

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЫКВЕННОМ МАСЛЕ

Л.П. Нилова, Т.В. Пилипенко, А.А. Вытовтов

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
г. Санкт-Петербурга*

Цель работы – изучить интенсивность окислительных процессов нерафинированного тыквенного масла разных видов и производителей с использованием метода ИК-спектроскопии. Объектами исследований явились образцы традиционного нерафинированного тыквенного масла торговых марок: «Dial Export», Россия; «Pelzmann», Австрия, а также штирийского нерафинированного тыквенного масла торговой марки «Pelzmann», Австрия. Был изучен жирно-кислотный состав масел на хроматографе Agilent 6890 Series, Agilent Technologies, США; качественный состав БАВ – хромато-масс-спектрометрией на газовом хроматографе «MAESTRO 7820A», ООО «Интерлаб», Россия, с масс-селективным детектором модели «5975». Для изучения окислительных процессов моделировали окислительный стресс термическим воздействием в течение 4-х часов при температуре 120 °С и каждый час на ИК-Фурье спектрометре снимали ИК-спектры. Использование ИК-спектроскопии позволило изучить образование первичных продуктов окисления по изменению спектров в области 3000–3030 см⁻¹ (валентные колебания С–Н в цис-связи –НС=СН–) и вторичных продуктов в областях 3200–3700 см⁻¹ (валентные колебания свободной группы ОН гидропероксидов и оксисоединений); 1500–1700 см⁻¹ (валентные колебания группы С=О кетонов и альдегидов), а также рассчитать коэффициенты окисленности по стадиям – зарождения цепей (К₁ и К₂) и обрыва цепей (К₃ и К₄). Стадия зарождения цепи (К₁ и К₂) была более выражена в штирийском тыквенном масле из Австрии, но обрыв цепи был связан преимущественно с изменениями в области 1500–1700 см⁻¹. В традиционном тыквенном масле независимо от производителя обрыв цепи был связан с изменениями в области 3000–3030 см⁻¹, что говорит о различном протекании заключительной стадии окисления.

Ключевые слова: тыквенное масло, жирно-кислотный состав, биологически активные вещества, термический стресс, ИК-спектроскопия.

Введение

Распространение стандартов здорового образа жизни, в том числе принципов здорового питания, оказали влияние на изменение структуры ассортимента пищевых продуктов на российском потребительском рынке. Расширяется ассортимент пищевых продуктов, для производства которых используют инновационные технологии, сохраняющие биологически активные вещества (БАВ) природного сырья [1, 2]. Произошли изменения и на рынке растительного масла. Сокращение производства нерафинированного подсолнечного масла привело к увеличению потребительского спроса на нативные масла с повышенным содержанием БАВ, одним из которых является тыквенное масло [2].

Тыквенное нерафинированное масло относится к маслам линолево-олеинового типа, которое получают из семян тыквы крупной, обыкновенной или мускатной, произрастающих во многих странах [3–5]. Особый вид тыквенного штирийского масла получают из се-

мян разновидности *Cucurbita pepo var. Styriaca*, выведенной в провинции Австрии Штирии [6, 7]. Современные технологии позволяют не только увеличить выход масла, но и сохранить БАВ и его характерные органолептические свойства [8–13]. Из БАВ в нем обнаружены каротиноиды, фосфолипиды, стерины, флавоноиды, токоферолы [2, 4, 14–16].

Благодаря высокому содержанию антиоксидантов его часто используют в качестве профилактического средства в виде биологически активной добавки к пище, а также при лечении различных заболеваний [17, 18]. Но очень высокое количество токоферолов и наличие хлорофилла может снижать его антиоксидантные свойства при хранении и нагревании, способствуя образованию токсичных продуктов окисления. Поэтому результаты исследований стойкости к окислению тыквенного масла разных ученых противоречивы [15, 19–21]. Это может быть связано с тем, что окислительные процессы в растительных маслах изучают по образованию нестабильных

первичных продуктов окисления – пероксидов (перекисное число), а из вторичных – только альдегидов (анизидиновое число). Но при окислении растительных масел образуются и другие вторичные продукты (кетоны, карбонильные соединения с различной длиной углеродных цепей, окисоединения, полимерные соединения с двумя и тремя двойными связями), уменьшая степень его ненасыщенности [22]. Для изучения окислительных изменений в маслах можно использовать ИК-спектроскопию, позволяющую охарактеризовать начальную и конечные стадии процесса [23].

Цель работы – изучить интенсивность окислительных процессов нерафинированного тыквенного масла разных видов и производителей с использованием метода ИК-спектроскопии.

Объекты и методы исследований

Объектами исследований явились образцы традиционного нерафинированного тыквенного масла торговых марок: «Dial Export», Россия; «Pelzmann», Австрия, а также штирийского нерафинированного тыквенного масла торговой марки «Pelzmann», Австрия.

