

П. О. Некрасов, д-р техн. наук, професор, Д. А. Арутюнян, аспірант

СУЧАСНІ МЕТОДОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ ДО АНАЛІЗУ ПЕРЕЕТЕРИФІКОВАНИХ ЖИРІВ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Ключові слова: модифіковані жири, ферментативне переетерифікування, мас-спектрометрія, хроматографія, триацилгліцерини.

Вступ

Переетерифіковані жири належать до групи модифікованих ліпідів, які отримують в результаті перерозподілу ацильних залишків між молекулами триацилгліцеринів (TAG), головних компонентів жирів, без зміни їхнього сумарного жирнокислотного складу. Така модифікація може здійснюватися як хімічними, так і ферментативними методами, причому останні забезпечують більш контрольований і селективний перебіг процесу.

На відміну від гідрогенізації, цей процес не супроводжується зміною ступеня ненасиченості жирних кислот і не призводить до утворення транс-ізомерів жирних кислот. Це є суттєвою перевагою, оскільки транс-ізомери жирних кислот пов'язують із підвищеним ризиком серцево-судинних захворювань. Відсутність таких небажаних сполук підвищує харчову та біологічну цінність отриманих продуктів. Завдяки цьому переетерифікування розглядають як перспективний метод модифікування харчових жирів.

У процесі переетерифікування відбувається зміна позиційного розташування жирних кислот у гліцериновій молекулі TAG. Це, у свою чергу, істотно впливає на фізико-хімічні властивості жирів. Зокрема, змінюються такі властивості, як температура плавлення, профіль твердості, характер кристалізації, поліморфізм, пластичність та здатність до емульгування. Такі зміни мають велике значення при виробництві маргаринів, кондитерських жирів, спредів та інших продуктів, де важливі текстура і стабільність.

Крім того, зміна структури TAG може впливати на біодоступність жирних кислот і швидкість їх засвоєння організмом. Наприклад, розташування насичених і ненасичених кислот у певних позиціях молекули визначає особливості їх гідролізу ферментами травної системи.

З огляду на складність структурних змін, дослідження переетерифікованих жирів потребує застосування сучасних аналітичних методів, які дозволяють оцінити не лише загальний жирнокислотний склад, а також і позиційний розподіл кислот у молекулі та структуру TAG.

Метою цієї роботи є узагальнення сучасних підходів до аналітичного дослідження переетерифікованих жирів із акцентом на високороздільні мас-спектрометричні, хроматографічні, спектроскопічні, термічні, реологічні та оміксні методи аналізу.

Сучасні аналітичні підходи до дослідження переестерифікованих жирів

Сучасні підходи до аналізу переестерифікованих жирів ґрунтуються на комплексному використанні різних фізико-хімічних методів. Серед них важливе місце посідають хроматографічні методи, зокрема газова та рідинна хроматографія, які дозволяють визначати жирнокислотний склад і профіль TAG. Спектроскопічні методи, такі як інфрачервона спектроскопія (ІЧ) та ядерний магнітний резонанс (ЯМР), застосовуються для дослідження структурних особливостей і ступеня упорядкованості ліпідів.

Термічний аналіз, включаючи диференціальну сканувальну калориметрію, дає можливість оцінити температури плавлення та кристалізації, а також теплові ефекти, що супроводжують фазові переходи. Реологічні дослідження використовуються для визначення в'язкості, пластичності та інших механічних властивостей жирів, що є критично важливими для їх технологічного застосування.

Таким чином, комплексне поєднання різних аналітичних підходів забезпечує повне розуміння складу, структури та властивостей переестерифікованих жирів, що є необхідним для їх ефективного використання в харчовій промисловості та розробки продуктів із заданими характеристиками.

