линейность зависимостей, представленных на рисунках 9а, 9б, 9г, так же указывает на отсутствие механического смешивания при купажировании натуральных растительных масел, рафинированных и нерафинированных, независимо от их природы и жирно-кислотного состава;

– о различии в составе и устойчивости двух смешиваемых систем масел может говорить угол наклона зависимостей $nD = f(C, \% \text{ масс})$, резко убывающий при купажировании близких по свойствам макового и сафлорового масел (кр. 3) и возрастающий при их введении в состав купажей с льняным, аналогичная ситуация наблюдается для купажей тунгового и подсолнечного масел (рисунок 9г); однако угол наклона зависимостей 1 и 2 показывает, что разница в составе макового и сафлорового масел заметно проявляет себя при смешивании с льняным;

– изменение относительного расположения зависимостей 1 и 2 (рисунок 9б) в сравнении с рисунком 9а, показывает косвенно на изменение состояния льняного масла после оксидирования и изменение отношения к нему макового и сафлорового;

– механическое смешивание полимеризованного льняного масла с маковым и сафлоровым (рисунок 9в) хорошо проявилось в нелинейности полученных зависимостей, а различия в составе вводимых масел в относительном расположении участков кривых до и после их перелома (50%), подтверждая результаты исследования методом ИК-спектроскопии.

Сопоставление спектров исходного промышленного рафинированного и экспериментального желированного тунгового масла (рисунок 10), полученного в результате 30-минутной термообработки при 280°C исходного, позволяет увидеть изменение оптических характеристик, сопровождающих процесс его полимеризации.

Резкое снижение интенсивности полосы 990 см^{-1} (рисунок 10д) в спектре желированного образца свидетельствует о заметном разрушении всего комплекса конъюгированных кратных связей α -элеостеариновой кислоты, определяющей уникальные свойства тунгового масла. А небольшая проявленность полосы 986 см^{-1} и уход из спектра полосы 931 см^{-1} говорят о наличии остатков транс-изомеров и практически полном отсутствии цис-изомеров смежных двойных связей. Снижение интенсивности полосы 964 см^{-1} со смещением ее максимума в положение 967 см^{-1} указывает на сопутствующее разупорядочивание и в системе изолированных транс-изомеров. О качественных изменениях в составе С=С-связей достаточно убедительно говорят трансформация и снижение интенсивности полосы деформационных колебаний их СН-групп – 724 см^{-1} с дифференциацией полосы смежных транс-изомеров 750 см^{-1} (рисунок 10б), а также отсутствие полосы смежных цис-изомеров 931 см^{-1} (рисунок 10д).

На разрушение двойных связей в термообработанном тунговом масле указывает снижение интенсивности полосы 3015 см^{-1} и увеличение интенсивности полос асимметричных и симметричных колебаний CH_2 -группировок (2922 и 2853 см^{-1}) в составе ацильных цепей (рисунок 10а) с увеличением количества С-С-связей. При этом интенсивность полос 1160 и 1742 см^{-1} (рисунок 10в, г) изменяется не столь значительно. В итоге спектр желированного тунгового масла имеет только транс-изомеры – изолированные (967 см^{-1}) и смежные (986 см^{-1}) – рисунок 10д. Полоса цис-изолированных изомеров 914 см^{-1} отсутствует в спектрах обоих образцов тунгового масла.

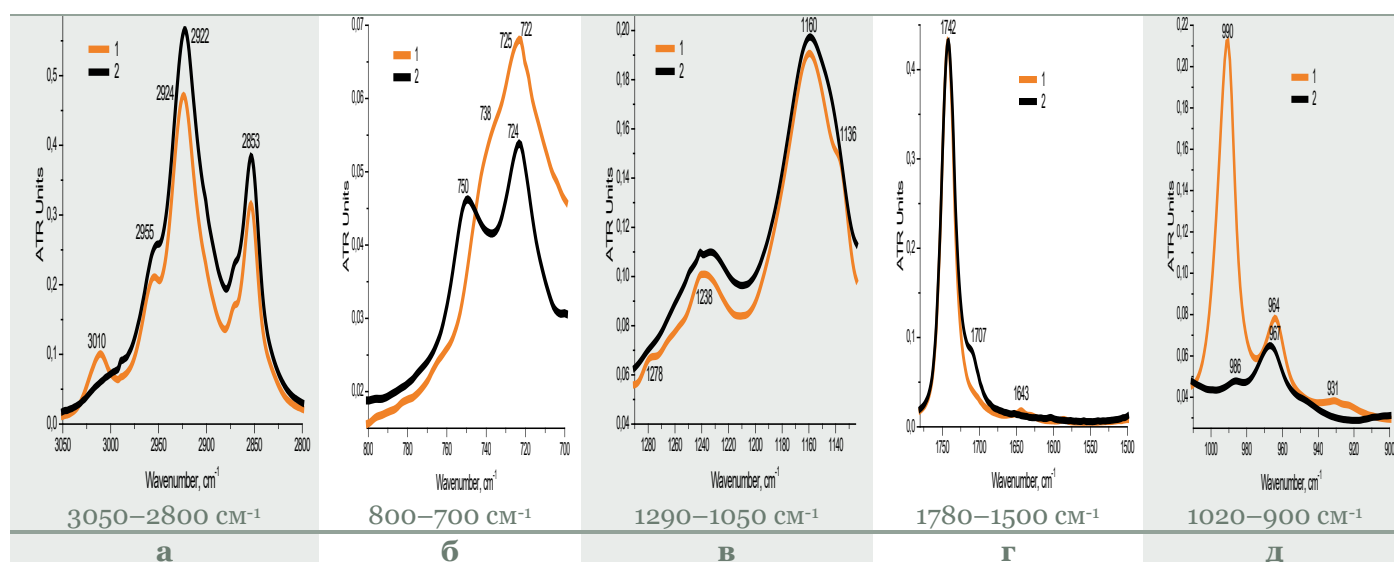


Рисунок 10 – Фрагменты ИК-спектров тунгового масла: 1 – исходное, 2 – желированное

Figure 10. Fragments of IR spectra of tung oil: 1 – the original, 2 – gelled

Рисунок 11 иллюстрирует изменение оптических свойств при частичной промышленной гидрогенизации касторового масла (семена клещевины обыкновенной, *Oleum Ricini*), которое, в отличие от рассмотренных, относится к категории невысыхающих. В составе касторового масла преобладает (до 80–90%) мононенасыщенная рицинолевая кислота, имеющая в своей структуре одну кратную связь

и ОН-группу, которые обуславливают индивидуальность его свойств (таблица 2). Остальные 10–20% представлены, в основном, олеиновой и линолевой кислотами.

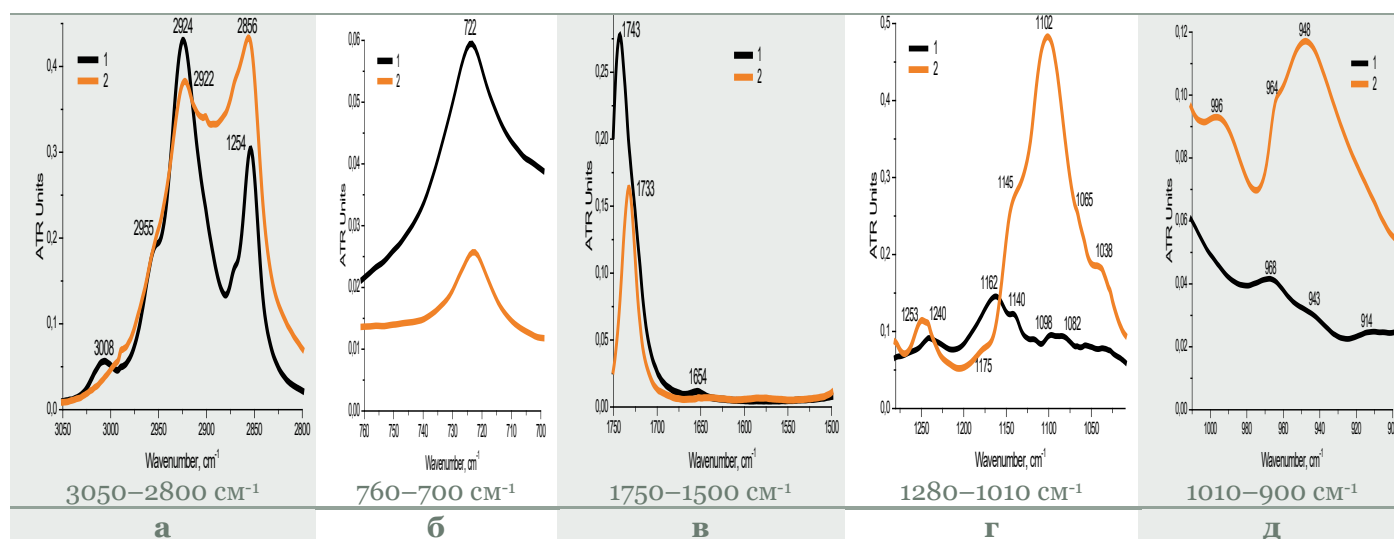


Рисунок 11 – Фрагменты ИК-спектров касторового масла: 1 – холодный отжим, 2 – гидрированное
Figure 11. Fragments of IR spectra of castor oil: 1 – cold pressed, 2 – hydrogenated

В результате частичной гидрогенизации убывает содержание кратных цис-связей – 3008, 722 см⁻¹ (рисунок 11а, б). Смещается максимум полосы 1743 см⁻¹ в положение 1733 см⁻¹ со снижением ее интенсивности как следствие уменьшения количества карбонильных С=О-группировок жирных кислот (рисунок 11в) за счет элонгации углеродных цепочек, что характерно для касторового масла [96]. Однако при этом можно отметить и наличие сопутствующего процесса десатурации, индексируемого по проявлению полосы смежных транс-изомеров 996 см⁻¹ (рисунок 11д). Широкая структурированная полоса 948 см⁻¹ является свидетельством увеличения количества смежных цис-изомеров (943 см⁻¹) и качественного изменения их состава. Полоса 914 см⁻¹ в спектре гидрированного масла не проявлена, но пологий спад правой ветви полосы 948 см⁻¹, перекрывающий данный диапазон, дает основание полагать, что она может маскироваться. В спектре гидрированного масла преобладают цис- (948 см⁻¹) и транс- (996 см⁻¹) смежные изомеры, но присутствуют и изолированные транс-изомеры (964 см⁻¹), о наличии которых и в спектре исходного масла говорит полоса 968 см⁻¹. Смещение максимума 1240 см⁻¹ и его уширение (1253–1240 см⁻¹) указывает на то, что изменения коснулись и фосфолипидов (рисунок 11г).

Наряду с уменьшением количества двойных (3008 и 722 см⁻¹) и увеличением числа С-С-связей (2856 см⁻¹) обращает на себя внимание снижение интенсивности триглицеридной полосы 1162 см⁻¹ с формированием новой полосы с максимумом в более низкочастотной области – 1102 см⁻¹ (рисунок 11г). Этот эффект объясняется частичным разрушением триглицеридов, сопровождаемым при гидрировании процессом элонгации – спонтанным увеличением длины углеродных цепочек жирных кислот в составе сложных по пространственной конфигурации триглицеридных агрегатов касторового масла.

Учитывая чувствительность тунгового и касторового масел к условиям термообработки, более щадящее прогревание при 155°C в зависимости от экспозиции, позволило увидеть разницу в механизмах преобразования свойств, обусловленную уникальностью их жирно-кислотного состава (рисунок 12). Прогревание тунгового масла в течение двух часов показало картину, наблюдавшуюся ранее при купажировании с подсолнечным маслом – снижение содержания конъюгированных связей (990 см⁻¹) и изолированных транс-изомеров (964 см⁻¹). Но в данном случае отмечен небольшой рост интенсивности полосы смежных цис-изомеров 948 см⁻¹. События, регистрируемые на фрагментах спектров рисунков 12б и 12в, по снижению полос 3018 и 736 см⁻¹ так же указывают на уменьшение содержания конъюгированных двойных связей.

Прогрев же касторового масла при более длительной экспозиции показал (рисунок 12д) увеличение количества изолированных транс-изомеров (970 см⁻¹) при практически неизменном содержании цис-смежных (943 см⁻¹) и некотором снижении полосы 911 см⁻¹. В области 3040–2995 см⁻¹ это проявилось снижением интенсивности полосы 3008 см⁻¹ со смещением максимума в положение

3007 cm^{-1} (рисунок 12б). Полоса цис-изомеров 724 cm^{-1} (рисунок 12в), несколько понизив интенсивность, положения своего не изменила. На снижение числа С-С-связей указывает и уменьшение количества CH_2 -группировок в ацильных цепях (рисунок 12а).

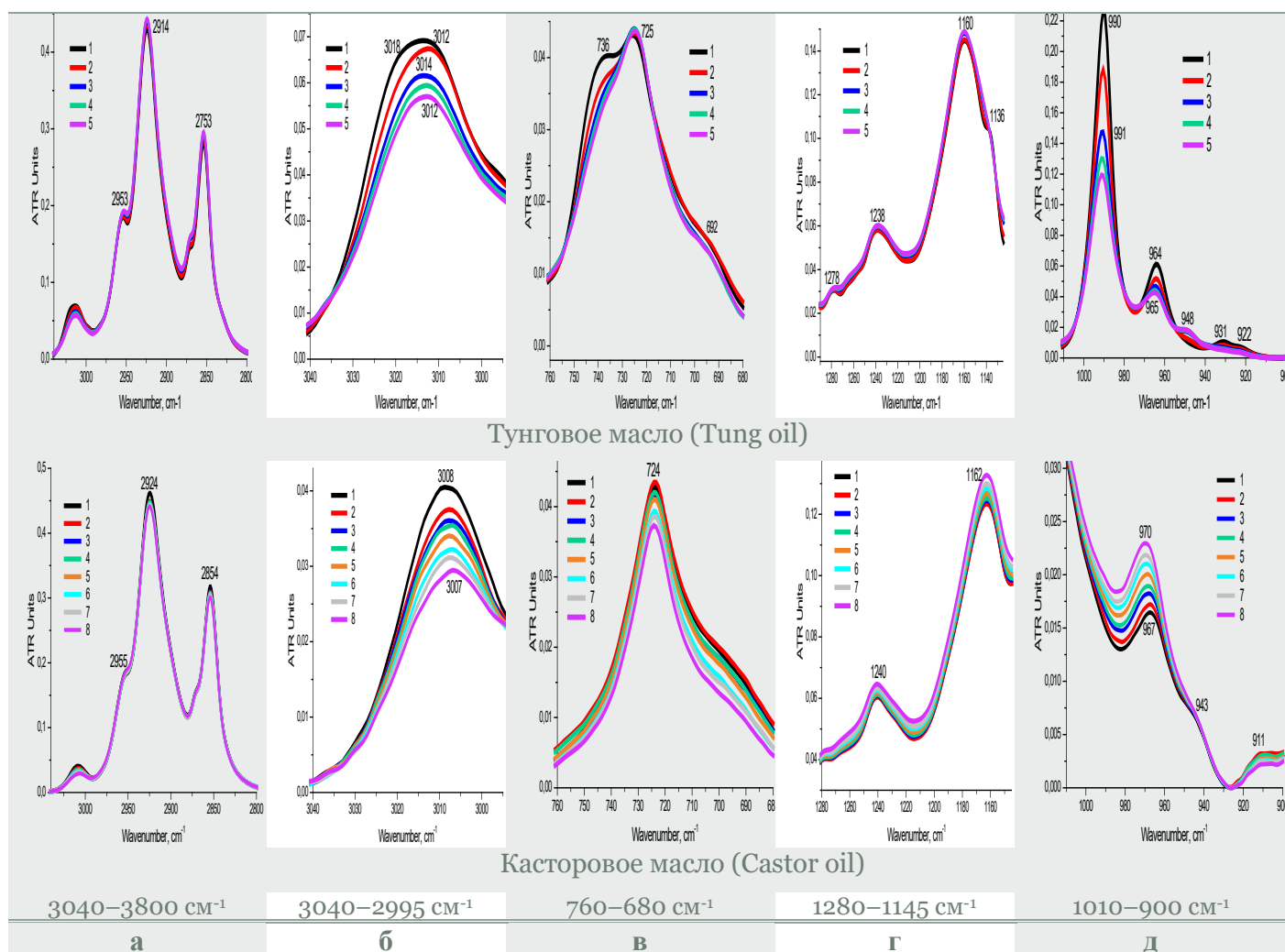


Рисунок 12 – Фрагменты ИК-спектров термообработанных при 155°C тунгового и касторового масел:

1 – исходные; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – 2,0; 6 – 4,0; 7 – 6,0; 8 – 8,0 ч

Figure 12. Fragments of IR spectra of tung and castor oils heat-treated at 155°C.: 1 – initial data; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.5; 5 – 2.0; 6 – 4.0; 7 – 6.0; 8 – 8.0 hours

Многочисленные исследования натуральных жидких пищевых масел различной природы и производителей [82–87] показали, что транс-изомеры непременно присутствуют в них как результат разных этапов технологических обработок. Для иллюстрации на рисунке 13 приведены фрагменты 1010–900 cm^{-1} спектров четырех комплектов нерафинированных и рафинированных масел разных марок и производителей.

Рисунок 13а, представляя спектры четырех (кунжутное, подсолнечное, льняное, конопляное) сырых свежесжатых методом холодного прессования нерафинированных масел разных групп, позволяет отметить, что все они содержат цис- и транс-изомеры изолированных кратных связей (914 и 968–962 cm^{-1}), причем в существенно большем количестве, чем конъюгированных. А соотношение интенсивностей полос цис- и транс-изолированных изомеров позволяет говорить, что оно определяется природой и качеством сырья, поскольку отжим проводился в одинаковых условиях и на одном технологическом оборудовании.

Рафинирование подсолнечных (Идеал, Милорада, Злато, Благо, Золотая семечка, рисунок 13б) и рапсовых (производство Россия, Беларусь, рисунок 13в) масел как показывают фрагменты заметно упорядочивает спектр в области изолированных цис-изомеров и соотношение интенсивности полос 966/914 cm^{-1} , в котором доминируют транс-изомеры. Но на этих двух комплектах образцов, очевидно,

наиболее наглядно просматриваются и различия в оптических свойствах в зависимости от сорта и качества сырья, его географического происхождения, погодных условий, технологии производства, рафинирования, срока и условий хранения, которые могут проявляться в данном диапазоне.

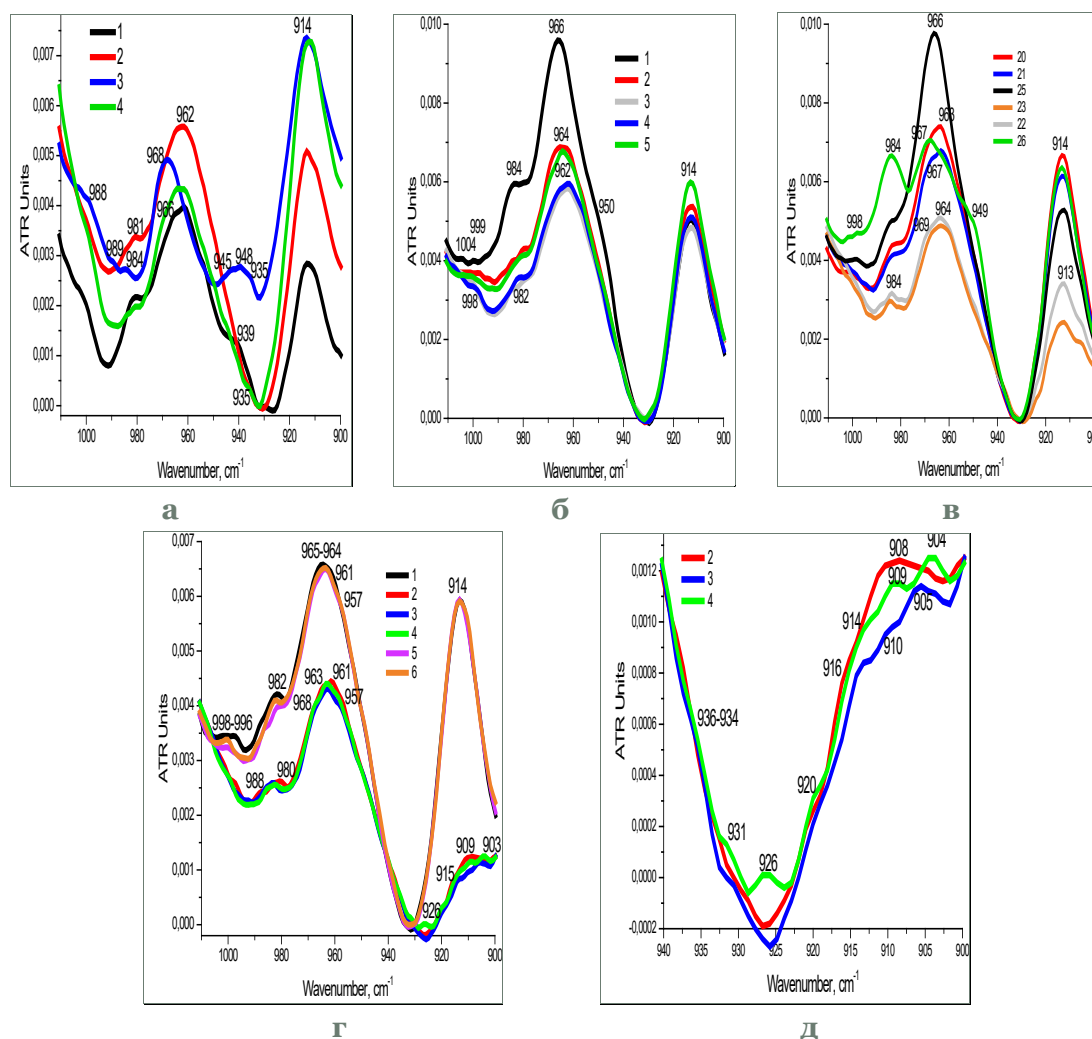


Рисунок 13 – Фрагменты 1010–900 cm^{-1} ИК-спектров образцов масел: а) сырые холодного отжима: 1 – кунжутное, 2 – подсолнечное, 3 – льняное, 4 – конопляное; рафинированные: б) подсолнечные, в) рапсовые; г) оливковые; д) фрагмент 940–900 cm^{-1}

Figure 13. Fragments 1010–900 cm^{-1} IR spectra of oil samples: а) raw cold-pressed: 1 – sesame, 2 – sunflower, 3 – flax, 4 – hemp; refined: б) sunflower; в) rapeseed; г) olive; д) fragment 940–900 cm^{-1}

Фрагмент рисунка «г», представляющий комплект импортных рафинированных оливковых масел трех разных производителей (образцы 11–16), интересен тем, что образцы распадаются на две группы (1 – образец 11, 5 – образец 15, 6 – образец 16 и 2 – образец 12, 3 – образец 13, 4 – образец 14), различающиеся по оптическим свойствам между собой, но близкие в пределах каждой группы. Общее снижение спектра образцов второй группы в сравнении с первой и исчезновение полосы 914 cm^{-1} , перекрывающей низко лежащую структурированную полосу в том же диапазоне, указывает, скорее всего, на заметные различия в технологии производства. А увеличенный фрагмент (рисунок 13д) структурированной полосы в спектрах образцов второй группы позволяет полагать, что здесь проявляются примеси протеиновых и углеводных компонентов.

Исследованию деградации пищевых растительных масел в зависимости от температурного режима и экспозиции посвящен обширный круг работ [76–80], убедительно указывающих на неизбежность цис-транс-изомеризации жирных кислот при термическом стрессе любого масла. В данной работе температурной обработке при 185°C, имитирующей фритюрный режим, в интервале 1–8 ч подвергались рафинированные масла трех групп (таблица 2): оливковое № 11 и № 14 (олеиновая) – рисунок 14, подсолнечное Третьяковское (линолевая) и льняное № 10 (линоленовая) – рисунок 15.

Анализируя результаты, представленные на рисунке 14, следует обратить внимание на резкое снижение в первые 30 мин прогрева оливкового масла № 11 интенсивности полос 3008 и 722 cm^{-1} (рисунок 14б, в), характеризующих двойные связи, и полосы 914 cm^{-1} (рисунок 14д), обусловленной колебаниями цис-изолированных изомеров. При этом в области полосы 914 cm^{-1} формируется низко лежащая структурированная полоса, ранее наблюдавшаяся в спектрах оливковых масел № 12–14. В области поглощения транс-изолированных изомеров через 0,5 ч наблюдается снижение полосы 963 cm^{-1} со смещением максимума в положение 966 cm^{-1} и последующий рост ее интенсивности с постепенным переходом по мере увеличения экспозиции в позицию 969 cm^{-1} .

Достаточно наглядно проявляется и трансформация слабых полос транс-конъюгированных связей 997 и 981 cm^{-1} с переходом после получасовой обработки в стабильное положение при 986 cm^{-1} . Но при этом, как указывают фрагменты «г» рисунка 14, несколько меняется триглицеридный состав оливкового масла (1160 cm^{-1}) с небольшим увеличением длины ацильных цепей олеиновой кислоты (1143 cm^{-1}) [59].

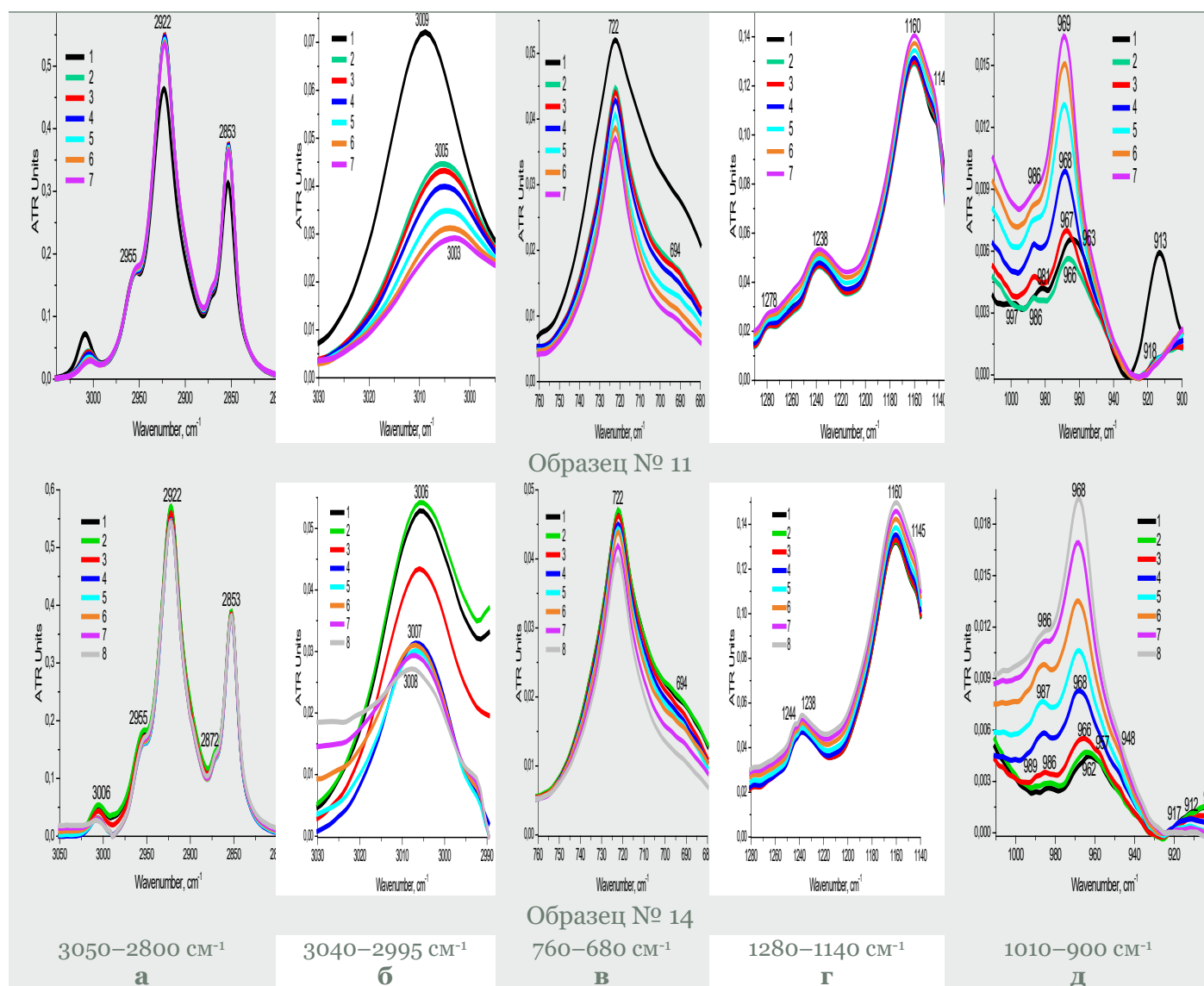


Рисунок 14 – Фрагменты ИК-спектров термообработанных при 185°C рафинированных оливковых масел: Образец 11: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 4,0; 6 – 6,0; 7 – 8 ч; Образец 14: 1 – 0; 2 – 15; 3 – 30 мин; 4 – 1; 5 – 1,5; 6 – 2; 7 – 4; 8 – 6 ч

Figure 14. Fragments of IR spectra of olive oils heat-treated at 185°C refined olive oils: in Sample 11: 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 2.0; 5 – 4.0; 6 – 6.0; 7 – 8 hours; Sample 14: 1 – 0; 2 – 15; 3 – 30 minutes; 4 – 1; 5 – 1.5; 6 – 2; 7 – 4; 8 – 6 hours

Несмотря на общую близость фактуры спектральной кривой, ничего подобного не отмечено при термообработке оливкового масла образца 14. По мере увеличения экспозиции низколежащая структурированная полоса 917–904 cm^{-1} (рисунок 14д), заметно меняя фактуру, теряет интенсивность.