Жирно-кислотный состав тыквенного масла определяли методом газовой хроматографии по ГОСТ Р 31663-2012 на хроматографе Agilent 6890 Series, Agilent Technologies, США. Качественный состав БАВ определяли хромато-масс-спектрометрией на газовом хроматографе «MAESTRO 7820A», ООО «Интерлаб» с масс-селективным детектором модели «5975», Германия. Регистрацию масс-спектров проводили в интервале масс от 40 до 800 m/z. Полученные масс-спектры идентифицировали с помощью электронных библиотечных масс-спектров прибора (библиотеки NIST11.L., DD2011.L.).

Для изучения окислительных процессов моделировали окислительный стресс термическим воздействием в течение 4-х часов при температуре 120 °С до появления видимых изменений в области 3200–3700 см⁻¹, характерных для валентных колебаний группы ОН вторичных продуктов окисления. Окислительную деструкцию фиксировали каждый час окислительного стресса на ИК-Фурье спектрометре «ФСМ 1202» ООО «Мониторинг», Россия. Параметры регистрации спектров: спектральный диапазон – 400–4000 см⁻¹; количество сканов – 20; разрешение 4 см⁻¹; режим – интерферограмма. Полученные интерферограммы преобразовывали в спектры

поглощения. Идентификацию пиков проводили согласно [24]. Рассчитывали коэффициенты окисленности по Tokassado M. [23]: $K_1=A_{2850}/A_{3030}$; $K_2=A_{1465}/A_{3030}$; $K_3=A_{3450}/A_{2850}$; $K_4=A_{3450}/A_{1455}$.

Результаты и их обсуждение

Состав жирных кислот (ЖК) исследуемых тыквенных масел (табл. 1) отличался в зависимости от вида и региона выращивания. Преобладали линолевая, олеиновая и пальмитиновая ЖК, что согласуется с исследованиями других авторов [2, 4, 6, 7]. В штирийском масле была идентифицирована линоленовая кислота, которая отсутствовала в традиционном тыквенном масле, а количество линолевой ЖК было наибольшим. Но, несмотря на это, суммарное количество ненасыщенных ЖК было большим в традиционном тыквенном масле Dial Export.

В большей степени исследуемые масла отличались качественным составом БАВ (табл. 2), из которых только γ -токоферол и сквален присутствовал во всех исследуемых образцах. В маслах из Австрии идентифицированы δ -токоферол и стигмастерол, которые отсутствовали в российском тыквенном масле. Напротив, β -токоферол и β - и γ -ситостеролы были обнаружены только в российском масле.

Состав ЖК и БАВ исследуемых образцов тыквенного масла оказал влияние на интенсивность окислительных процессов, которые были зафиксированы изменениями в ИК-спектрах в областях 1500–1700 см⁻¹ (валентные колебания группы С=О кетонов и альдегидов), 3000–3030 см⁻¹ (валентные колебания С–Н в цис-связи –НС=СН–), 3200–3700 см⁻¹ (валентные колебания свободной группы ОН гидропероксидов и окисоединений). ИК-спектр поглощения штирийского тыквенного масла Pelzmann представлен на рис. 1.

В области 3000–3030 см⁻¹ проявляются валентные колебания С–Н в цис-связи –НС=СН–, интенсивность которой растет с увеличением числа двойных связей в молекуле. Причем, если >С=СН–, то полоса поглощения смещается в сторону низких частот [24]. Преобладание в жирно-кислотном составе тыквенных масел линолевой и олеиновой кислот с двумя и одной двойными связями, соответственно (см. табл. 1), смещает эту полосу и ее интенсивность проявляется при 3008 см⁻¹. В ИК-спектрах тыквенных масел происходило уменьшение интенсивности полосы 3008 см⁻¹,

Таблица 1
Жирно-кислотный состав исследуемых образцов нерафинированного тыквенного масла, % к сумме жирных кислот

Торговая марка	Жирные кислоты									
	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{16:1}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C _{20:0}	C _{20:1}	C _{20:2}
Штирийское тыквенное масло										
Pelzmann	0,27	13,93	0,09	5,54	22,13	55,24	0,55	0,49	0,12	1,38
Тыквенное масло										
Pelzmann	–	13,93	–	5,74	32,46	47,47	–	0,40	–	–
Dial-Export	–	10,47	–	3,87	32,95	52,34	–	0,37	–	–

Таблица 2
Качественный состав биологически активных веществ тыквенного масла

Торговая марка	Токоферолы (ТФ)			Стеролы			Сквален
	β-ТФ	γ-ТФ	δ-ТФ	β-ситостерол	γ-ситостерол	стигмастерол	
Штирийское тыквенное масло							
Pelzmann	–	+	+	–	–	+	+
Тыквенное масло							
Pelzmann	–	+	+	–	–	+	+
Dial-Export	+	+	–	+	+	–	+

которое достигло максимума через 4 часа термоокисления.