Сучасні дослідження жирів, в тому числі модифікованих, зокрема продуктів ферментативного переестерифікування, базуються на використанні високочутливих аналітичних методів, які здатні детально характеризувати молекулярну структуру ліпідів, позиційний розподіл ацильних залишків у TAG, ступінь окиснення, поліморфізм та фізико-хімічні властивості жирових систем. Упродовж останніх років найбільш інтенсивно розвиваються наступні підходи: Untargeted Lipidomics, Ion Mobility Mass Spectrometry, Orbitrap Mass Spectrometry, AI-assisted Spectroscopy, Multidimensional Chromatography, Foodomics та інтегровані Metabolomics/lipidomics технології [1–8].

Нецільова ліпідоміка (Untargeted Lipidomics) є одним із сучасних високотехнологічних напрямів аналітичної хімії ліпідів [1, 2]. Метод спрямований на максимально повне виявлення та напівкількісний аналіз усіх ліпідних компонентів у зразку без попереднього вибору цільових молекул. Основою цього підходу є поєднання надвисокоєфективної рідинної хроматографії (UHPLC – Ultra High Performance Liquid Chromatography) із високороздільною мас-спектрометрією (HRMS – High Resolution Mass Spectrometry) [1]. У процесі аналізу проводять екстракцію ліпідів, їх хроматографічне розділення, іонізацію та подальший мас-спектрометричний аналіз із використанням біоінформатики та хемометрії [1, 2]. Untargeted Lipidomics дозволяє виявляти нові молекулярні види TAG, продукти окиснення, позиційні ізомери та мінорні ліпіди, що особливо важливо для дослідження структурованих жирів після ферментативного переестерифікування [2]. Метод широко застосовується для аналізу жирових продуктів, що не містять транс-ізомерів жирних кислот, замінників жиру грудного молока та ліпідів структури ω -3 [2]. Основними перевагами є висока чутливість, комплексність аналізу та можливість одночасного визначення тисяч ліпідних молекул, але цей метод характеризується складною обробкою даних і високою вартістю обладнання [1].

ІМ-MS – мас-спектрометрія з іонною мобільністю (Ion Mobility Mass Spectrometry) є сучасним методом, який поєднує класичну мас-спектрометрію з додатковим розділенням іонів за їх просторовою структурою та поперечний переріз зіткнення іонів (collision cross section, CCS) [3]. Після іонізації молекули рухаються крізь

дрейфову трубку у потоці інертного газу під дією електричного поля. Швидкість руху залежить не лише від маси іона, а й від його форми, розміру та конформації [3]. Це дозволяє ефективно розділяти ізомерні форми ліпідів, які практично неможливо диференціювати традиційними методами мас-спектрометрії [3]. ІМ-МС є надзвичайно перспективним методом для дослідження продуктів ферментативного переетерифікування, оскільки дозволяє аналізувати ізомери в *sn*-положенні та *цис*/*транс*-ізомери [3]. Додатковою перевагою є можливість визначення CCS, що забезпечує отримання додаткової структурної інформації про ліпіди [3].

Орбітальна високороздільна мас-спектрометрія (Orbitrap Mass Spectrometry/Orbitrap-MS) є одним із найточніших сучасних методів мас-спектрометричного аналізу [4]. Принцип роботи методу базується на русі іонів навколо центрального електрода по орбітальних траєкторіях. Частота осциляції іонів залежить від співвідношення маса/заряд (m/z), а отриманий сигнал обробляється за допомогою перетворень Фур'є [4]. Orbitrap-MS характеризується дуже високою роздільною здатністю (до 1 000 000), високою точністю визначення мас (<1 ppm) та ультрачутливістю до слідів [4]. Метод широко використовується у Lipidomics, Metabolomics та Foodomics для ідентифікації TAG, продуктів окиснення жирів, фосфоліпідів та інших компонентів складних харчових матриць [2, 4]. Для модифікованих жирів Orbitrap-MS є особливо цінним через можливість точного визначення структурних змін після ферментативного переетерифікування [2].