Полоса транс-изолированных изомеров 962 см^{-1} , испытывая последовательный сдвиг, с увеличением интенсивности переходит в стабильное положение – 968 см^{-1} . А в области конъюгированных транс-изомеров (986 см^{-1}), по сравнению с оливковым маслом образца 11, через два часа наблюдается более активная кинетика их увеличения. Этот процесс сопровождается резким снижением общего количества кратных связей в системе («б»), так же наиболее заметным в первые два часа термообработки. Отмеченное позволяет полагать, что спектральные отличия, наблюдаемые для двух групп образцов оливковых масел, могут быть связаны с различиями в технологии их производства, но наиболее вероятны первичные этапы производства: горячий отжим при $100\text{--}120^\circ\text{C}$, более длительная экспозиция с целью повышения выхода масла и разница в условиях процесса рафинирования масла образца 14.

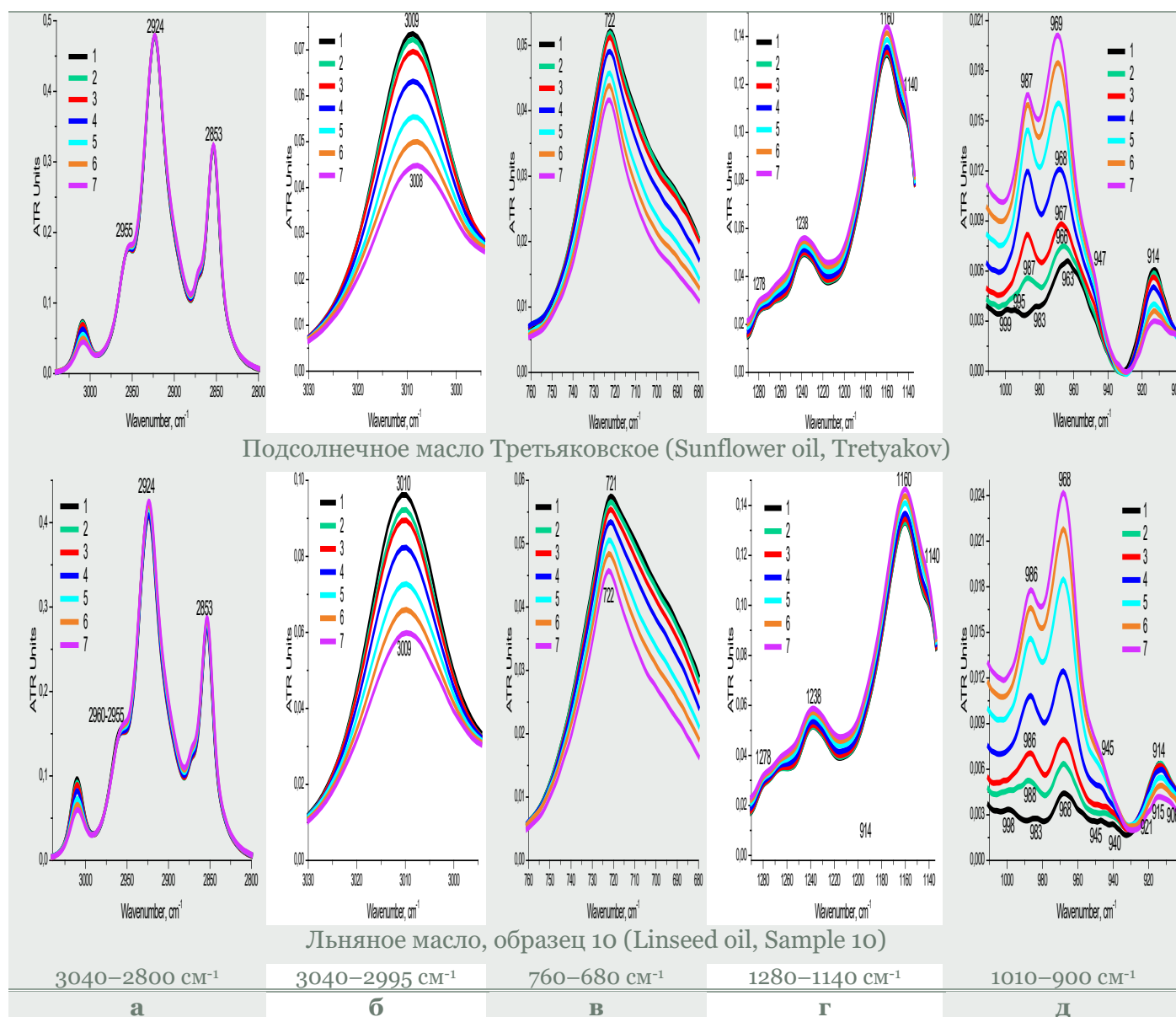


Рисунок 15 – Фрагменты ИК-спектров термообработанных при 185°C подсолнечного (Третьяковское) и льняного масел (образец 10): 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 4,0; 6 – 6,0; 7 – 8 ч

Figure 15. Fragments of IR spectra of sunflower (Tret'yakov) and linseed (Sample 10) oils heat-treated at 185°C : 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 2.0; 5 – 4.0; 6 – 6.0; 7 – 8 hours

В спектрах подсолнечного и льняного масел (рисунок 15б, в) снижение содержания кратных связей с увеличением экспозиции носит последовательный и достаточно плавный характер, отвечающий характеру увеличения изолированных транс-конфигураций ($968\text{--}969\text{ см}^{-1}$, фрагменты «д») и снижению цис-изомеров (914 см^{-1}), так же с небольшими структурными изменениями жирных кислот в составе триглицеридов (рисунок 15г). Оба масла по сравнению с оливковыми отличаются более высокой скоростью формирования конъюгированных транс-изомеров ($987\text{--}986\text{ см}^{-1}$). Можно заметить, что

исследования [97–100] по обжариванию во фритюре показали влияние вида и качества обжариваемого продукта на свойства масел и содержание в них изолированных транс-изомеров.

Отмечая наиболее важные моменты, прежде всего следует обратить внимание на то, что все исходные масла имели в своих спектрах небольшое (ось ординат), но хорошо регистрируемое содержание изолированных (963–968 см⁻¹) и смежных (981–999 см⁻¹) трнс-изомеров. А также на разную динамику в изменении оптических свойств в области цис-транс-изомеризации жирных кислот масел трех групп, особенно в начальный период – последовательность в относительном расположении спектральных кривых для оливкового и смещении максимумов 963 см⁻¹ для оливкового и подсолнечного масел в положение 966 см⁻¹. Более интенсивный рост полос обоих типов транс-изомеров 986 и 968 см⁻¹ для льняного масла.

Рисунок 16, обобщая суммарные изменения в оптических свойствах трех исходных масел («а») и через 8 ч их термообработки при 185°C («б»), позволяет отметить:

- сближение свойств по положению полос транс-изомеров обоих типов (986–987 и 968–969 см⁻¹) и их увеличение при переходе от группы I (олеиновая) к группе III (линоленовая);
- больше однообразия в составе смежных транс-изомеров (986–987 см⁻¹), снижение содержания смежных цис-изомеров (945–938 см⁻¹) в составе льняного масла и их небольшое увеличение в составе подсолнечного (947 см⁻¹);
- снижение содержания изолированных цис-изомеров (914 см⁻¹) при переходе от группы III к группе I за счет их трансформации в транс-конфигурацию;
- увеличение транс-изомеров обеих категорий (таблица 3), но с более высокой скоростью конъюгированных в составе подсолнечного и льняного масел; лидером по скорости образования изолированных транс-изомеров показало себя льняное масло, их содержание возросло в 5 с лишним раз. Оценка проводилась по соотношению интенсивностей полос 966–969 и 981–986 см⁻¹ при 185 и 20°C (A_{185}/A_{20}).

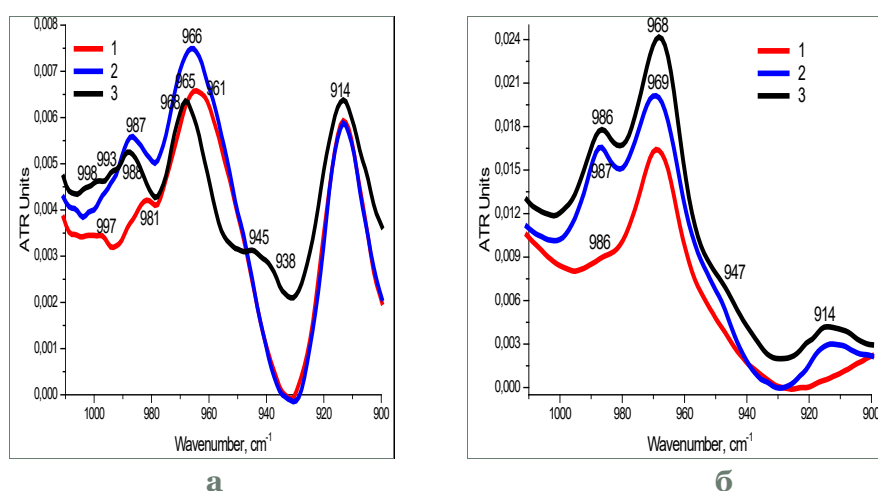


Рисунок 16 – Фрагменты 1010–900 см⁻¹ ИК-спектров масел: 1 – оливковое (образец 11), 2 – подсолнечное (образец 9), 3 – льняное (образец 10); а) исходные, б) после термообработки при 185°C в течение 8 ч
Figure 16. Fragments of 1010–900 cm⁻¹ IR spectra of oils: 1 – Olive (Sample 11), 2 – sunflower (Sample 9), 3 – linseed (Sample 10); а) raw materials, б) after heat treatment at 185°C for 8 hours

Таблица 3. Изменение содержания транс-изомеров при восьмичасовой термообработке масел
Table 3. Changes in the content of trans-isomers during 8-hour heat treatment of oil

Масло	A_{185}/A_{20}	
	изолированные, 966–969 см ⁻¹	конъюгированные, 981–986 см ⁻¹
оливковое	2,43	2,04
подсолнечное	2,92	4,05
льняное	5,21	5,62

Ничего близкого, как показывает рисунок 17, не наблюдается при исследовании тканей масличного сырья семян и орехов – полос в области, характерной для изолированных транс-изомеров, нет. В спектрах

всех образцов присутствуют полосы только в тех диапазонах, где обычно регистрируются колебания смежных транс- ($998\text{--}995\text{ см}^{-1}$) и цис-изомеров ($943\text{--}938\text{ см}^{-1}$) жирных кислот. Однако в их спектрах оказались хорошо проявленными полосы в области $921\text{--}926\text{ см}^{-1}$, но ни в одном не зафиксирована полоса изолированных цис-изомеров, присутствующая в спектрах всех масел – 914 см^{-1} .

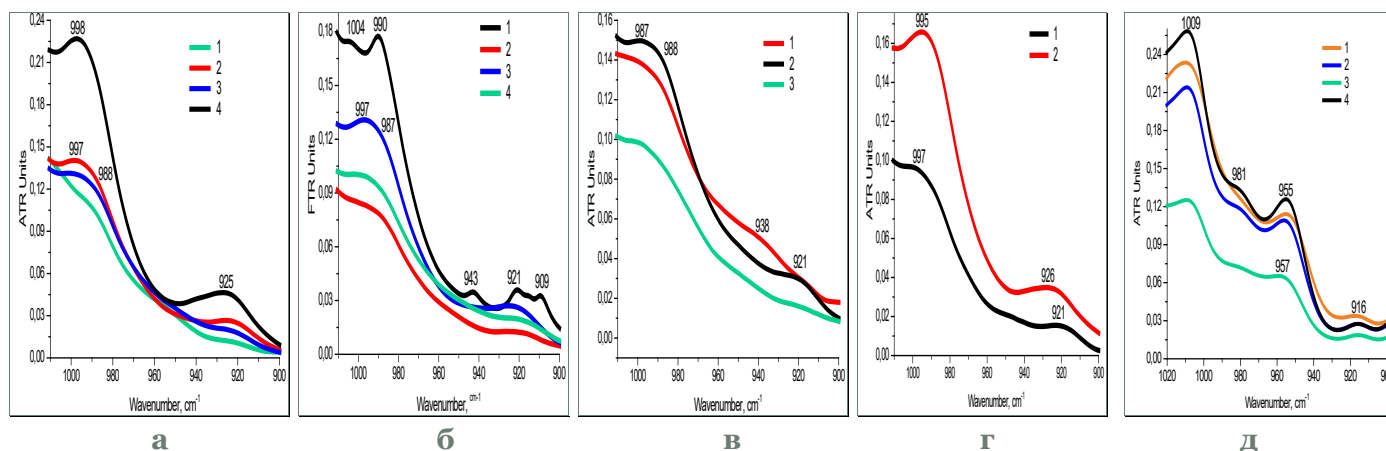


Рисунок 17 – Фрагменты $1020\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ИК-спектров: а) 1 – фундук, 2 – фисташки, 3 – миндаль, 4 – кешью; б) 1 – pekan, 2 – грецкий, 3 – кедр, 4 – арахис; в) 1 – кунжут, 2 – подсолнечник, 3 – тыква; г) 1 – соя, 2 – кукуруза; д) лен: 1 – Северный Алтай, 2 – Росинка, 3 – Томский-17, 4 – Пересвет

Figure 17. Fragments of $1010\text{--}900\text{ см}^{-1}$ IR spectra: а) 1 – hazelnuts, 2 – pistachios, 3 – almonds, 4 – cashews; б) 1 – pecans, 2 – walnuts, 3 – cedar, 4 – peanuts; в) 1 – sesame, 2 – sunflower, 3 – pumpkin; г) 1 – soy, 2 – corn; д) flax: 1 – Northern Altai, 2 – Rosinka, 3 – Tomskey-17, 4 – Peresvet

Поскольку масляное сырье представляет собой сложные биологические системы с очень разнообразным и достаточно индивидуализированным составом комплексов по белок–липид–углеводным компонентам, фрагменты спектров ряда вспомогательных веществ разных классов (рисунок 18) позволяют увидеть некоторые нюансы, часто мешающие интерпретации экспериментальных данных по маслам.