Для сравнения степени окисленности растительных масел, отличающихся исходным составом жирных кислот и БАВ, Tokassado M [23] предложил использовать коэффициенты окисленности, сопоставляющие интенсивность полос поглощения наиболее лабильных при окислении компонентов по отношению со стабильными, так называемых «скелетных» колебаний триглицеридов. В качестве «скелетных» используют деформационные и валентные колебания C–H в группе CH₂ при частотах 1465 и 2850 см⁻¹. Коэффициенты окисленности для полосы 3008 см⁻¹ (K₁ и K₂) характеризуют стадию цепного процесса – зарождения цепей. Они были рассчитаны для исследуемых образцов тыквенного масла через 4 часа окисления (табл. 3).

Глубина и скорость окисления находятся в прямой зависимости от количества полиненасыщенных жирных кислот и степени их ненасыщенности. В первую очередь окисляется группа =CH–, соседняя с двойной связью, а с наибольшей скоростью — расположенная между двумя двойными связями. Поэтому процесс окисления линолевой кислоты и осо-

бенно линоленовой штирийского масла, идет интенсивнее за счет раскрытия двойных связей и более раннего образования окисленных молекулярных продуктов, чем в олеиновой кислоте. Это нашло отражение в увеличении значений коэффициентов окисленности через 4 часа термоокисления всех образцов масла, но наиболее выраженных в штирийском масле Pelzmann. Более информативным был K₂, который увеличился в 4,6 раза в штирийском масле, и в 3,4 и 3,7 раза в традиционном Pelzmann и Dial-Export, соответственно.

Область поглощения 3200–3700 см⁻¹ характерна для валентных колебаний свободной группы OH. Отсутствие выраженных колебаний за 3 часа термоокисления и появление их через 4 часа можно связать с образованием вторичных продуктов окисления липидов, например, гидропероксидов и окиссоединений [23, 24]. Но картина валентных колебаний в этой области была разной для исследуемых масел. Традиционное тыквенное масло Pelzmann имело широкую полосу поглощения с максимумом 3465 см⁻¹, а остальные масла – несколько пиков разной интенсивности, которые сместились в область высоких частот (рис. 2).

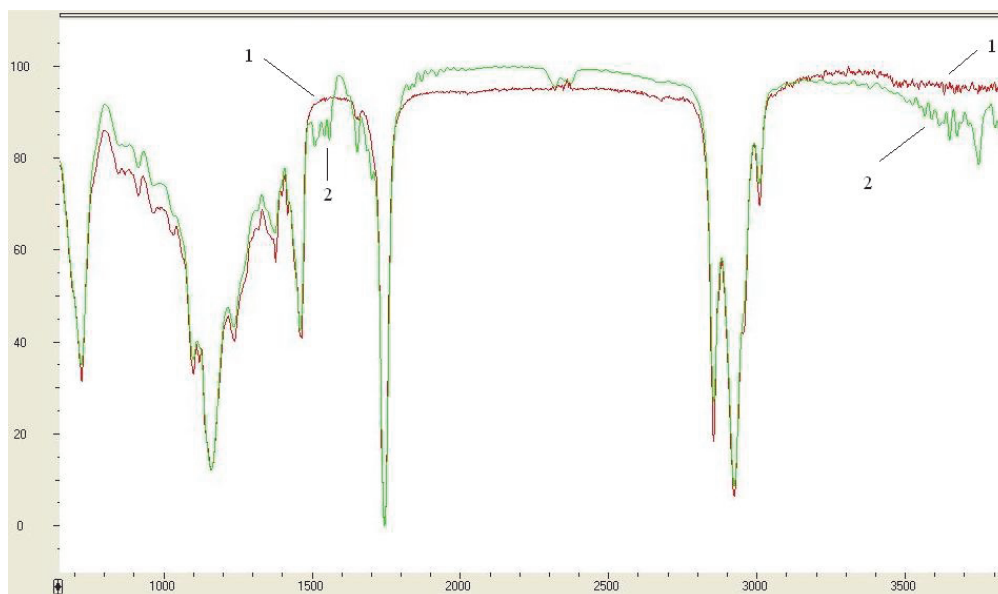


Рис. 1. ИК-спектры поглощения штирийского тыквенного масла Pelzmann в процессе окисления: 1 – до окисления; 2 – через 4 часа термоокисления

Таблица 3

Коэффициенты окисленности тыквенного масла для полосы 3008 см^{-1}

Торговая марка	$K_1 = A_{2853}/A_{3008}, *(10^{-2})$		$K_2 = A_{1465}/A_{3008}, *(10^{-2})$	
	начало окисления	конец окисления	начало окисления	конец окисления
Штирийское тыквенное масло				
Pelzmann	304,37	343,96	75,92	343,89
Тыквенное масло				
Pelzmann	343,98	350,69	88,36	297,59
Dial-Export	320,60	322,27	60,22	220,19

Через 4 часа термоокисления в штирийском масле в этой области ИК-спектра появилось 8 пиков, наибольшая высота пика была характерна для полосы 3646 см^{-1} . В масле Dial-Export появилось 10 пиков с наибольшей величиной пика для полосы 3656 см^{-1} . Рассчитать динамику коэффициентов окисленности в процессе термоокисления невозможно из-за отсутствия полос поглощения в начале окисления, но можно сравнить коэффициенты окисленности для области $3200\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ по интенсивности максимального пика через 4 часа окисления между разными видами тыквенных масел (табл. 4). Полученные результаты позволили расположить исследуемые масла в зависимости от коэффициентов окисленности, связанных с колебаниями группы OH, в следующей последовательности: штирийское Pelzmann < традиционное Pelzmann < традиционное Dial-Export. Это говорит о том, что, несмотря на наиболее выраженные изме-

нения в содержании ненасыщенных ЖК (полоса 3008 см^{-1}) в масле Pelzmann, образование вторичных продуктов окисления, связанных с колебаниями группы OH, происходит с меньшей интенсивностью, чем в масле Dial-Export.