Спектроскопія з використанням штучного інтелекту (AI-assisted Spectroscopy) є новим перспективним напрямом, який поєднує спектроскопічні методи з алгоритмами машинного навчання та штучного інтелекту [5]. Найчастіше використовуються FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є), NIR (Near Infrared Spectroscopy – ближня інфрачервона спектроскопія) та гіперспектральна візуалізація [5]. Спектральні дані обробляються за допомогою PCA (Principal Component Analysis), PLS (Partial Least Squares) та алгоритмів глибокого навчання [5]. Такий підхід дає можливість прогнозувати твердість жирів, ступінь переетерифікації, рівень окиснення та термічну поведінку структурованих ліпідів [5]. Основними перевагами AI-assisted Spectroscopy є висока швидкість аналізу, можливість неруйнівного контролю та перспективність для онлайн-моніторингу технологічних процесів [5].

Multidimensional Chromatography (багатовимірна хроматографія) – це поєднання двох або більше хроматографічних систем для підвищення ефективності розділення складних сумішей. Найпоширенішими варіантами є GC×GC (комплексна двовимірна газова хроматографія), LC×LC (двовимірна рідинна хроматографія) та LC-GC системи. Метод дозволяє аналізувати надзвичайно складні суміші ліпідів, визначати слідові сполуки, продукти окиснення та *транс*-ізомери. Для структурованих ліпідів багатовимірна хроматографія є важливою через здатність ефективно розділяти велику кількість ізомерних TAG, що утворюються після ферментативного переетерифікування [7].

Фудоміка (Foodomics) є інтегрованим міждисциплінарним напрямом, що поєднує харчову науку, омікні технології, системну біологію та біоінформатику з метою комплексного дослідження складу, властивостей і біологічної дії харчових продуктів [6]. Основною метою Foodomics є вивчення безпечності, автентичності, харчової цінності та функціональних властивостей продуктів [6]. Для модифікованих жирів Foodomics дозволяє оцінювати якість і безпечність, шляхи окиснення, біоактивні ліпіди

та процеси фальсифікації [6]. Використання Foodomics є особливо актуальним для жирів та заміників жиру грудного молока [6].

Інтеграція метаболоміки та ліпідоміки (Metabolomics/lipidomics Integration) є сучасним системним підходом, який дає можливість одночасно досліджувати ліпіди, органічні кислоти, продукти окиснення та інші метаболіти [1, 2, 8]. Така інтеграція забезпечує можливість аналізу метаболічних шляхів, окислювальної деградації та біологічного впливу структурованих ліпідів [8]. Метод активно застосовується у дослідженнях функціональних жирів, нутрицевтичних ліпідів та персоналізованого харчування [2, 8].

Приклади застосування сучасних аналітичних підходів

Сучасні методи Lipidomics, Foodomics та високороздільної мас-спектрометрії активно використовуються для дослідження конкретних харчових продуктів. Особливо інтенсивно ці підходи застосовуються для аналізу рибних продуктів, молочних жирів, м'ясних систем, ферментованих харчових продуктів та модифікованих рослинних олій. Використання Untargeted Lipidomics, Orbitrap-MS, Ion Mobility-MS та Multidimensional Chromatography дозволяє досліджувати не лише жирнокислотний склад, а й глибокі структурні зміни ліпідів, що виникають у процесі ферментації, окиснення або ферментативної перетирифікування.

Одним із найбільш показових прикладів застосування Untargeted Lipidomics є дослідження ферментованої золотої помфрети (*Trachinotus ovatus*), у якому використовували ультраефективну високороздільну рідинну хроматографію (UHPLC-Q-Exactive) Orbitrap-MS/MS для аналізу змін ліпідного профілю під час ферментації [9]. Автори встановили, що протягом ферментації відбувається суттєва перебудова гліцерофосфоліпідів та гліцероліпідів. Усього було ідентифіковано 998 ліпідів, які належали до шести основних класів. Найбільш значущими виявилися зміни TAG, діацилгліцеринів та поліненасичених жирних кислот, зокрема докозагексаєнова кислота ейкозапентаєнова кислота. Використання Untargeted Lipidomics дозволило встановити, що ферментація суттєво впливає на метаболізм гліцерофосфоліпідів, який виявився ключовим метаболічним шляхом. Orbitrap-MS забезпечив високу точність визначення молекулярних мас та дозволив ідентифікувати мінорні молекулярні види ліпідів, які неможливо виявити традиційними методами газової хроматографії [9].