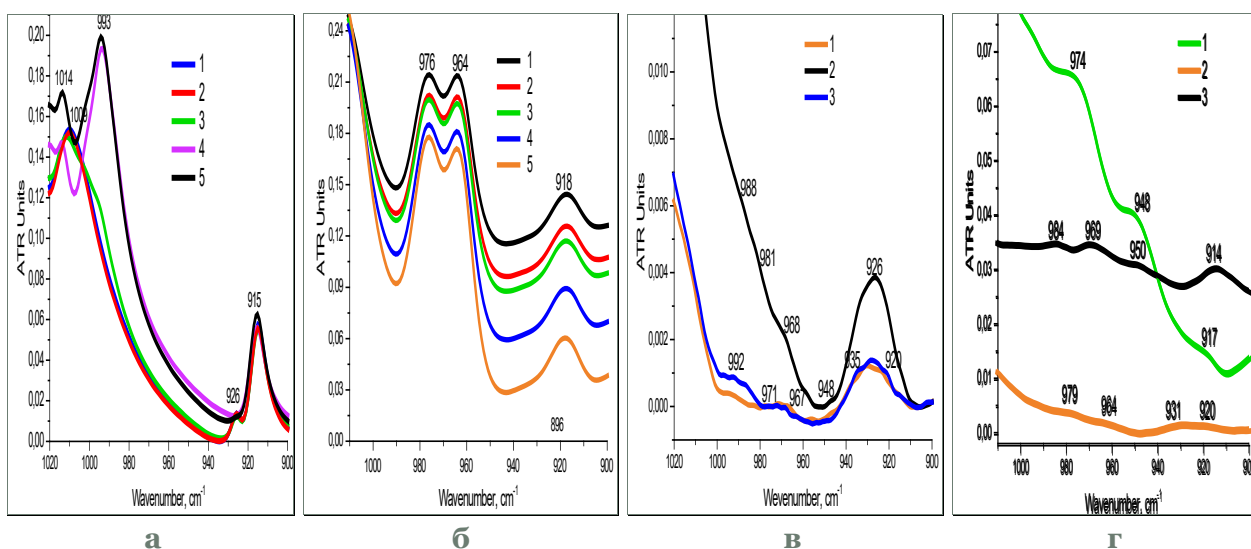


Рисунок 18 – Фрагменты $1020\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ИК-спектров: а) 40% растворов образцов: 1, 2, 3 – α -глюкопиранозы; 4, 5 – β -глюкопиранозы; б) растворов фруктозы: 1 – 0,61, 2 – 0,52, 3 – 0,42, 4 – 0,34, 5 – 0,22%; сухих образцов: в) альбумины: 1 – человеческий, 2 – бычий, 3 – конский; г) 1 – полисахарид семян льна, 2 – яичный альбумин, 3 – льняное масло (образец 10)

Figure 18. Fragments of $1020\text{--}900\text{ см}^{-1}$ IR spectra: а) 40% solutions of three samples: 1, 2, 3 – α -glucopyranoses; 4, 5 – β -glucopyranoses; б) fructose solutions of concentration: 1 – 0.61, 2 – 0.52, 3 – 0.42, 4 – 0.34, 5 – 0.22%; в) albumins: 1 – human, 2 – bovine, 3 – equine; г) 1 – flax seed polysaccharide, 2 – egg albumin, 3 – linseed oil (Sample 10)

Фрагменты рисунка «а» в диагностируемой области регистрируют для растворов препаратов β -глюкопиранозы (кр. 4, 5) полосу 993 см^{-1} (область смежных трнс-изомеров), плечо 993 см^{-1} в спектре образца α -глюкопиранозы (кр. 3) говорит о содержании в нем примеси β -формы [101]. Дублет полос

976/964 cm^{-1} (область изолированных цис-изомеров) в спектре растворов фруктозы (рисунок 18б) – ее характеристический признак [102]. А препараты сухих альбуминов разной природы (рисунок 18в) показывают уже наличие полос как в области смежных транс- (988–981 cm^{-1}) и цис-изомеров (948, 935 cm^{-1}), так и в области изолированных транс-конформаций (971–967 cm^{-1}).

Порошок же яичного альбумина (рисунок 18г) говорит о присутствии в нем полос, совпадающих по положению с цис-изолированными (979, 964 cm^{-1}) и цис-смежными (931 cm^{-1}) изомерами жирных кислот, так же, как и полисахарид семян льна (974 и 948 cm^{-1}). Весь набор цис-транс-форм жирных кислот, как показывает спектр 3, присутствует в составе рафинированного льняного масла (984, 969, 950, 914 cm^{-1}).

Не менее интересен, а возможно и более показателен, мини диапазон 930–900 cm^{-1} (рисунок 18г), удобный для иллюстрации смещения полосы 914 cm^{-1} в более высокочастотную область – 917 и 920 cm^{-1} при переходе от спектра льняного масла, минуя полисахарид, к спектру яичного альбумина. Аналогичный высокочастотный сдвиг полос в данном диапазоне наблюдается (рисунок 18а, б, в) и при сравнении спектров в последовательности β -глюкоза (915 cm^{-1}), фруктоза (918 cm^{-1}), альбумины (926–920 cm^{-1}).

Именно это явление и видно в спектрах масляного сырья в данном регионе шкалы волновых чисел (рисунок 17). Но оно же может быть и дополнительным признаком недостаточной степени очистки масел от сопутствующих углеводных и протеиновых примесей или их загрязнений при фальсификации маслами более низкого качества. Возможно данные факторы присутствовали и в случае образцов оливкового масла № 12–14 (рисунок 13д).

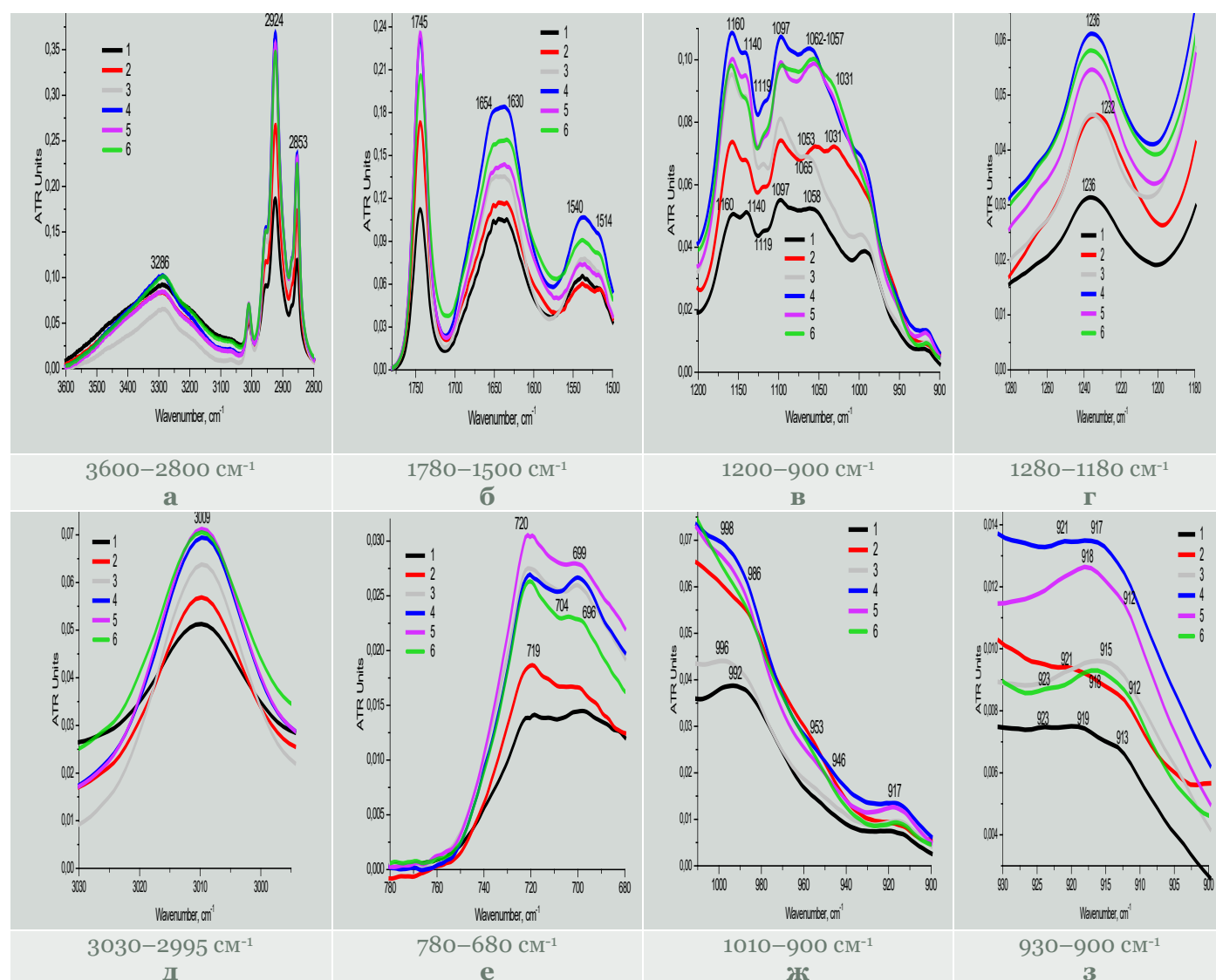


Рисунок 19 – Фрагменты ИК-спектров проростков семян конопли: 1 – исходные; пророщенные: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5 суток

Figure 19. Fragments of IR spectra of cannabis seed seedlings: 1 – initial; germinated: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5 days

Исследование изменений в оптических свойствах семян конопли при прорастании, первой физиологической стадии оживающей биологической системы (рисунок 19 [103]), показало хорошо выраженную периодичность взаимосвязанных биохимических процессов при зарождении новой жизни. Хотя и неоднозначная для разных регионов шкалы волновых чисел периодичность отмечена для всех основных компонентов системы: белки ($3286, 1654\text{--}1630, 1540\text{--}1514\text{ см}^{-1}$), жирные кислоты ($1745, 2924, 2853\text{ см}^{-1}$) – рисунок 19а, б; триглицериды ($1157\text{--}1140\text{ см}^{-1}$), углеводы ($1097\text{--}1031\text{ см}^{-1}$) – рисунок 19в; фосфолипиды (1236 см^{-1}) – рисунок 19г.

Периодичность отмечена в относительном расположении спектральных кривых и характере изменения интенсивности полос как изолированных цис-изомеров ($3008, 721\text{--}696\text{ см}^{-1}$), так и смежных цис- и транс-изомеров ($998\text{--}986, 953\text{--}946\text{ см}^{-1}$) в процессе прорастания семян (рисунок 19е). Однако признаки изолированных транс-изомеров, так же, как и в случае образцов семян и орехов, при этом идентифицированы не были.

Следует отметить, что экспериментально наблюдаемые в жидких растительных маслах спонтанные процессы десатурации, которые сопровождаются широким спектром вариативности способов цис-транс-изомеризации по конформации и положению двойных связей в жирных кислотах, редесатурации, элонгации и разрушению углеродных цепочек, успешно реализуются представителями флоры в процессе их жизнедеятельности, что особенно хорошо отслеживается на холодоустойчивых жителях северных регионов [104–106]. С биологической точки зрения это абсолютно естественные умные механизмы преобразования липидов и их функциональных возможностей, заложенные мудростью природы для защиты представителей растительного царства от неблагоприятных внешних факторов, выживания и эволюционирования. И липиды в выделенных маслах так же многообразно и ярко реализуют их для своей защиты в техногенных процессах дальнейшей обработки, модифицирования и приготовления пищи. Однако для снижения текучести двойного липидного слоя при повышенных температурах липиды в живых растительных организмах используют процессы редесатурации, а не формируют изолированные транс-изомеры, наблюдаемые при гидрогенизации и термообработке масел.

Частично гидрогенизированные жиры и их смеси с другими маслами широко используют в виде маргаринов и спредов в производстве хлебобулочных и кондитерских изделий (ГОСТ Р 54687–2011. Изделия кондитерские. Метод определения массовой доли трансизомеров ненасыщенных жирных кислот), но не менее широко и при фальсификации молочной продукции самых различных категорий [89, 91, 94]. Неистребимость фальсификации, этого постоянно совершенствующегося феномена, имеет свою многовековую историю с принятием запрета на законодательном уровне в ряде стран Европы (Франция, Италия, Бельгия и др.) еще более 150 лет назад.

Сравнительный анализ двух образцов маргаринов производства 2025 г. (рисунок 20), ассортимент которых существенно снизился за последние годы, показывает слишком высокое содержание воды в твердом маргарине марки МТ – полосы 3366 см^{-1} (рисунок 20а) и 1640 см^{-1} (рисунок 20г), и низкое содержание липидных компонентов (рисунок 20г, д) – 1743 и $1172\text{--}1160\text{ см}^{-1}$. В области $1010\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (рисунок 20е) в спектрах обоих образцов четко вырисовываются полосы изолированных транс-изомеров ($971\text{--}963\text{ см}^{-1}$), смежных транс- ($993\text{--}981\text{ см}^{-1}$) и цис-изомеров ($946, 935\text{ см}^{-1}$). А в области проявления изолированных цис-изомеров присутствуют полосы белковых структур (921 см^{-1}). При низком содержании (ось ординат) все компоненты цис-транс-изомерного комплекса достаточно надежно идентифицируются по положению полос.

Сегодня на смену методу гидрогенизации в производстве твердых пищевых жиров разнообразного целевого назначения на базе растительных масел пришел альтернативный, современный метод их модифицирования – энзимная переэтерификация [107–109]. Метод, сочетающий процессы гидролиза и синтеза триглицеридов с высоко управляемой позиционной специфичностью в перераспределении, – перемещении жирных кислот с одной позиции на другую в одном и том же глицериде или из одного глицерида в другой, специфичностью, обусловленной ферментами микробиологического происхождения, позволяет получать продукцию без транс-изомеров.

