

УДК 665.335.82: 543.544.43

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА МАСЛА И ВОСКА ИЗ КОСТОЧЕК ВИНОГРАДА

©2018 г. А.Ш. Рамазанов*, К.Ш. Шахбанов

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

**a_ramazanov@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.06.2018 г.

Исследовано влияние давления диоксида углерода, температуры и времени на эффективность сверхкритической флюидной экстракции жирного масла и воска из косточек винограда. Определены оптимальные условия получения масла и воска из косточек винограда с использованием сверхкритического диоксида углерода в качестве эффективного экстрагента взамен традиционно используемых органических растворителей. Определены органолептические и физико-химические показатели экстрактов, исследован жирно-кислотный состав виноградного масла хромато-масс-спектрометрией. Показано, что из косточек винограда сверхкритической флюидной экстракцией диоксидом углерода можно получить два натуральных ценных продукта: виноградное масло и воск, которые широко вос требованы в пищевой, фармацевтической промышленности и в косметологии.

Ключевые слова: косточки винограда, сверхкритическая флюидная экстракция, диоксид углерода, виноградное масло, воск, биологически активные вещества.

ВВЕДЕНИЕ

Виноградные косточки (grape seeds) — вторичное сырье сокового и винодельческого производств — являются перспективным источником для получения ценного растительного масла. Выход косточек винограда составляет 5—6 % от массы перерабатываемого винограда. В зависимости от сорта и места произрастания винограда косточки содержат 8—20 мас. % жирного масла [1, 2].

Виноградное масло выделяют из косточек двумя методами: отжимом и экстракцией. Метод холодного прессования на практике используется редко из-за сравнительно небольшого выхода масла, хотя этот метод позволяет сохранить в нем все биологически активные вещества, определяющие его полезные свойства. Экстракция масла из косточек винограда органическими растворителями позволяет значительно увеличить выход масла. Однако этот метод получения растительных масел обладает недостатком, прежде всего связанным с применением токсичных органических растворителей [3].

Перспективной технологией извлечения жирного масла из косточек винограда является сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода (СКФЭ-СО₂), которая обеспечивает высокую степень извлечения масла и при этом лишена недостатков, обусловленных необходимостью отгонки токсичного растворителя. Диоксид углерода обладает низкими значениями критических параметров: $T_{\text{крит}} = 30,9^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{крит}} = 72,8$ атм, критическая плотность $0,469 \text{ г}/\text{см}^3$; СО₂ не горюч и не токсичен, он позволяет осуществлять селективную и углубленную переработку сырья, варьируя параметры экстракции [4—8].

Исследованию влияния параметров СКФЭ-СО₂ на выход виноградного масла посвящены работы [2, 4, 6], результаты которых не вполне согласуются. Так, например, в [2] в качестве рабочих условий выбрано давление СО₂ 30 МПа и температура 40 °C, при этом не приведены сведения ни о сорте винограда, ни о времени экстракции и расходе СО₂. В [4] для достижения максимального выхода масла 14,7 мас. % из 100 г измельченных косточек винограда сорта Мерло предлагаются следующие условия экстракции: 25 МПа, 80 °C, время экстракции 60 мин и расход СО₂ 69 г/мин. Авторы [6] предлагают проводить экстракцию из 100 г измельченных косточек при 40 МПа, 41 °C, времени экстракции 90 мин и расходе СО₂ 32 г/мин; при этом выход масла из косточек сорта Каберне Франк составляет 14,5 мас. %.

Цель настоящей работы — определение технологических параметров процесса СКФЭ-СО₂ липидной фракции (масла и воска) из смеси косточек винограда и определение состава экстракта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования и пробоподготовка. В качестве объекта исследования использовали смесь косточек винограда, содержащую более 70 % косточек сорта Ркацители, 20 % косточек сорта Молдова и около 10 % косточек сорта Мускат, полученную в конце сентября 2017 г. с ЗАО Винно-коньячного завода «Избербашский» Республики Дагестан.

Образец косточек винограда сушили в сушильном шкафу при температуре 50 ± 2 °C. Далее пробу косточек с влажностью 5–6 мас. % измельчали на мельнице ЛМ-201, отбирали фракцию от 0,25–0,45 мм и хранили в герметичной стеклянной таре в темном месте до проведения опытов.