При изучении окислительных процессов в растительных маслах следует также учитывать образование альдегидов и кетонов, которые в ИК-спектрах проявляются валентными колебаниями группы C=O в области $1500\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$. Причем появление полос поглощения в этой области в штирийском масле Pelzmann началось уже через один час термического воздействия появлением пиков низкой интенсивности при частотах 1560 и 1652 см^{-1} . Постепенно количество пиков и их интенсивность увеличивались. Через 4 часа в штирийском масле было 6 пиков с волновыми числами, см^{-1} : $1507, 1540, 1558, 1652, 1683, 1700$ (рис. 3).

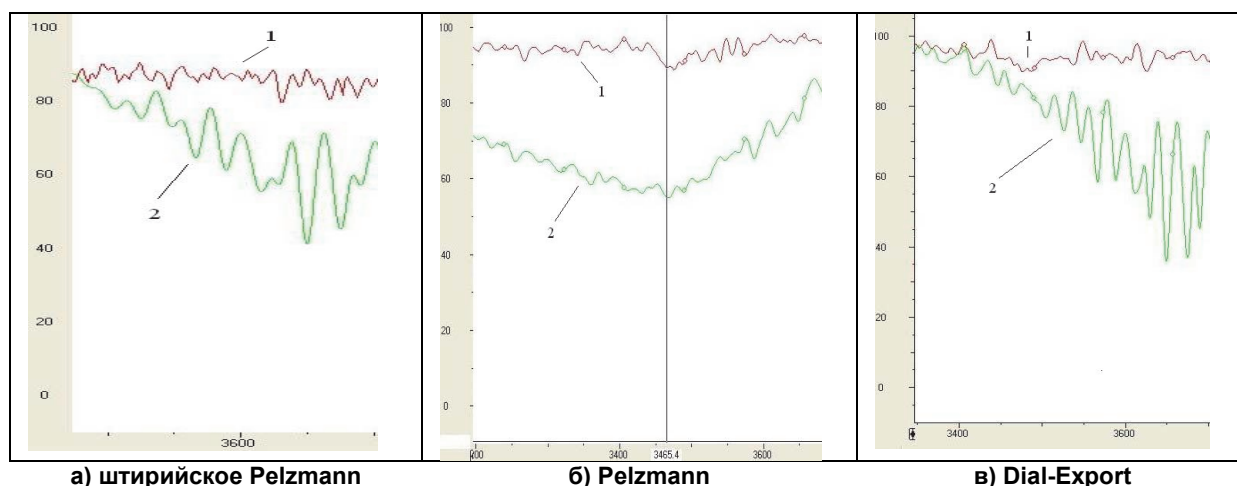


Рис. 2. Увеличенные фрагменты области 3200–3700 см⁻¹ ИК-спектров поглощения исследуемых образцов тыквенного масла: 1 – до окисления; 2 – через 4 часа термоокисления

Кoeffициенты окисленности тыквенного масла для области 3200–3700 см⁻¹ через 4 часа термоокисления Таблица 4

Торговая марка	$K_3 = A_{\max}/A_{2853}, *(10^{-2})$	$K_4 = A_{\max}/A_{1465}, *(10^{-2})$
Штирийское тыквенное масло		
Pelzmann	176,78	175,82
Тыквенное масло		
Pelzmann	209,97	247,44
Dial-Export	229,89	346,90