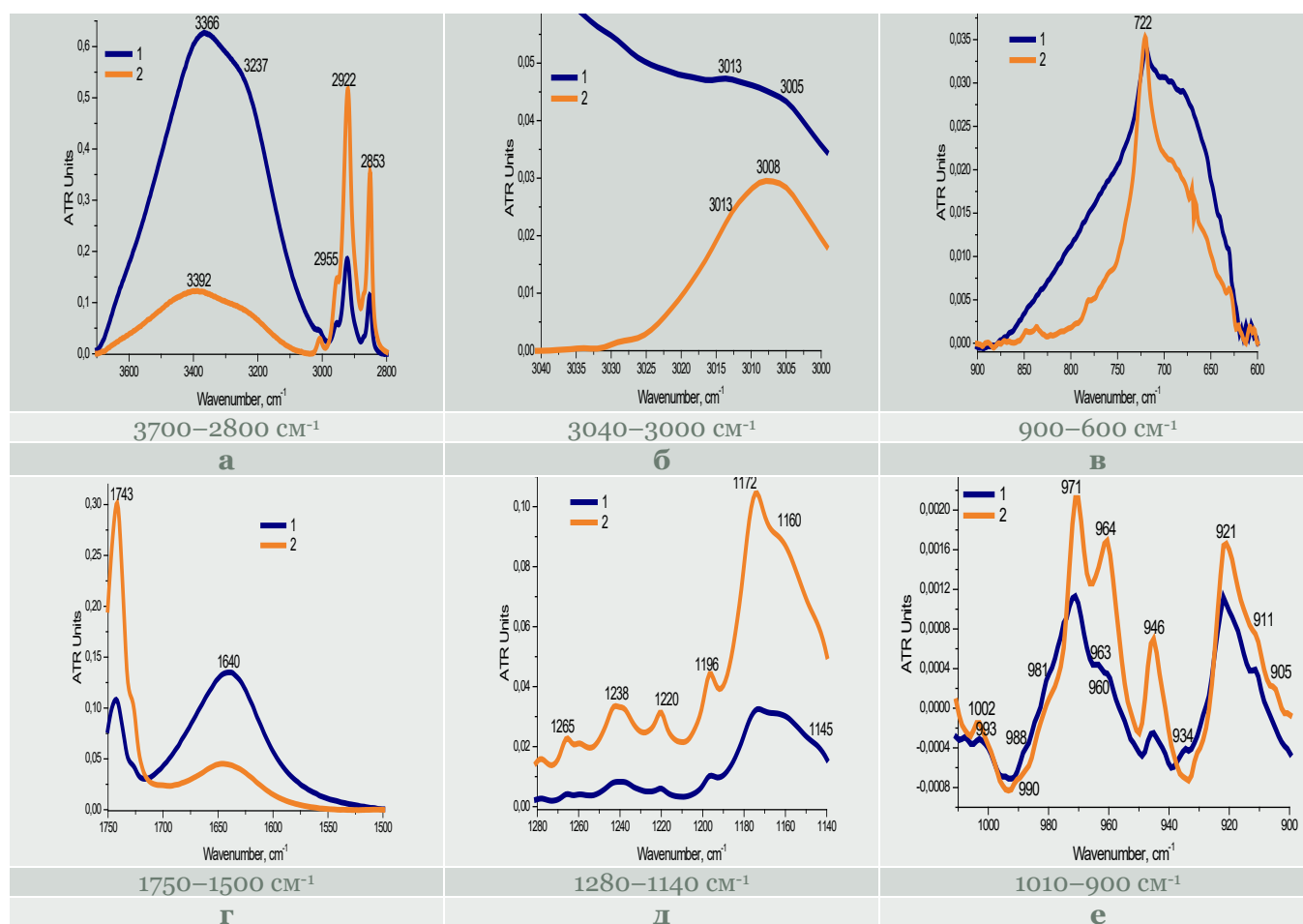


Рисунок 20 – Фрагменты ИК-спектров образцов маргарина: 1 – марка МТ, 2 – «Хозяюшка»;

Figure 20. Fragments of IR spectra of margarine samples: 1 - brand MT, 2 - Hostess

Заключение

Исследование исходных растительных масел (льняное, тунговое, касторовое) и их целенаправленное техногенное модифицирование показало разницу в свойствах образцов, уплотненных методами окислирования, полимеризации и гидрогенизации, характера и динамики развития феномена цис-транс-изомеризации изолированных и конъюгированных кратных связей в процессах термообработки в зависимости от особенностей их индивидуального жирно-кислотного состава, а также отметить аналогию проявления цис- и транс-изомеров обеих категорий в оптических свойствах пищевой техногенной продукции – образцах маргарина.

Методами рефрактометрии и ИК-спектроскопии показано трансформирование цис-транс-изомерного комплекса, неоднозначное в зависимости от жирно-кислотного состава масел при моделировании их купажей, предопределяющего преимущественно механическое смешивание при участии одного из модифицированных компонентов, и функциональное межмолекулярное взаимодействие при смешивании немодифицированных масел, изменяющее профиль цис-транс-изомеров в составе композиции. Это очевидно очень важный результат, поскольку спектр практического использования купажируемых систем безграничен: пищевая промышленность, фармацевтика, косметология, медицина, производство ювелирных изделий, художественных красок, многочисленные и разнообразные технические сферы.

Сравнительное исследование оптических характеристик серии масличных семян и орехов, проростков семян конопли показало отсутствие в тканях всех образцов изолированных транс-изомеров. Однако их появление в составе масел отмечено уже в результате механизированного процесса выделения из сырьевого материала методом холодного прессования, независимо от природы сырья и принадлежности масла к той или иной классификационной группе. Рафинирование и термообработка образцов масел в зависимости от температурного режима и экспозиции заметно интенсифицируют процесс транс-

изомеризации как изолированных, так и конъюгированных кратных связей, возрастающий в ряду – оливковое, подсолнечное, льняное.

Использование ряда вспомогательных веществ позволило идентифицировать положение возможных протеиновых и углеводных полос в областях проявления цис-изомеров изолированных и транс-изомеров конъюгированных кратных связей жирных кислот в спектрах масел, что может быть полезным при их анализе на предмет фальсификации и нарушений в технологии производства.

Литература

1. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и применение. СПб: Профессия, 2007, 752 с.
2. Ларин А.Н. Общая технология отрасли. Иваново: ГХТУ, 2006, 76 с.
3. Эргешова Л., Артыков М. Растительные масла, применяемые в пищевой промышленности и их особенности // *Ceteris paribus*. 2023. №3. С. 65–67.
4. Табакаева О.В., Каленик Т.К. Обогащенные растительные масла с оптимизированным жирно-кислотным составом // *Масложировая промышленность*. 2007. №2. С. 34–35.
5. Михайлова Г.В. Медицинские и лечебно-косметические мази. Москва: Медицина. 1999. 404 с.
6. Poljšak N., Glavac N.K. Vegetable butters and oils as therapeutically and cosmetically active ingredients for dermal use: A review of clinical studies. *Front. Pharmacol.* 2022, V. 13, article 868461. DOI: 10.3389/fphar.2022.868461
7. Fernandes C.D.P., Pott A., Hiane P.A., Nascimento V.A.D. et al. Comparative analysis of grape seed oil, linseed oil, and a blend: In vivo effects of supplementation. *Foods*. 2024, V. 13, no. 14, article 2283. DOI: 10.3390/foods13142283
8. Poljšak N., Kreft S., Kočevar Glavač N. Vegetable butters and oils in skin wound healing: Scientific evidence for new opportunities in dermatology. *Phytother Res.* 2020, V. 34, no. 2, pp. 254–269. DOI: 10.1002/ptr.6524
9. Тринеева О., Сафинова Е.Ф. Сравнительная характеристика растительных масел и масляных экстрактов, применяемых в фармации // *Химия растительного сырья*. 2013. № 4. С. 77–82.
10. Стрельцов В.В., Бугаев А.М. Перспективы использования в технике масел растительного происхождения // *Вестник Московского гос. агроинженерного ун-та им. В.П. Горячкина*. 2010. № 2. С. 47–49.
11. Zhang X., Li C., Zhou Z. et al. Vegetable oil-based nanolubricants in machining: From physicochemical properties to application. *Chin. J. Mech. Eng.* 2023, V. 36, article 76. DOI: 10.1186/s10033-023-00895-5
12. Folayan A.J., Anawe P.A.L., Aladejare A.E., et al. Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass. *Energy Reports*. 2019, no. 5, pp. 793–806. DOI: 10.1016/j.egy.2019.06.013
13. Jia D.Z., Zhang Y.B., Li C.H. et al. Lubrication-enhanced mechanisms of titanium alloy grinding using lecithin biolubricant. *Tribology International*. 2022, V. 169, article 107461. DOI: 10.1016/j.triboint.2022.107461
14. Жужужкин К.В. Разработка комплексного пропитывающего состава для повышения эксплуатационных показателей древесины: дис. ... канд. техн. наук. Воронеж, 2023, 278 с.
15. Friedstein H.G. A short history of the Chemistry of Painting. *J. Chem. Educ.* 1981, V. 58, no. 4, pp. 290–294.
16. Финли В. Земля. Тайная история красок / Пер. с англ. М.: Амфора. 2010. 416 с.
17. Гренберг Ю.И., Писарева С.А. Масляные краски XX века и экспертиза произведений живописи. СПб.: Планета музыки, 2022. 193 с.
18. Киреева В. Связующие материалы и датировка живописи // *Антиквариат. Предметы искусства и коллекционирования*. 2008. № 62. С. 70–73.
19. Николашкина А.Б. История реставрации станковой масляной живописи в СССР в 1958–1979 гг.: традиционные и новые методы реставрации в практической деятельности ВЦНИЛКР: автореф. дисс. ... канд. ист. наук. Москва, 2009. 30 с.
20. Васенина Р.Р., Исмаилова А.И., Васенин И.В. Методы облагораживания ювелирных камней // *Вестник Технологического ун-та*. 2015. Т. 8. № 2. С. 263–266.
21. История геммологии. Часть 1. [Электронный ресурс] // Московский геммологический центр. URL: <https://mgc-labs.ru/publication/istoriya-gemmologii-chast-1> (дата обращения 10.01.24).
22. Журба Е.А., Иванова Л.А. Методы облагораживания алмазов // *Известия Сибирского отд. РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений*. 2010. № 2. С. 188–192.
23. Галимзянова Д.Р., Исмаилова А.И. Современные технологии облагораживания бриллиантов // *Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследований: сб. тр. Новосибирск: Центр развития научного сотрудничества*, 2017. С. 18–23.
24. Китанина А.В., Морозова Е.А., Муратов В.С. Современные способы облагораживания ювелирных изделий с изумрудами // *Международный журнал экспериментального образования*. 2014. № 5-2. С. 60–61.
25. Мельников Е.П., Ножкина А.В. Состояние и проблемы диагностики драгоценных камней и промышленных минералов // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2015. № 51. С. 563–576.

26. Васякин А.В., Исмагилова А.И. Влияние происхождения и метода облагораживания на рыночную цену натуральных сапфиров // Вестник Технологического ун-та. 2014. Т. 17. № 21. С. 407–409.
27. Иванкин А.Н., Вострикова Н.Л. Цис-, транс-изомеризация жирных кислот // Все о мясе. 2013. № 5. С. 43–46.
28. Dijkstra A.J., Hamilton R.J., Hamm W. Trans fatty acids. Wiley-Blackwell. 2008, 256 p.
29. Зайцева Л.В., Нечаев А.П., Бессонов В.В. Транс-изомеры жирных кислот: история вопроса, актуальность проблемы, пути решения. М.: ДеЛи Принт, 2012. 56 с.
30. Журавлев А.В. Трансжиры: что это такое и с чем их едят (полный вариант). Москва. 2012, 138 с.
31. Кулакова С.Н., Викторова Е.В., Левачев М.М. Транс-изомеры жирных кислот в пищевых продуктах // Масла и жиры. 2008. № 3. С. 11–14.
32. Медведев О.С., Медведева З.О. Трансизомеры жирных кислот как опасный компонент нездорового питания. (Обзор) // Вопросы диетологии. 2015. Т. 5. № 2. С. 54–63.
33. Hunter J.E. Dietary trans fatty acids: Review of recent human studies and food industry responses. *Lipids*. 2006, V. 41, no. 11, pp. 967–992. DOI: 10.1007/s11745-006-5049-y
34. Зайцева Л.В. Трансизомеры – чума XXI века // Пищевая промышленность. 2012. № 3. С. 28–31.
35. Uauy R., Aro A., Clarke R., Ghafoorunissa R., L'Abbé M., Mozaffarian D., Skeaff M., Stender S., Tavella M. WHO Scientific Update on trans fatty acids: summary and conclusions. *Europ. J. Clinic. Nutrition*. 2009, no. 63, pp. S68–S75. DOI: 10.1038/ejcn.2009.15.
36. Ginter E., Simko V. New data on harmful effects of trans-fatty acids. *Bratisl. Lek. Listy*. 2016, V. 117, no. 5, pp. 251–253. DOI: 10.4149/bll_2016_048
37. Ganguly R., Pierce G.N. The toxicity of dietary trans fats. *Food Chem. Toxicol*. 2015, no. 78, pp. 170–176. DOI: 10.1016/j.fct.2015.02.004
38. Bu S.Y., Mashek D.G. Trans fats: Foods, facts and biology. *Minn Med*. 2008, V. 91, no. 10, pp. 41–44.
39. Kummerow F.A. The negative effects of hydrogenated trans fats and what to do about them. *Atherosclerosis*. 2009, V. 205, no. 2, pp. 458–465. DOI: 10.1016/j.atherosclerosis.2009.03.009
40. Mozaffarian D., Katan M.B., Ascherio A., Stampfer M.J., Willett W.C. Trans fatty acids and cardiovascular disease. *N Engl J Med*. 2006, V. 354, no. 15, pp. 1601–1613. DOI: 10.1056/NEJMra054035
41. Bendsen N.T., Christensen R., Bartels E.M., Astrup A. Consumption of industrial and ruminant trans fatty acids and risk of coronary heart disease: a systematic review and meta-analysis of cohort studies. *Eur. J. Clin. Nutr*. 2011, V. 65, no. 7, pp. 773–783. DOI: 10.1038/ejcn.2011.34
42. Vanden Heuvel J.P. Diet, fatty acids, and regulation of genes important for heart disease. *Curr Atheroscler Rep*. 2004, V. 6, no. 6, pp. 432–440. DOI: 10.1007/s11883-004-0083-9
43. Roach C., Feller S.E., Ward J.A., Shaikh S.R., Zerouga M., Stillwell W. Comparison of cis and trans fatty acid containing phosphatidylcholines on membrane properties. *Biochemistry*. 2004, V. 43, no. 20, pp. 6344–6351. DOI: 10.1021/bio49917r
44. Acar N., Bonhomme B., Joffre C., Bron A.M., Creuzot-Garcher C. et al. The retina is more susceptible than the brain and the liver to the incorporation of trans isomers of DHA in rats consuming trans isomers of alpha-linolenic acid. *Reprod. Nutr. Dev*. 2006, V. 46, no. 5, pp. 515–525. DOI: 10.1051/rnd:2006033
45. Grandgirard A., Bourre J.M., Julliard F., Homayoun P., Dumont O. et al. Incorporation of trans long-chain n-3 polyunsaturated fatty acids in rat brain structures and retina. *Lipids*. 1994, V. 29, no. 4, pp. 251–258. DOI: 10.1007/BF02536329
46. Wolff R.L. Contribution of trans-18:1 acids from dairy fat to European diets. *J Am Oil Chem Soc*. 1994, V. 71, no. 3, pp. 227–283. DOI: 10.12691/jfmr-1-4-6
47. Friesen R., Innis S.M. Trans fatty acids in human milk in Canada declined with the introduction of trans fat food labeling. *J Nutr*. 2006, V. 136, no. 10, pp. 2558–2561. DOI: 10.1093/jn/136.10.2558
48. Gómez-Cortés P., de la Fuente M.A. Classification of human milks based on their trans 18:1 fatty acid profile and effect of maternal diet. *Breastfeed Med*. 2017, no. 12, pp. 238–243. DOI: 10.1089/bfm.2016.0123
49. Aldai N., de Renobales M., Barron L.J.R., Kramer J.K.G. What are the trans fatty acids issues in foods after discontinuation of industrially produced trans fats? Ruminant products, vegetable oils, and synthetic supplements. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2013, V. 115, no. 12, pp. 1378–1401. DOI: 10.1002/EJLT.201300072
50. Григорьева Н.М., Кулешова М.В. Опасность трансжиров пищи: проблема информированности населения // Вестник ЧелябинГУ. Образование и здравоохранение. 2020. № 4. С. 54–58. DOI: 10.24411/2409-4102-2020-10407
51. Всемирная организация здравоохранения отметила прогресс стран ЕАЭС в борьбе с основными неинфекционными заболеваниями [Электронный ресурс] // Альта-Софт. Новости ЕАЭС. 2019. URL: www.alt.ru/ts_news/66169 (дата обращения 10.01.2024).
52. Chatgililoglu C., Ferreri C., Melchiorre M., Sansone A., Torreggiani A. Lipid geometrical isomerism: From chemistry to biology and diagnostics. *Chem Rev*. 2014, V. 114, no. 1, pp. 255–284. DOI: 10.1021/cr4002287
53. Pariza M.W., Park Y., Cook M.E. The biologically active isomers of conjugated linoleic acid. *Prog Lipid Res*. 2001, V. 40, no. 4, pp. 283–98. DOI: 10.1016/S0163-7827(01)00008-X