Исчерпывающую экстракцию смеси косточек винограда осуществляли н-гексаном в течение 12 ч в аппарате Сокслета. Растворитель из экстракта удаляли на вакуумном роторном испарителе ИР-1М3 и определяли выход масла, а также содержание в нем каротиноидов, токоферолов и хлорофиллов.

Сверхкритическая флюидная экстракция. Процесс СКФЭ-СО₂ проводили с использованием лабораторной экстракционной системы: модель SFE 1000M1 – 2-FMC 50 производства компании «Waters Corp.», устройство и принцип действия которой описан в [9]. Пробу измельченных косточек винограда (400 г) помещали в автоклав объемом 1000 мл и обрабатывали в течение 30–120 мин при скорости потока диоксида углерода 50 г/мин. В ходе исследований изучали влияние давления в диапазоне 25–45 МПа и температуры в диапазоне 30–60 °C на выход и содержание биологически активных компонентов в экстракте. Выбор максимальной температуры экстракции не выше 60 °C обусловлен термической устойчивостью полиненасыщенных жирных кислот и других биологически активных компонентов экстракта. Массовый выход экстракта определяли по убыли массы сырья после экстракции.

Анализ экстрактов. Численные показатели образцов виноградного масла находили по методикам [10], определение каротиноидов, токоферолов и хлорофиллов проводили методами [11, 12] на спектрофотометре SPECORD 210 Plus.

Масло отделяли от воска на лабораторной медицинской центрифуге ОПн-8 УХЛ4. 2. ИК-спектр образца воска фиксировали на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70.

Для определения жирно-кислотного состава образцов масел триглицериды жирных кислот переводили в метиловые эфиры жирных кислот по ГОСТ Р 51486-99 [13].

Определение метиловых эфиров жирных кислот осуществляли на газовом хроматографе Agilent Technologies 7820A GC System Maestro, оснащенном масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975 Series MSD с ионизацией электронным ударом; энергия ионизации 70 эВ. Условия хроматографического анализа описаны в [14]. Количественное определение жирных кислот C_{14} – C_{18} проводили по площадям соответствующих пиков на хроматограмме, построенных по полному ионному току. Идентификацию соединений осуществляли сравнением экспериментальных и библиотечных (Wiley275 и NIST98) масс-спектров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выход масла из исследуемой смеси косточек винограда при исчерпывающей экстракции *n*-гексаном в аппарате Сокслета составил 14,9 мас. %. При этом масло содержало (мг мас. %): токоферолов — 288,0 каротиноидов — 4,5 и хлорофиллов — 5,7.

На рис. 1 представлены результаты определения выхода экстракта в зависимости от времени CO_2 -экстракции. Основная часть липидов (65 мас. %) от исходного содержания в сырье экстрагируется при выбранных условиях в течение 60 мин, а максимальное извлечение — не более 76 мас. % — достигается за 120 мин. Все последующие опыты по CO_2 -экстракции приводили в течение 60 мин.

Из данных рис. 2 видно, что повышение давления CO_2 с 25 до 35 МПа при 30 °C приводит к увеличению выхода экстракта из косточек винограда с 8,6 до 13,8 мас. %, т.е. в 1,6 раза, что связано с повышением плотности сверхкритического CO_2 и соответственно его растворяющей способности. Результат, полученный при давлении CO_2 35 МПа и времени экстракции 1 ч, сравним с результатом в случае исчерпывающей экстракции *n*-гексаном в аппарате Сокслета в течение 12 ч. Дальнейшее повышение давления с 35 до 45 МПа и температуры экстракции с 30 до 60 °C (рис. 3) приводит к увеличению выхода липидов до 17,5 мас. % за счет экстракции наряду с жирным маслом (15,0 мас. %) и воскообразных веществ (2,5 мас. %) (таблица). Как следовало ожидать, повышение давления CO_2 с 25 до 45 МПа приводит к более существенному увеличению выхода экстракта, чем повышение температуры с 30 до 60 °C при одном и том же давлении.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что высококачественное нерафинированное виноградное масло без восковых веществ, предназначенное для внутренне-