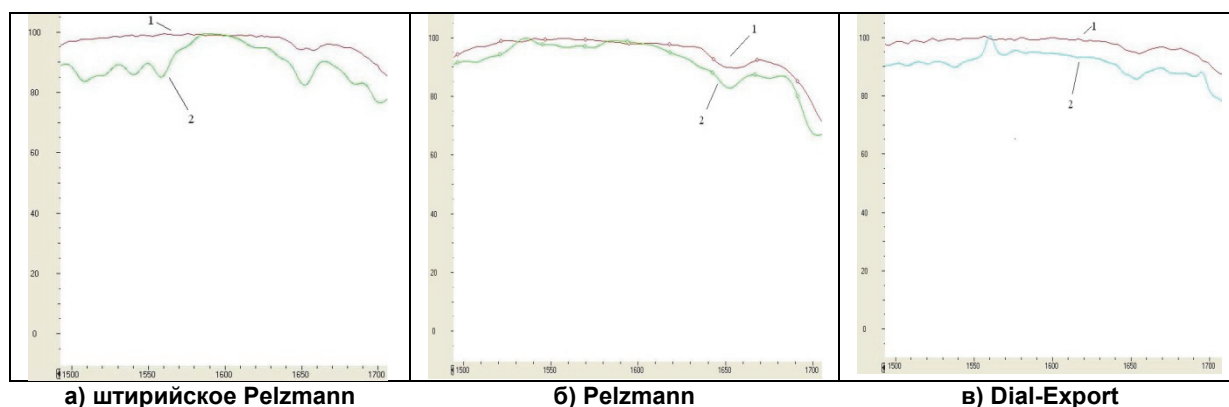


Рис. 3. Увеличенные фрагменты области 1500–1700 см⁻¹ ИК-спектров поглощения исследуемых образцов тыквенного масла: 1 – до окисления; 2 – через 4 часа термоокисления

Напротив, в традиционных тыквенных маслах изменения в этой области начались только через 3 часа термоокисления, и в конце окисления были представлены только одним выраженным пиком средней интенсивности. Можно предположить, что при термоокисле-

нии в штирийском тыквенном масле образование вторичных продуктов в большей степени связано с накоплением альдегидов и кетон (колебания группы C=O в области 1500–1700 см⁻¹), а в традиционных тыквенных маслах – с окиссоединениями (колебания группы

ОН в области 3200–3700 см⁻¹). Причем в традиционных маслах процесс более выражен в масле Dial-Export, которое содержит менее активный антиоксидант – β-токоферол в отличие от масла Pelzmann, содержащего δ-токоферол.

Заключение

Нерафинированные тыквенные масла отличаются составом жирных кислот и биологически активных веществ в зависимости от видовых и региональных особенностей используемого сырья. Штирийское тыквенное масло содержит в незначительном количестве линоленовую кислоту и больше линолевой кислоты по сравнению с традиционным тыквенным маслом. Отечественное традиционное тыквенное масло Dial-Export характеризуется большей степенью ненасыщенности жирных кислот. В его составе содержится β-токоферол и β- и γ-ситостеролы, отсутствующие в маслах из Австрии. В то же время в маслах из Австрии содержатся δ-токоферол и стигмастерол, отсутствующие в отечественном масле. Использование ИК-спектроскопии позволило изучить образование первичных продуктов окисления по изменению спектров в области 3000–3030 см⁻¹ (валентные колебания С–Н в цис-связи –НС=СН–) и вторичных продуктов в областях 3200–3700 см⁻¹ (валентные колебания свободной группы ОН гидропероксидов и окисоединений); 1500–1700 см⁻¹ (валентные колебания группы С=О кетонов и альдегидов). В штирийском тыквенном масле происходят преимущественно изменения в области 1500–1700 см⁻¹, а в традиционном – в области 3000–3030 см⁻¹, что говорит о различном протекании заключительной стадии окисления. Вероятно, это связано с химическим составом масел, в том числе содержания хлорофилла, который тоже оказывает влияние на окислительные процессы.

Литература

1. Потороко, И.Ю. *Современные подходы к развитию инновационных технологий в пищевой отрасли: проблемы, решения, перспективы* / И.Ю. Потороко, В.В. Ботвинникова, Р.И. Фаткуллин // *Товаровед продовольственных товаров*. – 2013. – № 6. – С. 44–46.
2. Ипатова, Л.Г. *Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд.* / Л.Г. Ипатова, А.А. Кочеткова, А.П. Нечаев, В.А. Тутельян. – М.: ДеЛи принт. – 2009. – 396 с.
3. Скрипников, Ю.Г. *Характеристика сортов тыквы для выращивания на семена* / Ю.Г. Скрипников, М.Ю. Коровкина // *Вестник Мичуринского государственного аграрного университета*. – 2011. – № 2–2. – С. 49–51.
4. Шиков, А.Н. *Растительные масла и масляные экстракты: технология, стандартизация, свойства* / А.Н. Шиков, В.Г. Макаров, В.Е. Рыженков. – М.: Издательский дом «Русский врач». – 2004. – 264 с.
5. Мурзаева, М.А. *Получение тыквенного масла из отходов плодоконсервной промышленности* / М.А. Мурзаева, В.К. Бишимбаев, М.П. Ирисметов // *Масложировая промышленность*. – 2008. – № 6. – С. 29–30.
6. Gohari Ardabili, A. *Chemical composition and physicochemical properties of pimkin seed (Cucurbita pepo Subsp. Pepo Var Styriaca) grow in Iran* / A. Gohari Ardabili, R. Farhoosh., M.H. Haddad Khodaparast // *J. Agricultural Science and Technology*. – 2011. – V. 13. – P. 1053–1063.
7. Stevenson, D.G. *Oil and tocopherol content and composition of pumpkin seed oil in 12 cultivars* / D.G. Stevenson, F.J. Eller, L. Wang, J-L. Jane, T. Wang, G.E. Inglett // *Agricultural and Food Chemistry*. – 2007. – № 55. – P. 4005–4013.
8. Горлов, И.Ф. *Технология получения тыквенного масла и его биологическая ценность* / И.Ф. Горлов, Т.В. Каренгина // *Хранение и переработка сельхозсырья*. – 2003. – № 8. – С. 111–114.
9. Li, X.J. *Application of cavitation system to accelerate aqueous enzymatic extraction of seed oil from Cucurbita pepo L. and evaluation of hypoglycemic effect* / X.J. Li., Z.G. Li, X. Wang, J.Y. Han, B. Zhang, Y.J. Fu, C.J. Zhao // *Food Chemistry*. – 2016. – V. 212. – P. 403–410.
10. Ковалев, В.Б. *Химический состав масел семян некоторых бахчевых культур Астраханской области, выделенных методом сверхкритической флюидной экстракции.* / В.Б. Ковалев, А.В. Великородов, А.Г. Тырков, С.Б. Носачев, Е.В. Щепетова, Н.М. Абдурахманова // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 12–1. – С. 54–57.
11. Деревенко, В.В. *Выбор оптимальных параметров подготовки семян голоосеменной тыквы к отжиму масла* / В.В. Деревенко, А.Б. Боровский, И.Н. Аленкина, А.Д. Новоженова // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. – 2016. – № 2–3. – С. 70–72.