Метод мас-спектрометрії з іонною рухливістю (Ion Mobility Mass Spectrometry) був успішно застосований для дослідження ліпідного складу м'яса свинини та курятини у роботі, присвяченій розробленню аналітичного процесу мас-спектрометрії високої роздільної здатності (High-Resolution Mass Spectrometry) для Food Lipidomics [10]. У дослідженні використовували TIMS-QTOF-MS (Trapped Ion Mobility Spectrometry Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry), що дало можливість поєднати хроматографічне розділення, іонну мобільність та високороздільну мас-спектрометрію. Авторами було ідентифіковано 395 унікальних ліпідів у зразках м'яса. Встановлено, що Ion Mobility Separation значно покращує селективність та розділення ізомерних форм TAG і фосфоліпідів. Особливо важливо, що використання TIMS дозволило ефективно розділяти структурні ізомери, які мають однакове співвідношення m/z , але різну просторову конфігурацію [10].

Метод високороздільної мас-спектрометрії (Orbitrap MS) активно використовується для аналізу молочних продуктів. Зокрема, у дослідженні сиру Mozzarella було розроблено метод прискореної екстракції розчинником (Accelerated Solvent Extraction)

у поєднанні з UHPLC-Q-Orbitrap-MS для детального аналізу ліпідного профілю сиру [11]. Автори показали, що Orbitrap-MS дозволяє ідентифікувати широкий спектр TAG, фосфоліпідів та продуктів окиснення. Висока роздільна здатність Orbitrap-MS забезпечила точне визначення другорядних видів ліпідів, що мають важливе значення для формування смаку та аромату молочних продуктів. Крім того, було встановлено, що метод є надзвичайно ефективним для нецільового ліпідного профілювання складних харчових матриць [11].

Сучасні підходи Foodomics широко застосовуються для дослідження харчових жирів та функціональних продуктів. У великому огляді щодо Lipidomics на основі мас-спектрометрії у дослідженнях Foodomics автори описали використання Lipidomics для дослідження автентичності харчових продуктів, оцінки окиснення жирів, контролю фальсифікації та визначення біологічно активних ліпідів [12]. Особливу увагу приділено використанню UHPLC-MS/MS, Orbitrap-MS та QTOF-MS у дослідженнях рослинних олій, рибних жирів, м'яса та молочних продуктів. Автори підкреслюють, що інтеграція Foodomics та Lipidomics дозволяє досліджувати не лише склад ліпідів, а й їхній вплив на здоров'я людини, процеси окиснення та харчову цінність продуктів [12].

Інтеграція Metabolomics та Lipidomics особливо активно використовується для дослідження модифікованих рибних жирів. У сучасному дослідженні ферментативної переестерифікації риб'ячого жиру з нутрощів білого амура (*Stenopharyngodon idella*) автори використали UHPLC-Q-TOF/MS та GC-MS для одночасного аналізу ліпідного і ароматичного профілів [13]. Було встановлено, що ферментативне переестерифікування суттєво змінює склад TAG та фосфоліпідів, а також впливає на утворення летких ароматичних сполук. Використання інтегрованого Metabolomics/Lipidomics підходу дозволило встановити взаємозв'язок між структурними змінами ліпідів та зменшенням рибного запаху. Автори показали, що модифікація ліпідної структури впливає на утворення альдегідів, спиртів та естерів, які визначають смаковий профіль модифікованого жиру [13].