54. Ip C., Scimeca J.A., Thompson H.J. Conjugated linoleic acid. A powerful anticarcinogen from animal fat sources. *Cancer*. 1994, V. 74, Is. S3, pp. 1050–1054. DOI: 10.1002/1097-0142(19940801)74:3+<1050::aid-cnrcr2820741512>3.0.co;2-i
55. Zulet M.A., Marti A., Parra M.D., Martínez J.A. Inflammation and conjugated linoleic acid: mechanisms of action and implications for human health. *J Physio Biochem*. 2005, V. 61, no. 3, pp. 483–494. DOI: 10.1007/BF03168454
56. Du M., Gong M., Wu G., Jin J., Wang X., Jin Q. Conjugated linolenic acid (CLnA) vs conjugated linoleic acid (CLA): A comprehensive review of potential advantages in molecular characteristics, health benefits, and production techniques. *J Agric Food Chem*. 2024, no. 11, pp. 5503–5525. DOI: 10.1021/acs.jafc.3c08771
57. Туртыгин А.В. Скрининг и определение состава триацилглицеринов в растительных маслах и животных жирах в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ: дис. ... канд. хим. наук. Белгород, 2020, 215 с.
58. Новрузов Э.Н., Зейналова А.М. Биологическая активность и терапевтическое действие гранатового масла // Растительные ресурсы. 2019. Т. 55. № 2. С. 186–194. DOI: 10.1134/S0033994619020080
59. Гамаюрова В.С., Черных М.Н. Мифы и реальность в пищевой промышленности. Часть 3. Конъюгированные транс-изомеры высших жирных кислот // Вестник Казанского технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 17. С. 210–213.
60. Бессонов В.В., Зайцева Л.В. Трансизомеры жирных кислот: риски для здоровья и пути снижения потребления // Вопросы питания. 2016. № 3. С. 6–18.
61. Tricon S., Burdge G.C., Kew S., Banerjee T., Russell J.J., Jones E.L., Grimble R.F. et al. Opposing effects of cis-9,trans-11 and trans-10,cis-12 conjugated linoleic acid on blood lipids in healthy humans. *Am J Clin Nutr*. 2004, V. 80, no. 3, pp. 614–620. DOI: 10.1093/ajcn/80.3.614
62. Benjamin S., Prakasan P., Sreedharan S. et al. Pros and cons of CLA consumption: an insight from clinical evidences. *Nutr Metab. (Lond.)* 2015, V. 12, no. 1, article 4. DOI: 10.1186/1743-7075-12-4
63. Семикин В.В., Конова И.В., Русакова О.Ю. Технологическое исследование произведений живописи в научно-исследовательской лаборатории московского музея современного искусства // Фотография. Изображение. Документ. 2014. № 5. С. 76–85.
64. Большаков И.С., Лыкина А.А., Кравченко О.В., Сирро С.В., Торопов В.Ю. и др. Оптические и терагерцовые методы исследования картин станковой масляной живописи // Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 5. С. 54–65. DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-05-54-65
65. Кадикова И.Ф., Морозова Е.А., Колунтаев Д.А. Применение хромато-масс-спектрометрии в изучении органических материалов в художественных произведениях искусства [Электронный ресурс] // Interlab. 2021. URL: www.interlab.ru/primenenie-hromato-mass-spektrometr (дата обращения 18.11.2023).
66. Andreev I., Sirro S., Lykina A., Smolyanskaya A., Minin A., Kravtsenyuk O., Menu M., Smolyanskaya O. Necessity and use of a multilayer test object based on an anonymous 19th century copy of a painting by Ivan Konstantinovich Aivazovsky (1817–1900). *Heritage*. 2022, V. 5, no. 4, pp. 2955–2965. DOI: doi.org/10.3390/heritage5040153
67. Rosi F., Federici A., Brunetti B.G., Sgamellotti A., Clementi S., Miliani C. Multivariate chemical mapping of pigments and binders in easel painting cross-sections by micro IR reflection spectroscopy. *Anal Bioanal Chem*. 2011, V. 399, no. 9, pp. 3133–3145. DOI: 10.1007/s00216-010-4239-x
68. Николаев А.Г., Лопатин О.Н., Гараев Д.Г. Геммологическая экспертиза ограненных ювелирных камней геологического музея КФУ // Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки. 2012. Т. 154. № 3. С. 205–215.
69. Серов Р.С., Машкина А.А. Применение инфракрасного спектрофотометра в лаборатории Гемцентра МГУ [Электронный ресурс] // Геммологический центр Московского гос. ун-та. 2014. URL: <https://www.gem-center.ru/IR-spectrometer-for-gemlab.htm> (дата обращения 19.11.2023)
70. Буланов В.М., Казанцева И.Л. Применение метода НПВО ИК-спектроскопии в диагностике ювелирных камней // Теория и практика судебной экспертизы. 2022. Т. 17. № 4. С. 18–23. DOI: 10.30764/1819-2785-2022-4-18-23
71. Березин К.В., Дворецкий К.Н., Чернавина М.Л., Новоселова А.В., Нечаев А.В. и др. Применение ИК-спектроскопии для оценки относительного содержания ненасыщенных жиров в растительных маслах // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020. № 1. С. 89–97. DOI: 10.31857/S1028096020010045
72. Cozzolino D. Recent trends on the use of infrared spectroscopy to trace and authenticate natural and agricultural food products. *Appl Spectrosc Rev*. 2012, V. 47, no. 7, pp. 518–530. DOI: 10.1080/05704928.2012.667858
73. Березин К.В., Дворецкий К.Н., Чернавина М.Л., Новоселова А.В., Нечаев А.В. и др. Применение КР спектроскопии и метода теории функционала плотности для оценки относительного содержания триглицеридов олеиновой и линолевой кислот в смеси оливкового масла и масла семян подсолнечника // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 3. С. 297–303. DOI: 10.21883/OS.2018.09.46541.102-18
74. Russin T., van de Voort F.R. Rapid determination of oxidative stability of edible oils by FTIR spectroscopy disposable infrared cards. *J Am Oil Chem Soc*. 2004, V. 81, no. 2, pp. 111–116. DOI: 10.1007/s11746-004-0867-x
75. Ozen B.F., Mauer L.J. Detection of Hazelnut oil adulteration using FT-IR spectroscopy. *J Agric Food Chem*. 2002, V. 50, no. 14, pp. 3898–3901. DOI: 10.1021/jf0201834
76. Goburdhun D., Jhaumeer-Laulloo S.B., Musruck R. Evaluation of soybean oil quality during conventional frying by FTIR and some chemical indexes. *Int J Food Sci*. 2001, V. 52, no. 1, pp. 31–42. DOI: 10.1080/09637480020027183

77. Максимец В.Н., Федак Н.В. ИК-спектроскопическое исследование термоокисления масла при фритюрной жарке продуктов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 1993. № 1-2. С. 54–57.
78. Guillen M.D., Cabo N. Usefulness of the frequency data of the fourier transform infrared spectra to evaluate the degree of oxidation of edible oils. *J Agric Food Chem.* 1999, V. 47, no. 2, pp. 709–719. DOI: 10.1021/jf9808123
79. Meenu M., Decker E.A., Xu B. Application of vibrational spectroscopic techniques for determination of thermal degradation of frying oils and fats: a review. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2022, V. 62, no. 21, pp. 5744–5765. DOI: 10.1080/10408398.2021.1891520
80. Dymińska L., Albegar A.M.M., Sasiadek W., Kucharska E., Zając A., Hanuza J. Spectroscopic evidence of thermal changes in plant oils during deep-frying-chemical and infrared studies. *Plants (Basel).* 2022, V. 11, no. 14, article 1813. DOI: 10.3390/plants11141813
81. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 557 с.
82. Meng X., Ye Q., Pan Q., Ding Y., Wei M., Liu Y., van de Voort F.R. Total phospholipids in edible oils by in-vial solvent extraction coupled with FTIR analysis. *J Agric Food Chem.* 2014, V. 62, no. 14, pp. 3101–3107. DOI: 10.1021/jf404880v
83. Нечипоренко А.П., Ситникова В.Е., Нечипоренко У.Ю., Коноваленко А.В. Фурье ИК-спектроскопия в исследовании проявлений патологии сперматозоидов // Вестник СПбГУ. Медицина. 2023. Т. 18. № 3. С. 233–257. DOI: 10.21638/spbu.11.2023.302
84. Нилова Л.П., Вытовтов А.А., Малютенкова С.М., Лабойко И.Ю. Проблемы безопасности хлебобулочных изделий: трансизомеры жирных кислот // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Пищевые и биотехнологии». 2017. Т. 5. № 2 С. 78–86. DOI: 10.14529/food170210
85. Tena N., Aparicio-Ruiz R., García-González D.L. Time course analysis of fractionated thermoxidized virgin olive oil by FTIR spectroscopy. *J Agric Food Chem.* 2013, V. 61, no. 13, pp. 3212–3218. DOI: 10.1021/jf305422d
86. Maggio R.M., Valli E., Bendini A., Gómez-Caravaca A.M., Toschi G.T., Cerretani L. A spectroscopic and chemometric study of virgin olive oils subjected to thermal stress. *Food Chemistry.* 2011, V. 127, no. 1, pp. 216–221. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.12.018
87. Poiana M., Alexa E., Munteanu M., Gligor R., Moigradean D., Mateescu C. Use of ATR-FTIR spectroscopy to detect the changes in extra virgin olive oil by adulteration with soybean oil and high temperature heat treatment. *Open Chem.* 2015, V. 13, no. 1, pp. 689–698. DOI: 10.1515/chem-2015-0110
88. Rampazzo V., Ribeiro L.F., Santos P.M., Ferreira M.C.M., Bona E. et al. Multi-block analysis coupled with GC-FID and ATR-MIR for the evaluation of thermal degradation in vegetable oils. *J Chromatog B Analyt Technol Biomed Life Sci.* 2018, V. 1081-1082, pp. 118–125. DOI: 10.1016/j.jchromb.2018.02.031
89. Почицкая И.М., Рослик В.Л. Определение трансизомеров жирных кислот в масложировой продукции с использованием метода инфракрасной спектроскопии // Масложировая промышленность. 2016. № 5. С. 28–33.
90. Солодовник В.Д. Химия природных жирных кислот с сопряженной системой двойных связей // Успехи химии. 1967. Т. 36. Вып. 4. С. 636–661.
91. Обухова Л.А., Гарагуля Е.Б. Растительные масла в питании. Сравнительный анализ [Электронный ресурс] // Потребительское общество АРГО. URL: <https://www.argoshop.com.ua/article-9182.html> (дата обращения 05.12.23).
92. Нагорнов С.А., Дворецкий Д.С., Романцова С.В., Таров В.П. Техника и технологии производства и переработки растительных масел. Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. 96 с.
93. Тринеева О.В., Сафинова Е.Ф. Сравнительная характеристика растительных масел и масляных экстрактов, применяемых в фармации // Химия растительного сырья. 2013. № 4. С. 77–82. DOI: 10.14258/jsergm.1304077
94. Дунин С.А., Пивоваров Ю.В., Зенин В.А. Исследование жирно-кислотного состава масложировой продукции // Контроль качества продукции. 2001. № 3.
95. Keightley D.N. *The Origins of Chinese civilization.* University of California Press. 1983, 617 p.
96. Маркевич Р.М., Бондаренко Ж.В. Химия жиров: тексты лекций для студентов специальности «Биотехнология» специализации «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов». Минск: БГТУ. 2011, 220 с.
97. Carrapiso A.I., Otero-Bazago E.M., Gil-Amado J.Á., Martín L. The effect of deep frying french fries and two types of iberian pork on the characteristics of extra virgin olive oil and the fried products. *Foods.* 2022, V. 11, no. 21, article 3394. DOI: 10.3390/foods11213394
98. de Carvalho A.G.A., Olmo-García L., Gaspar B.R.A., Carrasco-Pancorbo A., Castelo-Branco V.N., Torres A.G. Evolution of the metabolic profile of virgin olive oil during deep-frying: Assessing the transfer of bioactive compounds to the fried food. *Food Chem.* 2022, V. 380, article 132205. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132205
99. Hawa L.C., Izzati S.R., Yulianingsih R., Nugroho W.N. Frying kinetics and physical properties of air-fried french fries. *AFSSAAE.* 2024, V. 7, no. 2, pp. 169–182. DOI: 10.21776/ub.afssaae.2024.007.02.6
100. Mehany T., González-Sáiz J.M., Pizarro C. Improving the biostability of extra virgin olive oil with olive fruit extract during prolonged deep frying. *Foods.* 2025, V. 14, no. 2, article 260. DOI: 10.3390/foods14020260

101. Нечипоренко А.П., Плотникова Л.В., Везо О.С., Ситникова В.Е. Метод Фурье ИК-спектроскопии в исследовании аномерной чистоты α - и β -форм кристаллической D(+)-глюкопиранозы // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств». 2024. № 1. С. 25–34. DOI: 10.17586/2310-1164-2024-17-1-25-34
102. Нечипоренко А.П., Везо О.С., Нечипоренко У.Ю., Плотникова Л.В., Ситникова В.Е., Украинцева П.И., Плотников П.П. Оптические свойства медов: методы ИК-Фурье спектроскопии и рефрактометрии // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. N 4. С. 627–641. DOI: 10.21285/2227-2925-2021-11-4-627-641.
103. Миневиц И.Э., Нечипоренко А.П., Гончарова А.А., Ущиповский В.И. Исследование макронутриентов семян конопли в процессе кратковременного проращивания // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 22. № 4. С. 576–588. DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-576-588
104. Макаренко С.П., Дударева Л.В., Катышев А.И., Коненкина Т.А., Назарова А.В. и др. Влияние низких температур на жирнокислотный состав контрастных по холодоустойчивости видов злаков // Биологические мембраны. 2010. Т. 27. № 6. С. 482–488.
105. Ветчинникова Л.В., Титов А.Ф., Татаринова Т.Д. Жирнокислотный состав и активность ацил-липидных десатураз в почках березы повислой в зимне-весенний период в Карелии и Якутии // Лесной журнал. 2024. № 6. С. 90–105. DOI: 10.37482/0536-1036-2024-6-90-105
106. Гималов Ф.Р. Восприятие растениями холодового сигнала, или как устроен растительный «Термометр» // Известия Уфимского научного центра РАН. 2018. № 2. С. 19–24. DOI: 10.31040/2222-8349-2018-0-2-19-24
107. Терещук Л.В., Старовойтова К.В. Использование ферментной переэтерификации в технологии производства заменителей молочного жира // Техника и технология пищевых производств. 2019. Т. 49. № 2. С. 270–280. DOI: 10.21603/2074-9415-2019-2-270-280.
108. Зайцева Л.В., Белявская И.Г., Юдина Т.А. Применение переэтерифицированных жиров в технологии хлебобулочных изделий // Пищевые ингредиенты в производстве хлебобулочных и мучных кондитерских изделий. М.: ДеЛи плюс. 2013. С. 388–408.
109. Альдиева А.Б., Темирова И.Ж., Шаймерденов Ж.Н. и др. Влияние переэтерифицированного жира на качество хлебобулочных изделий // Новости науки Казахстана. 2020. № 2. С. 163–171.