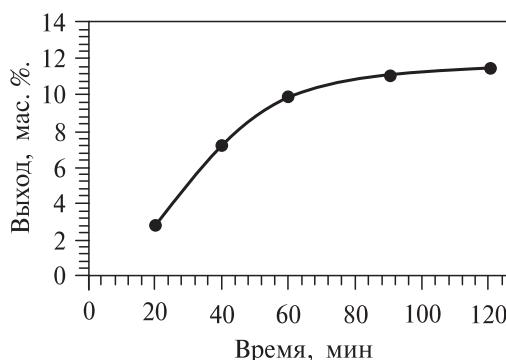


Рис. 1. Зависимость выхода экстракта из косточек винограда от времени экстракции при давлении CO_2 30 МПа и 30 °C

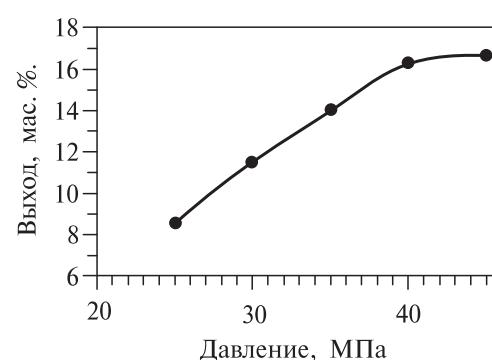


Рис. 2. Зависимость выхода экстракта из косточек винограда от давления CO_2 при 30 °C и времени экстракции 60 мин

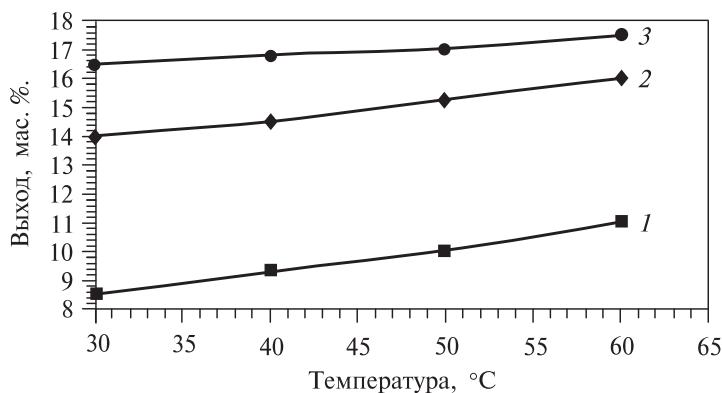


Рис. 3. Зависимость выхода экстракта из косточек винограда от температуры при давлениях CO_2 , МПа:

1 – 25; 2 – 35, 3 – 45

го применения, можно получить CO_2 -экстракцией при давлении 35 МПа и температуре 30 °C в течение 60 мин с выходом 94 мас. % от содержания масла в косточках винограда, полученного исчерпывающей экстракцией в аппарате Сокслета с использованием *n*-гексана: 14,0 : 14,9 × 100 % = 94 мас. % (см. таблицу, предпоследняя строка).

Такое масло будет обладать мощным естественным антиоксидантным, радиопротекторным, антиинфекционным, антисерофтальмическим свойством [15], так как содержит комплекс незаменимых жирорастворимых биологически активных веществ (БАВ): 88,4 мас. % ненасыщенных жирных кислот (витамин F), в основном, линоленовой и олеиновой; токоферолов (витамин Е) 292 мг мас. %; каротиноидов (провитамин А) 4,7 мг мас. % и хлорофиллов 4,9 мг мас. %. Виноградное масло объемом 5 мл может обеспечить взрослого человека в суточной норме в витаминах А, F, Е и других БАВ.

При проведении процесса СКФЭ- CO_2 под давлением CO_2 45 МПа и 60 °C можно обеспечить стопроцентный выход масла и получить растительный воск с выходом 2,5 мас. % от массы перерабатываемых косточек. Качественный и количественный состав масляной фракции экстракта с ростом давления CO_2 и температуры экстракции практически не меняется (таблица). Исследование ИК-спектров воска показало, что натуральный воск состоит, главным образом, из сложных эфиров жирных кислот и одноатомных спиртов, а также свободных жирных спиртов, жирных кислот и углеводородов (рис. 4).