Багатовимірні хроматографія та Orbitrap-HRMS широко використовуються для аналізу слідів ліпідів у складних харчових системах. У роботі щодо визначення TAG із фурановими жирними кислотами у риб'ячому жирі застосовували LC-Orbitrap-HRMS [14]. Метод дозволив уперше ідентифікувати TAG, до складу яких входять фуранові жирні кислоти (FuFA) у зразках риб'ячого жиру. Висока роздільна здатність Orbitrap-HRMS забезпечила виявлення ультраслідових ліпідних сполук, які раніше не визначались у рамках класичних ліпідомічних підходів. Автори підкреслюють, що поєднання вискоелективної рідинної хроматографії та Orbitrap-MS є одним із найперспективніших напрямів сучасної Food Lipidomics [14].

Спектроскопія з використанням алгоритмів штучного інтелекту та сучасні біоінформатичні підходи також починають активно використовуватись у Lipidomics. У нових роботах застосовуються алгоритми машинного навчання та великі мовні моделі для автоматизованої обробки мас-спектрометричних даних і структурної анотації невідомих ліпідів [15, 16]. Такі підходи дозволяють значно прискорити ідентифікацію ліпідів, позиційних ізомерів та продуктів окиснення, що особливо важливо для Untargeted Lipidomics і Foodomics-досліджень складних харчових систем.

Висновки

Дослідження переетерифікованих жирів потребує застосування широкого спектра аналітичних методів, які дозволяють комплексно оцінити як хімічний склад, так і структурні особливості ліпідних систем. Це зумовлено тим, що переетерифікування не змінює загальний жирнокислотний склад, однак суттєво впливає на молекулярну організацію триацилгліцеринів, їх позиційний розподіл і надмолекулярну структуру.

Ключову роль у таких дослідженнях відіграють хроматографічні, спектроскопічні та термічні методи аналізу, які забезпечують отримання детальної інформації про склад, структуру та фазові переходи ліпідів. Окреме значення мають також методи визначення фізико-хімічних показників і реологічні дослідження, що дозволяють оцінити технологічні властивості жирів, їхню стабільність, текстуру та поведінку під час переробки і зберігання.

Комплексне використання зазначених методів забезпечує отримання достовірної, взаємодоповнюючої інформації про властивості жирових систем на різних рівнях організації – від молекулярного до макроскопічного. Це дозволяє не лише глибше зрозуміти особливості структурних змін, що відбуваються в процесі переетерифікування, але й обґрунтовано оцінити технологічну придатність отриманих продуктів.

Отже, інтегрований підхід до аналізу є необхідною умовою сучасного дослідження переетерифікованих жирів і становить основу для їхнього ефективного використання в харчовій промисловості та розробки продуктів із заданими функціональними характеристиками.

Література

1. Cajka T., Fiehn O. Toward merging untargeted and targeted methods in mass spectrometry-based metabolomics and lipidomics. *Analytical Chemistry*. 2016. Vol. 88, No. 1. P. 524–545. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04491>.
2. Han X., Wang M., Wang C., Han R. Advances in lipidomics: analytical technologies and applications in disease biomarker discovery. *Journal of Chromatography B*. 2021. Vol. 1169. Art. 122604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2021.122604>.
3. Kyle J. E., Zhang X., Weitz K. K. et al. Uncovering biologically significant lipid isomers with liquid chromatography, ion mobility spectrometry and mass spectrometry. *Analyt.* 2016. Vol. 141, No. 5. P. 1649–1659. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5AN02062J>.
4. Hu Q., Noll R. J., Li H. et al. The Orbitrap: a new mass spectrometer. *Journal of Mass Spectrometry*. 2005. Vol. 40, No. 4. P. 430–443. DOI: <https://doi.org/10.1002/jms.856>.
5. Bevilacqua M., Bucci R., Magri A. D. et al. Tracing the origin of extra virgin olive oils by infrared spectroscopy and chemometrics: a case study. *Analytica Chimica Acta*. 2012. Vol. 717. P. 39–51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.027>.
6. Cifuentes A. Food analysis and foodomics. *Journal of Chromatography A*. 2009. Vol. 1216, No. 43. P. 7109–7115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.05.018>.
7. Lv W., Shi X., Wang S., Xu G. Multidimensional liquid chromatography-mass spectrometry for metabolomic and lipidomic analyses. *Trends in Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 120. P. 115–129. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.001>.
8. Phaner C. J., Liu S., Zhou X., Reid G. E. Functional group selective derivatization and gas-phase fragmentation reactions of plasmalogen glycerophospholipids. *Mass Spectrometry Reviews*. 2021. Vol. 40, No. 2. P. 123–148. DOI: <https://doi.org/10.1002/mas.21644>.