References

1. O'Brien R. *Fats and oils. Production, composition and application*. St. Petersburg, Profession Publ., 2007, 752 p. (In Russian)
2. Larin A.N. *General technology of the industry*. Ivanovo, GHTU Publ., 2006, 76 p. (In Russian)
3. Ergeshova L., Artykov M. Vegetable oils used in the food industry and their features. *Ceteris Paribus*. 2023, no. 3, pp. 65–67. (In Russian)
4. Tabakaeva O.V., Kalenik T.K. Enriched vegetable oils with optimized fatty acid composition. *Fat and Oil Industry*. 2007, no. 2, pp. 34–35. (In Russian)
5. Mikhailova G.V. *Medical and therapeutic and cosmetic ointments*. Moscow, Medicine Publ., 1999. 404 p. (In Russian)
6. Poljšak N., Glavac N.K. Vegetable butters and oils as therapeutically and cosmetically active ingredients for dermal use: A review of clinical studies. *Front. Pharmacol.* 2022, V. 13, article 868461. DOI: 10.3389/fphar.2022.868461
7. Fernandes C.D.P., Pott A., Hiane P.A., Nascimento V.A.D. et al. Comparative analysis of grape seed oil, linseed oil, and a blend: In vivo effects of supplementation. *Foods*. 2024, V. 13, no. 14, article 2283. DOI: 10.3390/foods13142283
8. Poljšak N., Kreft S., Kočevar Glavač N. Vegetable butters and oils in skin wound healing: Scientific evidence for new opportunities in dermatology. *Phytother Res.* 2020, V. 34, no. 2, pp. 254–269. DOI: 10.1002/ptr.6524
9. Trineeva O., Safinova E.F. Comparative characteristics of vegetable oils and oil extracts used in pharmacy. *Chemistry of Plant Raw Materials*. 2013, no. 4, pp. 77–82. (In Russian)
10. Streltsov V.V., Bugaev A.M. Use prospects in technique of oils of a phyto genesis. *Vestnik of Moscow State Agroengineering University n.a. V. P. Goryachkin*. 2010, no. 2, pp. 47–49. (In Russian)
11. Zhang X., Li C., Zhou Z. et al. Vegetable oil-based nanolubricants in machining: From physicochemical properties to application. *Chin. J. Mech. Eng.* 2023, V. 36, article 76. DOI: 10.1186/s10033-023-00895-5
12. Folayan A.J., Anawe P.A.L., Aladejare A.E., et al. Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass. *Energy Reports*. 2019, no. 5, pp. 793–806. DOI: 10.1016/j.egy.2019.06.013
13. Jia D.Z., Zhang Y.B., Li C.H. et al. Lubrication-enhanced mechanisms of titanium alloy grinding using lecithin biolubricant. *Tribology International*. 2022, V. 169, article 107461. DOI: 10.1016/j.triboint.2022.107461
14. Zhuzhukin K.V. Development of a complex impregnating composition for improving the performance of wood. *Candidate's thesis*. Voronezh, 2023. (In Russian)
15. Friedstein H.G. A short history of the Chemistry of Painting. *J Chem Educ.* 1981, V. 58, no. 4, pp. 290–294.
16. Finlay V. *Colour: Travels through the paintbox*. Sceptre. 2003. 512 p.

17. Grenberg Yu.I., Pisareva S.A. Oil paints of the XX century and the examination of paintings. St. Petersburg, Planeta muzyki Publ., 2022. 193 p. (In Russian)
18. Kireeva V. Binding materials and dating of paintings. *Antikvariat. Predmety Iskusstva i Kollektcionirovaniya*. 2008, no. 62, pp. 70–73. (In Russian)
19. Nikolashkina A.B. History of restoration of easel oil paintings in the USSR in 1958-1979: traditional and new restoration methods in the practical activities of the All-Russian Central Research Institute of Oil Painting and Sculpture. *Extended abstract of candidate's thesis*. 2009. Moscow. (In Russian)
20. Vasenina R.R., Ismagilova A.I., Vasenin I.V. Methods of enhancement of gemstones. *Herald of Technological University*. 2015, V. 8, no. 2, pp. 263–266. (In Russian)
21. History of Gemmology. Part 1. *Moscow Gemological Center*. URL: <https://mgc-labs.ru/en/publication/istoriya-gemmologii-chast-1>. (Accessed 10.01.2024) (In Russian)
22. Zhurba E.A., Ivanova L.A. Methods of diamond treatments. *News of the Siberian Branch of the Russian Academy of Natural Sciences. Geology, prospecting, and exploration of ore deposits*. 2010, no. 2, pp. 188–192. (In Russian)
23. Galimzyanova D.R., Ismagilova A.I. Modern technologies for diamond enhancement. *A new word in science and practice: hypotheses and testing of research results*. Collection of Work. Novosibirsk, 2017, pp. 18–23. (In Russian)
24. Kitanina A.V., Morozova E.A., Muratov V.S. Modern methods of enhancement of jewelry with emeralds. *International Journal of Experimental Education*. 2014, no. 5-2, pp. 60–61. (In Russian)
25. Melnikov E.P., Nozhkina A.V. State and problems diagnostics gems and industrial minerals. *Mining Informational and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*. 2015, no. 51, pp. 563–576. (In Russian)
26. Vasyakin A.V., Ismagilova A.I. Influence of the origin and the method of refining on the market price of natural sapphires. *Herald of Technological University*. 2014, V. 17, no. 21, pp. 407–409. (In Russian)
27. Ivankin A.N., Vostrikova N.L. Zis-trans-isomerization of fatty acids. *Vse o Myase*. 2013, no. 5, pp. 43–46. (In Russian)
28. Dijkstra A.J., Hamilton R.J., Hamm W. *Trans fatty acids*. Wiley-Blackwell. 2008, 256 p.
29. Zaitseva L.V., Nechaev A.P., Bessonov V.V. *Trans-isomers of fatty acids: History of the issue, relevance of the problem, ways of solution*. Moscow, DeLi Print Publ., 2012, 56 p. (In Russian)
30. Zhuravlev A.V. Trans-fats: what they are and what they are eaten with (full version). Moscow. 2012, 138 p. (In Russian)
31. Kulakova S.N., Viktorova E.V., Levachev M.M. Trans-isomers of fatty acids in food products. *Masla i Zhiry*. 2008, no. 3, pp. 11–14. (In Russian)
32. Medvedev O.S., Medvedeva Z.O. Trans-isomer fatty acids as a dangerous component of unhealthy foods. *Nutrition*. 2015, V. 5, no. 2, pp. 54–63. (In Russian)
33. Hunter J.E. Dietary trans fatty acids: Review of recent human studies and food industry responses. *Lipids*. 2006, V. 41, no. 11, pp. 967–992. DOI: 10.1007/s11745-006-5049-y
34. Zaitseva L.V. Trans-isomers – plague of the 21st century. *Food Industry*. 2012, no. 3, pp. 28–31. (In Russian)
35. Uauy R., Aro A., Clarke R., Ghafoorunissa R., L'Abbé M., Mozaffarian D., Skeaff M., Stender S., Tavella M. WHO Scientific Update on trans fatty acids: summary and conclusions. *Europ. J. Clinic. Nutrition*. 2009, no. 63, pp. S68–S75. DOI: 10.1038/ejcn.2009.15.
36. Ginter E., Simko V. New data on harmful effects of trans-fatty acids. *Bratisl. Lek. Listy*. 2016, V. 117, no. 5, pp. 251–253. DOI: 10.4149/bll_2016_048
37. Ganguly R., Pierce G.N. The toxicity of dietary trans fats. *Food Chem. Toxicol*. 2015, no. 78, pp. 170–176. DOI: 10.1016/j.fct.2015.02.004
38. Bu S.Y., Mashek D.G. Trans fats: Foods, facts and biology. *Minn Med*. 2008, V. 91, no. 10, pp. 41–44.
39. Kummerow F.A. The negative effects of hydrogenated trans fats and what to do about them. *Atherosclerosis*. 2009, V. 205, no. 2, pp. 458–465. DOI: 10.1016/j.atherosclerosis.2009.03.009
40. Mozaffarian D., Katan M.B., Ascherio A., Stampfer M.J., Willett W.C. Trans fatty acids and cardiovascular disease. *N Engl J Med*. 2006, V. 354, no. 15, pp. 1601–1613. DOI: 10.1056/NEJMra054035
41. Bendsen N.T., Christensen R., Bartels E.M., Astrup A. Consumption of industrial and ruminant trans fatty acids and risk of coronary heart disease: a systematic review and meta-analysis of cohort studies. *Eur J Clin Nutr*. 2011, V. 65, no. 7, pp. 773–783. DOI: 10.1038/ejcn.2011.34
42. Vanden Heuvel J.P. Diet, fatty acids, and regulation of genes important for heart disease. *Curr Atheroscler Rep*. 2004, V. 6, no. 6, pp. 432–440. DOI: 10.1007/s11883-004-0083-9
43. Roach C., Feller S.E., Ward J.A., Shaikh S.R., Zerouga M., Stillwell W. Comparison of cis and trans fatty acid containing phosphatidylcholines on membrane properties. *Biochemistry*. 2004, V. 43, no. 20, pp. 6344–6351. DOI: 10.1021/bio49917r
44. Acar N., Bonhomme B., Joffre C., Bron A.M., Creuzot-Garcher C. et al. The retina is more susceptible than the brain and the liver to the incorporation of trans isomers of DHA in rats consuming trans isomers of alpha-linolenic acid. *Reprod. Nutr. Dev*. 2006, V. 46, no. 5, pp. 515–525. DOI: 10.1051/rnd:2006033
45. Grandgirard A., Bourre J.M., Julliard F., Homayoun P., Dumont O. et al. Incorporation of trans long-chain n-3 polyunsaturated fatty acids in rat brain structures and retina. *Lipids*. 1994, V. 29, no. 4, pp. 251–258. DOI: 10.1007/BF02536329

46. Wolff R.L. Contribution of trans-18:1 acids from dairy fat to European diets. *J Am Oil Chem Soc.* 1994, V. 71, no. 3, pp. 227–283. DOI: 10.12691/jfmr-1-4-6
47. Friesen R., Innis S.M. Trans fatty acids in human milk in Canada declined with the introduction of trans fat food labeling. *J Nutr.* 2006, V. 136, no. 10, pp. 2558–2561. DOI: 10.1093/jn/136.10.2558
48. Gómez-Cortés P., de la Fuente M.A. Classification of human milks based on their trans 18:1 fatty acid profile and effect of maternal diet. *Breastfeed Med.* 2017, no. 12, pp. 238–243. DOI: 10.1089/bfm.2016.0123
49. Aldai N., de Renobales M., Barron L.J.R., Kramer J.K.G. What are the trans fatty acids issues in foods after discontinuation of industrially produced trans fats? Ruminant products, vegetable oils, and synthetic supplements. *European Journal of Lipid Science and Technology.* 2013, V. 115, no. 12, pp. 1378–1401. DOI: 10.1002/EJLT.201300072
50. Grigorieva N.M., Kuleshova M.V. The danger of food trans fats: the problem of public awareness. *Bulletin of Chelyabinsk State University. Education and Healthcare.* 2020, no. 4, pp. 54–58. (In Russian)
51. The World Health Organization has noted the progress made by the EAEU countries in combating major non-communicable diseases. Alta-Soft. *EAEU News.* 2019. URL: www.alta.ru/ts_news/66169. (In Russian)
52. Chatgililoglu C., Ferreri C., Melchiorre M., Sansone A., Torreggiani A. Lipid geometrical isomerism: From chemistry to biology and diagnostics. *Chem Rev.* 2014, V. 114, no. 1, pp. 255–284. DOI: 10.1021/cr4002287
53. Pariza M.W., Park Y., Cook M.E. The biologically active isomers of conjugated linoleic acid. *Prog Lipid Res.* 2001, V. 40, no. 4, pp. 283–98. DOI: 10.1016/s0163-7827(01)00008-x
54. Ip C., Scimeca J.A., Thompson H.J. Conjugated linoleic acid. A powerful anticarcinogen from animal fat sources. *Cancer.* 1994, V. 74, Is. S3, pp. 1050–1054. DOI: 10.1002/1097-0142(19940801)74:3+<1050::aid-cnrcr2820741512>3.0.co;2-i
55. Zulet M.A., Marti A., Parra M.D., Martínez J.A. Inflammation and conjugated linoleic acid: mechanisms of action and implications for human health. *J Physio Biochem.* 2005, V. 61, no. 3, pp. 483–494. DOI: 10.1007/BF03168454
56. Du M., Gong M., Wu G., Jin J., Wang X., Jin Q. Conjugated linolenic acid (CLnA) vs conjugated linoleic acid (CLA): A comprehensive review of potential advantages in molecular characteristics, health benefits, and production techniques. *J Agric Food Chem.* 2024, no. 11, pp. 5503–5525. DOI: 10.1021/acs.jafc.3c08771
57. Turtygin A.V. Screening and determination of the composition of triacylglycerols in vegetable oils and animal fats under reverse-phase HPLC. *Candidate's thesis.* Belgorod, 2020. (In Russian)
58. Novruzov E.N., Zeynalova A.M. Biological activity and therapeutic effect of pomegranate seed oil. *Rastitelnye Resursy.* 2019, V. 55, no. 2, pp. 186–194. DOI: 10.1134/S0033994619020080 (In Russian)
59. Gamayurova V.S., Chernykh M.N. Myths and reality in the food industry. Part 3. Conjugated trans-isomers of higher fatty acids. *Herald of Technological University.* 2015. V. 18. No. 17. Pp. 210–213. (In Russian)
60. Bessonov V.V., Zaitseva L.V. Transisomers of fatty acids: Health risks and ways to reduce consumption. *Nutrition.* 2016, no. 3, pp. 6–18. (In Russian)
61. Tricon S., Burdge G.C., Kew S., Banerjee T., Russell J.J., Jones E.L., Grimble R.F. et al. Opposing effects of cis-9,trans-11 and trans-10,cis-12 conjugated linoleic acid on blood lipids in healthy humans. *Am J Clin Nutr.* 2004, V. 80, no. 3, pp. 614–620. DOI: 10.1093/ajcn/80.3.614
62. Benjamin S., Prakasan P., Sreedharan S. et al. Pros and cons of CLA consumption: an insight from clinical evidences. *Nutr Metab. (Lond.)* 2015, V. 12, no. 1, article 4. DOI: 10.1186/1743-7075-12-4
63. Semikin V.V., Konova I.V., Rusakova O.Yu. Technological research of paintings in the Research Laboratory of the Moscow Museum of Modern Art. *Photography. Image. Document.* 2014, no. 5, pp. 76–85. (In Russian)
64. Bolshakov I.S., Lykina A.A., Kravtsenyuk O.V., Sirro S.V., Toropov V.Y., et al. Optical and terahertz methods for studying easel oil paintings. *Journal of Optical Technology.* 2024, V. 91, no. 5, pp. 323–329. DOI: 10.1364/JOT.91.000323
65. Kadikova I.F., Morozova E.A., Koluntayev D.A. Application of chromatographic mass spectrometry in the study of organic materials in works of art. *Interlab.* 2021. URL: www.interlab.ru/primenenie-hromato-mass-spektrometr/?ysclid=mgkt7jrl1d795159837. (In Russian)
66. Andreev I., Sirro S., Lykina A., Smolyanskaya A., Minin A., Kravtsenyuk O., Menu M., Smolyanskaya O. Necessity and use of a multilayer test object based on an anonymous 19th century copy of a painting by Ivan Konstantinovich Aivazovsky (1817–1900). *Heritage.* 2022, V. 5, no. 4, pp. 2955–2965. DOI: 10.3390/heritage5040153 (In Russian)
67. Rosi F., Federici A., Brunetti B.G., Sgamellotti A., Clementi S., Miliani C. Multivariate chemical mapping of pigments and binders in easel painting cross-sections by micro IR reflection spectroscopy. *Anal Bioanal Chem.* 2011, V. 399, no. 9, pp. 3133–3145. DOI: 10.1007/s00216-010-4239-x
68. Nikolaev A.G., Lopatin O.N., Garaev D.G. Gemological expertise of cut jewelry stones in the Geological Museum of Kazan Federal University. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki.* 2012, V. 154, no. 3, pp. 205–215. (In Russian)
69. Serov R.S., Mashkina A.A. Application of an infrared spectrophotometer in the laboratory of the Gem Center at Moscow State University. *Gemological Center of Moscow State University.* URL: <https://www.gem-center.ru/IR-spectrometer-for-gemlab.htm> (Accessed 19.11.2023) (In Russian)