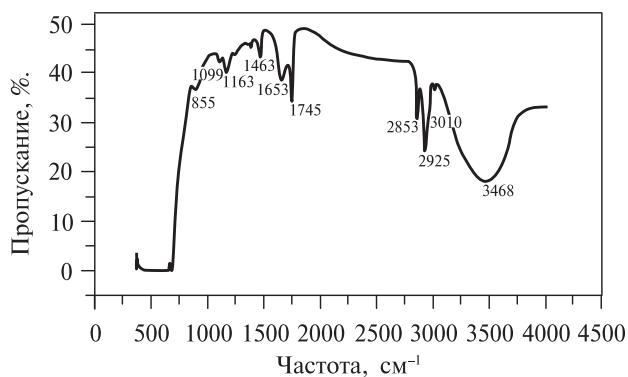


Рис. 4. ИК-спектр воска, полученного сверхкритической флюидной экстракцией из косточек винограда

Таблица

Органолептические и физико-химические показатели СО₂-экстрактов из смеси косточек винограда

Наименование показателя	Характеристика экстракта						Получен в Сокслете
	25 МПа 30 °C	60 °C	35 МПа 30 °C	60 °C	30 °C	60 °C	
Внешний вид и цвет	Прозрачная маслянистая жидкость желтого цвета с зеленоватым оттенком		Мутная маслянистая жидкость желтого цвета с зеленоватым оттенком и белым осадком				
Запах	Слабый аромат, характерный для виноградного масла						
Растворимость	Растворим в хлороформе, бензole, ацетоне, диэтиловом и петролейном эфирах, мало растворим в спирте 95%; практически нерастворим в воде						
Плотность, г/см ³	0,9230	0,9223	0,9223	0,9231	0,9232	0,9232	0,8925
Показатель преломления	1,4670	1,4665	1,4665	1,4675	1,4680	1,4680	1,4640
Число омыления, мг КОН/г	186	185	185	183	183	182	186
Эфирное число, мг КОН/г	184	183	183	182	180	179	183
Иодное число, г I ₂ /100 г	130	128	127	126	125	125	127
Кислотное число, мг КОН/г	2,5	2,3	2,5	2,3	2,4	2,2	2,7
Пероксидное число, ммоль/кг	4,8	5,0	5,2	4,5	5,0	4,9	5,5
Выход масла, мас. %	8,5	11,0	14,0	15,0	15,0	15,0	14,9
Выход воска, мас. %	—	—	—	1,0	1,7	2,5	—

*Сверхкритическая флюидная экстракция
диоксидом углерода масла и воска из косточек винограда*

Окончание таблицы

Наименование показателя	Характеристика экстракта						Получен в Соколете	
	25 МПа		35 МПа		45 МПа			
	30 °C	60 °C	30 °C	60 °C	30 °C	60 °C		
Состав жирных кислот виноградного масла, мас. %								
Миристиновая (14 : 0)*	0,25	0,23	0,33	0,30	0,20	0,22	0,15	
Пальмитиновая (16 : 0)	7,50	7,22	7,43	7,60	7,40	7,50	7,70	
Стеариновая (18 : 0)	4,10	4,20	3,84	3,73	4,00	4,20	3,85	
Пальмитолеиновая (16 : 1, омега-7)	0,20	0,25	0,34	0,30	0,25	0,21	0,20	
Линолевая (18 : 2, омега-6)	70,50	70,60	70,45	70,55	70,45	70,40	70,60	
Олеиновая (18 : 1, омега-9)	17,20	17,30	17,26	17,20	17,50	17,30	17,35	
Линоленовая (18 : 3, омега-3)	0,25	0,20	0,35	0,32	0,20	0,17 ⁱ	0,15	
Содержание биологически активных веществ в виноградном масле, мг мас. %								
Токоферолы	285	285	292	287	286	284	288	
Каротиноиды	4,4	4,3	4,7	4,5	4,6	4,5	4,5	
Хлорофиллы	5,1	4,9	4,9	5,0	5,2	5,4	5,7	

* Здесь и далее в скобках – отношение количества атомов углерода к количеству двойных связей в молекуле жирной кислоты