12. Варивода, А.А. Оптимальные технологические режимы адсорбционной очистки тыквенного масла / А.А. Варивода // Труды Кубанского государственного аграрного университета. – 2012. – № 35. – С. 388–392.
13. Аленкина, И.Н. Совершенствование технологии переработки семян голоосеменной тыквы / И.Н. Аленкина, В.В. Деревенко, А.В. Тагаков // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2014. – № 5–6. – С. 53–55.
14. Hernández-Santos, B. Effect of oil extraction assisted by ultrasound on the physicochemical properties and fatty acid profile of pumpkin seed oil (*Cucurbita pepo*) / B. Hernández-Santos, J. Rodríguez-Miranda, E. Herman-Lara, J.G. Torruco-Uco, R. Carmona-García, J.M. Juárez-Barrientos, R. Chávez-Zamudio, C.E. Martínez-Sánchez // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2016. – V. 31. – P. 429–436.
15. Rezig, L. Chemical composition and profile characterization of pumpkin (*Cucurbita maxima*) seed oil / L. Rezig, M. Chouaibi, K. Msaada, S. Hamdi // *Industrial Crops and Products*. – 2012. – V. 37. – № 1. – P. 82–87.
16. Leffingwell, J.C. Identification of the volatile constituents of raw pumpkin *Cucurbita pepo* L.) by dynamic headspace analyses / J.C. Leffingwell, E.D. Alfora, D. Leffingwell // *Leffingwell reports*. – 2015. – V. 7. – № 1. – P. 1–14.
17. Пегова, Р.А. Растительные масла. Состав и перспективы использования масла семян тыквы *Cucurbita pepo* в терапии / Р.А. Пегова, О.А. Воробьева, О.В. Кольчик, О.Е. Большакова, О.Е. Жильцова, Н.В. Мельникова // *Медицинский альманах*. – 2014. – № 2(32). – С. 127–134.
18. Берестенко, С.В. Применение препаратов, содержащих масло семян тыквы, при простатите, бесплодии и доброкачественной гиперплазии предстательной железы у мужчин / С.В. Берестенко // *Микроэлементы в медицине*. – 2004. – Т. 5. – № 3. – С. 29–33.
19. Потороко, И.Ю. Безопасность продуктов питания как фактор безопасности потребителя / И.Ю. Потороко, И.В. Калинина // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Экономика и менеджмент*. – 2007. – № 10(82). – С. 77–81.
20. Евтеева, Н.М. Изучение стабильности тыквенного масла при хранении / Н.М. Евтеева // *Масложировая промышленность*. – 2012. – № 4. – С. 20–23.
21. Шипаева, Т.А. Влияние пищевых масел на аналитические константы подсолнечного масла / Т.А. Шипаева, В.И. Комарова, В.Е. Древин // *Хранение и переработка сельхозсырья*. – 2012. – № 4. – С. 31.
22. Золочевский, В.Т. Окисление масла при переработке маслосемян и при хранении масла / В.Т. Золочевский // *Масла и жиры*. – 2008. – № 11. – С. 22–26.
23. Tokassado, M. A new spectral measuring oxidative stability of oil fat / M. Tokassado, K. Horikawa, S. Masayma // *J. Jap. Oil Chem.* – 1979. – № 4 (28). – P. 291–299.
24. Сильверстейн, Р. Спектрофотометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебер, Д. Кимп. – М. Изд-во: «Бином. Лаборатория знаний». – 2011. – 557 с.

Нилова Людмила Павловна. Кандидат технических наук, доцент. Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (г. Санкт-Петербург), nilova_l_p@mail.ru.

Пилипенко Татьяна Владимировна. Кандидат технических наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (г. Санкт-Петербург), pilipenko_t_w@mail.ru

Вытовтов Анатолий Андреевич. Кандидат технических наук, доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (г. Санкт-Петербург), avytovtov@yandex.ru

Поступила в редакцию 19 сентября 2016 г.