70. Bulanov V.M., Kazantseva I.L. Application of the method of frustrated total internal reflection of infrared spectroscopy to the jewelry stones diagnosis. *Theory and Practice of Forensic Expertise*. 2022, V. 17, no. 4, pp. 18–23. DOI: 10.30764/1819-2785-2022-4-18-23. (In Russian)
71. Berezin K.V., Dvoretzky K.N., Chernavina M.L., Novoselova A.V., Nechaev A.V., et al. Application of IR spectroscopy for the estimation of the relative content of unsaturated fats in vegetable oils. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2020, V. 14, no. 1, pp. 73–80. DOI: 10.1134/S1027451020010048
72. Cozzolino D. Recent trends on the use of infrared spectroscopy to trace and authenticate natural and agricultural food products. *Appl Spectrosc Rev*. 2012, V. 47, no. 7, pp. 518–530. DOI: 10.1080/05704928.2012.667858
73. Berezin K.V., Dvoretzky K.N., Chernavina M.L., Novoselova A.V., Nechaev A.V., et al. The use of Raman spectroscopy and methods of quantum chemistry for assessing the relative concentration of triglycerides of oleic and linoleic acids in a mixture of olive oil and sunflower seed oil. *Optics and Spectroscopy*. 2019, V. 125, no. 3, pp. 311–316. DOI: 10.1134/S0030400X18090059
74. Russin T., van de Voort F.R. Rapid determination of oxidative stability of edible oils by FTIR spectroscopy disposable infrared cards. *J Am Oil Chem Soc*. 2004, V. 81, no. 2, pp. 111–116. DOI: 10.1007/s11746-004-0867-x
75. Ozen B.F., Mauer L.J. Detection of Hazelnut oil adulteration using FT-IR spectroscopy. *J Agric Food Chem*. 2002, V. 50, no. 14, pp. 3898–3901. DOI: 10.1021/jf0201834
76. Goburdhun D., Jhaumeer-Laulloo S.B., Musruck R. Evaluation of soybean oil quality during conventional frying by FTIR and some chemical indexes. *Int J Food Sci*. 2001, V. 52, no. 1, pp. 31–42. DOI: 10.1080/09637480020027183
77. Maksimets V.N., Fedak N.V. IR spectroscopic study of thermal oxidation of oil during deep-frying of products. *Izvestiya vuzov. Food Technology*. 1993, no. 1-2, pp. 54–57. (In Russian)
78. Guillen M.D., Cabo N. Usefulness of the frequency data of the fourier transform infrared spectra to evaluate the degree of oxidation of edible oils. *J Agric Food Chem*. 1999, V. 47, no. 2, pp. 709–719. DOI: 10.1021/jf9808123
79. Meenu M., Decker E.A., Xu B. Application of vibrational spectroscopic techniques for determination of thermal degradation of frying oils and fats: A review. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2022, V. 62, no. 21, pp. 5744–5765. DOI: 10.1080/10408398.2021.1891520
80. Dymińska L., Albegar A.M.M., Sasiadek W., Kucharska E., Zajac A., Hanuza J. Spectroscopic evidence of thermal changes in plant oils during deep-frying-chemical and infrared studies. *Plants* (Basel). 2022, V. 11, no. 14, article 1813. DOI: 10.3390/plants11141813
81. Silverstein R., Webster F., Kiml D. *Spectrometric identification of organic compounds*. Moscow, BINOM. Knowledge Laboratory Publ., 2012. 557 p. (In Russian)
82. Meng X., Ye Q., Pan Q., Ding Y., Wei M., Liu Y., van de Voort F.R. Total phospholipids in edible oils by in-vial solvent extraction coupled with FTIR analysis. *J Agric Food Chem*. 2014, V. 62, no. 14, pp. 3101–3107. DOI: 10.1021/jf404880v
83. Nechiporenko A.P., Sitnikova V.E., Nechiporenko U.Yu., Konovalenko A.V. Fourier Infrared spectroscopy in the study of manifestations of sperm pathology. *Vestnik of Saint Petersburg University. Medicine*. 2023, V. 18, no. 3, pp. 233–257. DOI: 10.21638/spbu.11.2023.302. (In Russian)
84. Nilova L.P., Vytovtov A.A., Malyutenkova S.M., Laboyko I.Yu. Safety problems of bakery products: Trans-isomers of fatty acids. *Bulletin of South Ural State University, Series "Food and biotechnology"*. 2017, V. 5, no. 2, pp. 78–86. DOI: 10.14529/food170210. (In Russian)
85. Tena N., Aparicio-Ruiz R., García-González D.L. Time course analysis of fractionated thermoxidized virgin olive oil by FTIR spectroscopy. *J Agric Food Chem*. 2013, V. 61, no. 13, pp. 3212–3218. DOI: 10.1021/jf305422d
86. Maggio R.M., Valli E., Bendini A., Gómez-Caravaca A.M., Toschi G.T., Cerretani L. A spectroscopic and chemometric study of virgin olive oils subjected to thermal stress. *Food Chemistry*. 2011, V. 127, no. 1, pp. 216–221. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.12.018
87. Poiana M., Alexa E., Munteanu M., Gligor R., Moigradean D., Mateescu C. Use of ATR-FTIR spectroscopy to detect the changes in extra virgin olive oil by adulteration with soybean oil and high temperature heat treatment. *Open Chem*. 2015, V. 13, no. 1, pp. 689–698. DOI: 10.1515/chem-2015-0110
88. Rampazzo V., Ribeiro L.F., Santos P.M., Ferreira M.C.M., Bona E. et al. Multi-block analysis coupled with GC-FID and ATR-MIR for the evaluation of thermal degradation in vegetable oils. *J Chromatog B Analyt Technol Biomed Life Sci*. 2018, V. 1081-1082, pp. 118–125. DOI: 10.1016/j.jchromb.2018.02.031
89. Pochitskaya I.M., Roslik V.L. Determination of trans-isomers of fatty acids in fat-and-oil products by the infrared spectrometry method. *Fat and Oil Processing Industry*. 2016, no. 5, pp. 28–33. (In Russian)
90. Solodovnik V.D. Chemistry of natural aliphatic acids containing a conjugated system of double bonds. *Russ Chem Rev*. 1967, V. 36, Is. 4, pp. 272–283. DOI: 10.1070/RC1967v036n04ABEH001612
91. Obukhova L.A., Garagulia E.B. Vegetable oils in nutrition. Comparative analysis. *Consumer Society ARGO*. URL: www.argoshop.com.ua/article-9182.html. (Accessed 05.12.2023) (In Russian)
92. Nagornov S.A., Dvoretzky D.S., Romantsova S.V., Tarov V.P. *Technique and technologies of production and processing of vegetable oils*. Tambov, Tambov State Technical University Publ., 2010, 96 p. 102. (In Russian)
93. Trineeva O., Safinova E.F. The comparative characteristic of vegetable oils and the oil extracts applied in pharmacy. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2013, no. 4, pp. 77–82. DOI: 10.14258/jcprm.1304077. (In Russian)

94. Dunin S.A., Pivovarov Yu.V., Zenin V.A. Study of fatty acid composition of oil and fat products. *Production Quality Control*. 2001, no. 3. (In Russian)
95. Keightley D.N. *The Origins of Chinese civilization*. University of California Press. 1983, 617 p.
96. Markevich R.M., Bondarenko Zh.V. *Chemistry of fats: lecture texts for students majoring in "Biotechnology" specializing in "Technology of fats, essential oils, and perfumery and cosmetic products"*. Minsk, Belarusian State Technical University Publ., 2011. 220 p. (In Russian)
97. Carrapiso A.I., Otero-Bazago E.M., Gil-Amado J.Á., Martín L. The effect of deep frying french fries and two types of iberian pork on the characteristics of extra virgin olive oil and the fried products. *Foods*. 2022, V. 11, no. 21, article 3394. DOI: 10.3390/foods11213394
98. de Carvalho A.G.A., Olmo-García L., Gaspar B.R.A., Carrasco-Pancorbo A., Castelo-Branco V.N., Torres A.G. Evolution of the metabolic profile of virgin olive oil during deep-frying: Assessing the transfer of bioactive compounds to the fried food. *Food Chem.* 2022, V. 380, article 132205. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132205
99. Hawa L.C., Izzati S.R., Yulianingsih R., Nugroho W.N. Frying kinetics and physical properties of air-fried french fries. *AFSSAAE*. 2024, V. 7, no. 2, pp. 169–182. DOI: 10.21776/ub.afssaae.2024.007.02.6
100. Mehany T., González-Sáiz J.M., Pizarro C. Improving the biostability of extra virgin olive oil with olive fruit extract during prolonged deep frying. *Foods*. 2025, V. 14, no. 2, article 260. DOI: 10.3390/foods14020260
101. Nechiporenko A.P., Plotnikova L.V., Vezo O.S., Sitnikova V.E. Fournier method of IR-spectroscopy in the study of the anomeric purity of α - and β -forms of crystalline D(+)-glucopyranoses. *Processes and Food Production Equipment*. 2024, no. 1, pp. 25–34. DOI: 10.17586/2310-1164-2024-17-1-25-34. (In Russian)
102. Nechiporenko A. P., Vezo O. S., Nechiporenko U. Yu., Plotnikova L. V., Sitnikova V. E., Ukrainitseva P. I., Plotnikov P. P. Optical properties of honey: FTIR spectroscopy and refractometry. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021, V. 11, no. 4, pp. 627–641. DOI: 10.21285/2227-2925-2021-11-4-627-641. (In Russian)
103. Minevich I.E., Nechiporenko A.P., Goncharova A.A., Ushchapovsky V.I. Study of macronutrients in hemp seeds during short-term germination. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022, V. 22, no. 4, pp. 576–588. DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-576-588. (In Russian)
104. Makarenko S. P., Dudareva L. V., Katyshev A. I., Konenkina T. A., Nazarova A. V. et al. The influence of low temperatures on the fatty acid composition of cereal species with contrasting cold tolerance. *Membrane and Cell Biology*. 2010, V. 27, no. 6, pp. 482–488. (In Russian)
105. Vetchinnikova L.V., Titov A.F., Tatarinova T.D. The fatty acid composition and the activity of acyl-lipid desaturases in the buds of silver birch in winter-spring period in Karelia and Yakutia. *Lesnoy Zhurnal*. 2024, no. 6, pp. 90–105. DOI: 10.37482/0536-1036-2024-6-90-105. (In Russian)
106. Gimalov F.R. Perception of cold signals by plants, or how the plant Thermometer is set up. *Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre*. 2018, no. 2, pp. 19–24. DOI: 10.31040/2222-8349-2018-0-2-19-24. (In Russian)
107. Tereshchuk L.V., Starovoytova K.V. Enzymatic reetherification in the production of butterfat substitutes. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2019, V. 49, no. 2, pp. 270–280. DOI: 10.21603/2074-9415-2019-2-270-280. (In Russian)
108. Zaitseva L.V., Belyavskaya I.G., Yudina T.A. Application of reesterified fats in the technology of bakery products. In: *Food ingredients in the production of bakery and flour confectionery products*. Moscow, DeLi plus Publ., 2013. pp. 388–408. (In Russian)
109. Aldieva A.B., Temirova I.Zh., Shaimerdenov Zh.N. et al. The influence of interesterified fat on the quality of bakery products. *News of Kazakhstan Science*. 2020, no. 2, pp. 163–171. (In Russian)

Информация об авторах

Алла Павловна Нечипоренко – д-р хим. наук, профессор
Ольга Сергеевна Везо – инженер
Людмила Валерьевна Плотникова – биофизик, научный сотрудник
Вера Евгеньевна Ситникова – канд. хим. наук, доцент
Алексей Сергеевич Бидный – канд. геол.-минерал. наук

Information about the authors

Alla P. Nechiporenko, Dr. Sci. (Chem.), Professor
Olga S. Vezo, Engineer
Lyudmila V. Plotnikova, Biophysicist, Researcher
Vera E. Sitnikova, Ph. D. (Chem.), Associate Professor
Alexey S. Bidny, Ph. D. (Geol.-Mineral.).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflicts of interests

Статья поступила в редакцию 22.07.2025
Одобрена после рецензирования 30.08.2025
Принята к публикации 31.08.2025

The article was submitted 22.07.2025
Approved after reviewing 30.08.2025
Accepted for publication 31.08.2025