9. Wang Y., Li Z., Feng X. et al. UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS/MS-based untargeted lipidomics reveals molecular mechanisms and metabolic pathways of lipid changes during golden pomfret (*Trachinotus ovatus*) fermentation. *Food Chemistry*. 2022. Vol. 396. Art. 133676. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133676>.

10. Kakouri A., Moulos P., Zervou M. Food Lipidomics: Development and application of a cutting-edge untargeted 4D HRMS workflow for the lipid profiling of food of animal origin. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2024. Vol. 131. Art. 106232. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106232>.

11. Mentana A., Zianni R., Campaniello M. et al. Optimizing accelerated solvent extraction combined with liquid chromatography-Orbitrap mass spectrometry for efficient lipid profile characterization of mozzarella cheese. *Food Chemistry*. 2022. Vol. 394. Art. 133542. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133542>.

12. Luo X., Cheng Y., Zhou Q. Mass spectrometry-based lipidomics as a powerful platform in foodomics research. *Trends in Food Science & Technology*. 2021. Vol. 107. P. 358–376. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.10.045>.

13. Li J., Zhou H., Xu L. et al. Enzymatic interesterification of freshwater fish oil from grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) viscera: a novel approach to mitigate fishy odors through lipid restructuring. *Food Chemistry X*. 2025. Vol. 31. Art. 103109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2025.103109>.

14. Hellner G., Pohl P., Vetter W. LC-Orbitrap-HRMS method for analysis of traces of triacylglycerols featuring furan fatty acids. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2023. Vol. 415. P. 875–885. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04480-y>.

15. Aguilar-Mogas A., Sales-Pardo M., Navarro M. et al. iMet: A computational tool for structural annotation of unknown metabolites from tandem mass spectra. *Bioinformatics*. 2017. Vol. 33, No. 17. P. 2730–2732. DOI: <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btx245>.

16. Beveridge C., Iyer S., Randolph C. et al. Comprehensive Lipidomic Automation Workflow using Large Language Models. *arXiv preprint*. 2024. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2403.15076>.

Bibliography (transliterated)

1. Cajka T., Fiehn O. Toward merging untargeted and targeted methods in mass spectrometry-based metabolomics and lipidomics. *Analytical Chemistry*. 2016. Vol. 88, No. 1. P. 524–545. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04491>.

2. Han X., Wang M., Wang C., Han R. Advances in lipidomics: analytical technologies and applications in disease biomarker discovery. *Journal of Chromatography B*. 2021. Vol. 1169. Art. 122604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2021.122604>.

3. Kyle J. E., Zhang X., Weitz K. K. et al. Uncovering biologically significant lipid isomers with liquid chromatography, ion mobility spectrometry and mass spectrometry. *Analyst*. 2016. Vol. 141, No. 5. P. 1649–1659. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5AN02062J>.

4. Hu Q., Noll R. J., Li H. et al. The Orbitrap: a new mass spectrometer. *Journal of Mass Spectrometry*. 2005. Vol. 40, No. 4. P. 430–443. DOI: <https://doi.org/10.1002/jms.856>.