Такой воск может найти широкое применение при производстве декоративной косметики и средств по уходу за кожей, в фармации как ингредиент оболочек для таблеток. Отсутствие токсичности позволяет применять данный вид воска в пищевой промышленности для изготовления глазурей и конфет, а также для повышения сроков хранения овощей и фруктов [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Варьируя условия сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода из косточек винограда можно получить экстракты с различным выходом и содержанием целевых продуктов. Для получения высококачественного нерафинированного виноградного масла с высоким содержанием комплекса незаменимых жирорастворимых витаминов А, F, Е рекомендовано давление СО₂ 35 МПа, температура 30 °С и продолжительность экстракции 60 мин. При этих условиях выход виноградного масла, не содержащего восковых веществ, составляет 0,140 кг из 1 кг сырья. Проведение экстракции при давлении СО₂ 45 МПа, температуре 60 °С и времени 60 мин позволяет достичь полного извлечения масла (0,150 кг из 1 кг косточек) и получить растительный воск с выходом 0,025 кг из 1 кг сырья.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность К.Ш. Рабаданову (Аналитический центр коллектива пользования Дагестанского научного центра РАН) за регистрацию ИК-спектра воска.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Passos C.P., Silva R.M., Da Silva F.A., Coimbra M.A., Silva C.M. // Chem. Eng. J. 2010. Vol. 160. P. 634.
2. Concepcion P., Ruiz del Castillo M.L., Carmen G., Gracia P.B., Gema F.// J. the Royal Society of Chemistry Food Function. 2015. Vol. 6. P. 2607.
3. Боголибын К.Г.// Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 1. С. 16.
4. Agostini F., Bertussi R.A., Agostini G., Atti dos Santos A.C., Rossato M., Vanderlinde R. // Scientific World J. 2012. Article ID 790486. 9 pages.
5. Luca F., Vera L., Kurabachew S.D., Charan Sri Harsha P.S., Hatem M., Graziano G. // J. of Supercritical Fluids. 2014. Vol. 94. P. 71.
6. Stela J., Marco B., Krinoslav A., Mate B., Maja M. / The International J. of Food Science and Technology. 2016. Vol. 51. P. 403.
7. Calvo A., Morante J., Plander Sz., Szekely E. // J. Acta Alimentaria. 2017. Vol. 46. No. 1. P. 27.
8. Duba K.S., Fiori L. / J. of Supercritical Fluids. 2015. Vol. 98. P. 33.
9. Покровский О.И., Прокопчук Д.И., Костенко М.О., Устинович К.К., Паренаго О.О., Лунин В.В. Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 4. С. 40.
10. Государственная фармакопея СССР. XI издание, выпуск 1. М., 1987. 336 с.
11. ГОСТ 17.1.4.02-90. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла.
12. Гринкевич Н.И., Софич Л.Н. / Химический анализ лекарственных растений. М.: Медицина, 1983. 346 с.
13. ГОСТ Р 51486-99 Масла растительные и животные жиры. Получение метиловых эфиров жирных кислот.
14. Рамазанов А.Ш., Шахбанов К.Ш. //Химия растительного сырья. 2018. № 1. С. 75.
15. <https://vitaminyinfo.ru/vitaminy-i-mineraly/zhirorastvorimye-vitaminy> 17.02.18
16. https://www.syl.ru/article/273290/new_karnaubskiy-vosk-polza-i-vred-svoystva-i-sfera-primeneniya 10.04.18

**SUPERCritical FLUID EXTRACTION WITH CARBON DIOXIDE
OF OILS AND WAXES FROM GRAPE SEEDS**

A. Sh. Ramazanov, K. S. Shahbanov

Dagestan state University, Makhachkala, Russia

The effect of carbon dioxide pressure, temperature and time on the efficiency of supercritical fluid extraction of fatty oil and wax from grape seeds was studied. The optimal conditions for the production of oil and wax from grape seeds using supercritical carbon dioxide as an effective extractant, instead of traditionally used organic solvents. Organoleptic and physico-chemical parameters of extracts were determined; fatty acid composition of grape oil was studied by chromato-mass spectrometry. It is shown that two natural valuable products can be obtained from grape seeds by supercritical fluid extraction with carbon dioxide: grape seed oil and wax, which are widely in demand in the food, pharmaceutical industry and cosmetology.

Key words: grape seeds, supercritical fluid extraction, carbon dioxide, grape seed oil, wax, biologically active substances.