THE USE OF INFRARED SPECTROSCOPY FOR STUDYING OXIDATION PROCESSES IN PUMPKIN-SEED OIL

L.P. Nilova, T.V. Pilipenko, A.A. Vytovtov

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation

The study objective is to research the intensity of oxidation processes in unrefined pumpkin-seed oil of different types and producers, with the use of infrared spectroscopy method. Objects of the research are samples of traditional unrefined pumpkin seed oil of the following trade marks: Dial Export, Russia; «Pelzmann», Austria, and Styrian unrefined pumpkin-seed oil of Pelzmann trade mark, Austria. Fatty acid composition of the oils is researched with the use of Agilent 6890 Series and Agilent Technologies chromatographs, USA; qualitative composition of BAS (biologically active substance) is researched by chromatography-mass spectrometry method with the use of MAESTRO 7820A gas chromatograph, Private company with limited liability Interlab, Russia, with a mass selective detector of 5975 model. For the oxidation process study, oxidative stress is simulated by thermal influence during 4 hours at the temperature of 120 °C. Infrared spectrums are taken from infrared Fourier spectrometer every hour. The usage of infrared spectroscopy allows studying the formation of primary products oxidation on spectra changing in the area of 3000–3030 cm⁻¹ (valence vibrations C–H in cis-coupling –HC=CH–), and secondary products in the area of 3200–3700 cm⁻¹ (OH hydroperoxides and oxycompounds free group); 1500–1700 cm⁻¹ (valence vibrations of C=O ketones and aldehydes group). It also allows to calculate the degree of oxidation on the following stages: chains conception (K₁ and K₂) and chains stopping (K₃ and K₄). Chain conception stage (K₁ and K₂) is more expressed in Styrian pumpkin-seed oil from Austria, but the chain stopping is mainly connected with changes in the area of 1500–1700 cm⁻¹. As for traditional pumpkin-seed oil, independently on the producer, chain stopping is connected with the changes in the area of 3000–3030 cm⁻¹, that signifies the different behavior of the final oxidation stage.

Keywords: pumpkin-seed oil, fatty acid composition, biologically active substances, thermal stress, infrared spectroscopy.

References

1. Potoroko I.Yu., Botvinnikova V.V., Fatkullin R.I. [Modern approaches to the development of innovational technologies in food industry: problems, solutions, perspectives]. *Tovaroved prodovol'stvennykh tovarov* [Food commodities expert], 2013, no. 6, pp. 44–46. (in Russ.)
2. Ipatova L.G., Kochetkova A.A., Nechaev A.P., Tutel'yan V.A. *Zhirovye produkty dlya zdorovogo pitaniya. Sovremennyy vzglyad* [Fatty materials for healthy diet. Modern viewpoint]. Moscow, DeLi print Publ., 2009. 396 p.
3. Skripnikov Yu.G., Korovkina M.Yu. [Characteristic of pumpkin types for seed cultivation]. *Vestnik Michurinskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Vestnik of Michurin State Agrarian University], 2011, no. 2-2, pp. 49-51. (in Russ.)
4. Shikov A.N., Makarov V.G., Ryzhenkov V.E. *Rastitel'nye masla i maslyanye ekstrakty: tekhnologiya, standartizatsiya, svoystva* [Vegetable oils and oily essences: technology, standardization, properties]. Moscow, 2004. 264 p.
5. Mirzaeva M.A., Bishimbaev V.K., Irismetov M.P. [Pumpkin-seed oil obtainment from waste products of canning industry]. *Maslozhirovaya promyshlennost'* [Fat-and-oil industry], 2008, no. 6, pp. 29–30. (in Russ.)
6. Gohari Ardabili A., Farhoosh R., Haddad Khodaparast M.H. Chemical composition and physicochemical properties of pumpkin seed (*Cucurbita pepo* Subsp. *Pepo* Var *Styriaca*) grow in Iran. *J. Agricultural Science and Technology*, 2011, vol. 13, pp. 1053–1063.
7. Stevenson, D.G. Oil and tocopherol content and composition of pumpkin seed oil in 12 cultivars / D.G. Stevenson, F.J. Eller, L. Wang, J-L. Jane, T. Wang, G.E. Inglett / *Agricultural and Food Chemistry*. – 2007, no. 55, pp. 4005-4013. DOI: 10.1021/jf0706979
8. Gorlov I.F., Karengina T.V. [Obtainment technology of pumpkin-seed oil and its biological value]. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya* [Storage and processing of agricultural raw material], 2003, no. 8, pp. 111–114. (in Russ.)
9. Li X.J., Li Z.G., Wang X., Han J.Y., Zhang B., Fu Y.J., Zhao C.J. Application of cavitation system to accelerate aqueous enzymatic extraction of seed oil from *Cucurbita pepo* L. and evaluation of hypoglycemic effect. *Food Chemistry*, 2016, vol. 212, pp. 403–410. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.05.185
10. Kovalev V.B., Velikorodov A.V., Tyrkov A.G., Nosachev S.B., Shchepetova E.V., Abdurakhmanova N.M. [Chemical composition of some Astrakhan Oblast vine crops seed oil, extracted by the method of supercritical fluid extraction]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental investigations], 2015, no. 12-1, pp. 54–57. (in Russ.)