5. Bevilacqua M., Bucci R., Magri A. D. et al. Tracing the origin of extra virgin olive oils by infrared spectroscopy and chemometrics: a case study. *Analytica Chimica Acta*. 2012. Vol. 717. P. 39–51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.027>.

6. Cifuentes A. Food analysis and foodomics. *Journal of Chromatography A*. 2009. Vol. 1216, No. 43. P. 7109–7115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.05.018>.
7. Lv W., Shi X., Wang S., Xu G. Multidimensional liquid chromatography-mass spectrometry for metabolomic and lipidomic analyses. *Trends in Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 120. P. 115–129. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.001>.
8. Fhaner C. J., Liu S., Zhou X., Reid G. E. Functional group selective derivatization and gas-phase fragmentation reactions of plasmalogen glycerophospholipids. *Mass Spectrometry Reviews*. 2021. Vol. 40, No. 2. P. 123–148. DOI: <https://doi.org/10.1002/mas.21644>.
9. Wang Y., Li Z., Feng X. et al. UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS/MS-based untargeted lipidomics reveals molecular mechanisms and metabolic pathways of lipid changes during golden pomfret (*Trachinotus ovatus*) fermentation. *Food Chemistry*. 2022. Vol. 396. Art. 133676. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133676>.
10. Kakouri A., Moulos P., Zervou M. Food Lipidomics: Development and application of a cutting-edge untargeted 4D HRMS workflow for the lipid profiling of food of animal origin. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2024. Vol. 131. Art. 106232. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106232>.
11. Mentana A., Zianni R., Campaniello M. et al. Optimizing accelerated solvent extraction combined with liquid chromatography-Orbitrap mass spectrometry for efficient lipid profile characterization of mozzarella cheese. *Food Chemistry*. 2022. Vol. 394. Art. 133542. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133542>.
12. Luo X., Cheng Y., Zhou Q. Mass spectrometry-based lipidomics as a powerful platform in foodomics research. *Trends in Food Science & Technology*. 2021. Vol. 107. P. 358–376. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.10.045>.
13. Li J., Zhou H., Xu L. et al. Enzymatic interesterification of freshwater fish oil from grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) viscera: a novel approach to mitigate fishy odors through lipid restructuring. *Food Chemistry X*. 2025. Vol. 31. Art. 103109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2025.103109>.
14. Hellner G., Pohl P., Vetter W. LC-Orbitrap-HRMS method for analysis of traces of triacylglycerols featuring furan fatty acids. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2023. Vol. 415. P. 875–885. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04480-y>.
15. Aguilar-Mogas A., Sales-Pardo M., Navarro M. et al. iMet: A computational tool for structural annotation of unknown metabolites from tandem mass spectra. *Bioinformatics*. 2017. Vol. 33, No. 17. P. 2730–2732. DOI: <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btx245>.
16. Beveridge C., Iyer S., Randolph C. et al. Comprehensive Lipidomic Automation Workflow using Large Language Models. *arXiv preprint*. 2024. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2403.15076>.

УДК 664.3.032:543.544

П. О. Некрасов, д-р техн. наук, професор, Д. А. Арутюнян, аспірант

СУЧАСНІ МЕТОДОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ ДО АНАЛІЗУ ПЕРЕТЕРИФІКОВАНИХ ЖИРІВ

У статті узагальнено сучасні методологічні підходи до аналізу переетерифікованих жирів як важливої групи модифікованих ліпідних систем, властивості яких ви-

значаються не лише жирнокислотним складом, а й позиційним розподілом ацильних залишків у молекулах триацилгліцеринів. Зазначено, що об'єктивне оцінювання таких систем потребує одночасного визначення молекулярного профілю триацилгліцеринів, розподілу жирних кислот за окремими положеннями гліцеринової основи, ступеня окиснення, поліморфних перетворень і показників технологічної функціональності. Розглянуто можливості хроматографічних, спектроскопічних, термічних і реологічних методів у дослідженні складу, структури, фазових переходів, кристалізаційної поведінки та функціональних характеристик жирових систем.