11. Derevenko V.V., Borovskiy A.B., Alenkina I.N., Novozhenova A.D. [The choice of optimal parameters of gymnospermous pumpkin seeds preparation to the oil extraction]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Pishchevaya tekhnologiya* [News of Higher Schools. Food technology], 2016, no. 2–3, pp. 70–72. (in Russ.)
12. Varivoda A.A. [Optimal operating practices for adsorption refinement of the pumpkin-seed oil]. *Trudy Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Tractates of Kuban State Agrarian University], 2012, no. 35, pp. 388–392. (in Russ.)
13. Alenkina I.N., Derevenko V.V., Tagakov A.V. [Improvement of gymnospermous pumpkin seeds processing technology]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Pishchevaya tekhnologiya* [News of Higher Schools. Food technology], 2014, no. 5–6, pp. 53–55. (in Russ.)
14. Hernández-Santos B., Rodríguez-Miranda J., Herman-Lara E., Torruco-Uco J.G., Carmona-García R., Juárez-Barrientos J.M., Chávez-Zamudio R., Martínez-Sánchez C.E. Effect of oil extraction assisted by ultrasound on the physicochemical properties and fatty acid profile of pumpkin seed oil (*Cucurbita pepo*). *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, vol. 31, pp. 429–436. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.01.029
15. Rezig L., Chouaibi M., Msaada K., Hamdi S. Chemical composition and profile characterization of pumpkin (*Cucurbita maxima*) seed oil. *Industrial Crops and Products*, 2012, vol. 37, no. 1, pp. 82–87. DOI: 10.1016/j.indcrop.2011.12.004
16. Leffingwell J.C., Alfora E.D., Leffingwell D. Identification of the volatile constituents of raw pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) by dynamic headspace analyses. *Leffingwell reports*, 2015, vol. 7, no. 1, pp. 1–14.
17. Pegova R.A., Vorob'eva O.A., Kol'chik O.V., Bol'shakova O.E., Zhil'tsova O.E., Mel'nikova N.V. [Vegetable oils. Composition and usage perspectives of *Cucurbita pepo* pumpkin-seed oil in therapy]. *Meditinskiy al'manakh* [Medical almanac], 2014, no. 2(32), pp. 127–134. (in Russ.)
18. Berestenko S.V. [The usage of pumpkin-seed oil containing preparations for the cure of prostatitis, infertility and benign hyperplasia of men's prostate gland]. *Mikroelementy v meditsine* [Trace elements in medicine], 2004, vol. 5, no. 3, pp. 29–33. (in Russ.)
19. Potoroko I.Yu., Kalinina I.V. [Food safety as a consumer safety factor]. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Economics and Management*, 2007, no. 10 (82), pp. 77–81. (in Russ.)
20. Evteeva N.M. [The study of pumpkin-seed oil stability while storing]. *Maslozhirovaya promyshlennost'* [Fat-and-oil industry], 2012, no. 4, pp. 20–23. (in Russ.)
21. Shipaeva T.A., Komarova V.I., Drevin V.E. [Influence of edible oils on analytic constants of sunflower oil]. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya* [Storage and processing of agricultural raw material], 2012, no. 4, pp. 31. (in Russ.)
22. Zolocheskiy V.T. [Oxidation of oil during the oilseeds processing and oil storage]. *Masla i zhiry* [Oils and fats], 2008, no. 11, pp. 22–26. (in Russ.)
23. Tokassado M., Horikawa K., Masayma S. A new spectral measuring oxidative stability of oil fat. *J. Jap. Oil Chem*, 1979, no. 4 (28), pp. 291–299.
24. Sil'versteyn R., Veber F., Kimp D. *Spektrofotometricheskaya identifikatsiya organicheskikh soedineniy* [Spectrophotometer identification of organic compounds]. Moscow, 2011. 557 p.

Ludmila P. Nilova. Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, nilova_l_p@mail.ru.

Tatiana V. Pilipenko. Candidate of technical sciences, Professor, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, pilipenko_t_w@mail.ru

Anatoly A. Vytovtov. Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, avytovtov@yandex.ru

Received 19 September 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Нилова, Л.П. Использование ИК-спектроскопии для изучения окислительных процессов в тыквенном масле / Л.П. Нилова, Т.В. Пилипенко, А.А. Вытовтов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии». – 2016. – Т. 4, № 4. – С. 36–44. DOI: 10.14529/food160404

FOR CITATION

Nilova L.P., Pilipenko T.V., Vytovtov A.A. The Use of Infrared Spectroscopy for Studying Oxidation Processes in Pumpkin-Seed Oil. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Food and Biotechnology*, 2016, vol. 4, no. 4, pp. 36–44. (in Russ.) DOI: 10.14529/food160404