Показано, що жоден окремий метод не забезпечує вичерпної характеристики переестерифікованих жирів, тому найбільш інформативним є поєднання взаємодоповнювальних аналітичних підходів. Особливу увагу приділено високороздільним мас-спектрометричним і оміксним підходам, зокрема нецільовій ліпідоміці, мас-спектрометрії з іонною мобільністю, високороздільній мас-спектрометрії на основі орбітреп-аналізатора, багатовимірної хроматографії, фудоміці та інтегрованим метаболомно-ліпідомним технологіям. Підкреслено, що застосування цих методів забезпечує поглиблену характеристику молекулярних видів ліпідів, позиційних ізомерів триацилгліцеролів, продуктів окиснення та структурних змін, які відбуваються під час ферментативного переестерифікування.

Окремо наголошено на значенні сучасних інструментів оброблення аналітичних даних, зокрема хемометричних методів і алгоритмів машинного навчання, для інтерпретації складних ліпідомних профілів. Такий підхід дає змогу підвищити достовірність ідентифікації ліпідних компонентів, виявляти маркери структурної модифікації жирів і прогнозувати їхні технологічні властивості. Обґрунтовано доцільність комплексного поєднання сучасних аналітичних методів для контролю якості, оцінювання безпечності та розроблення модифікованих жирів із заданими властивостями.

Ключові слова: модифіковані жири, ферментативне переестерифікування, мас-спектрометрія, хроматографія, триацилгліцерини.

P. Nekrasov, D. Arutiunian

MODERN METHODOLOGICAL APPROACHES TO THE ANALYSIS OF INTERESTERIFIED FATS

The article summarizes modern methodological approaches to the analysis of interesterified fats as an important group of modified lipid systems whose properties are determined not only by their fatty acid composition but also by the positional distribution of acyl residues in triacylglycerol molecules. It is noted that an objective assessment of such systems requires the simultaneous determination of the molecular profile of triacylglycerols, the distribution of fatty acids at specific positions of the glycerol backbone, the degree of oxidation, polymorphic transformations, and indicators of technological functionality. The potential of chromatographic, spectroscopic, thermal, and rheological methods for studying the composition, structure, phase transitions, crystallization behaviour, and functional characteristics of fat systems is considered.

It is shown that no single method provides an exhaustive characterization of interesterified fats; therefore, the combination of complementary analytical approaches is the most

informative strategy. Particular attention is paid to high-resolution mass spectrometric and omics-based approaches, including untargeted lipidomics, ion mobility mass spectrometry, high-resolution mass spectrometry based on an Orbitrap analyser, multidimensional chromatography, foodomics, and integrated metabolomics-lipidomics technologies. It is emphasized that the application of these methods enables an in-depth characterization of lipid molecular species, positional isomers of triacylglycerols, oxidation products, and structural changes occurring during enzymatic interesterification.

Special emphasis is also placed on the importance of modern analytical data-processing tools, particularly chemometric methods and machine-learning algorithms, for the interpretation of complex lipidomic profiles. Such an approach makes it possible to improve the reliability of lipid component identification, detect markers of structural fat modification, and predict their technological properties. The expediency of the integrated use of modern analytical methods for quality control, safety assessment, and the development of modified fats with predetermined properties is substantiated.

Keywords: modified fats, enzymatic interesterification, mass spectrometry, chromatography, triacylglycerols.

Отримано редколегією 15.01.2026

Некрасов Павло Олександрович (Pavlo Nekrasov), д-р техн. наук, професор, професор Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», <https://orcid.org/0000-0003-1791-8822>;

Арутюнян Дмитро Андранікович (Dmytro Arutiunian), аспірант Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», <https://orcid.org/0009-0001-4624-4313>.