



М.Г.Ткаченко, к.т.н., зав. лабораторией вторичных продуктов,
О.А.Чурсина, д.т.н., нач. отдела технологии вин, коньяков и вторичных продуктов,
В.А.Максимовская, ведущий инженер,
М.А.Вьюгина, аспирант,
Б.А.Виноградов, вед. инженер лаборатории аналитических исследований
 Национальный институт виноград и вина «Магарач»,
М.Н.Дадашев, д.т.н., проф., зав. сектором вторичных сырьевых ресурсов,
 ГНУ ВНИИ ПБ и ВП (Москва),
А.В.Лисак, директор,
И.И.Корсак, зам. директора
 ООО «Техарм» (Львов)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ВИНОДЕЛИЯ

Рациональное использование вторичных сырьевых ресурсов перерабатывающих предприятий АПК является решением одной из актуальных проблем комплексной переработки и безопасной утилизации отходов основного производства, что позволит обеспечить экономическое развитие предприятий и снизить техногенное воздействие на окружающую среду. В экономически развитых странах прибыль от использования вторичных сырьевых ресурсов пищевых производств составляет существенную часть доходов, равную 20–40% ВВП.

Вторичное сырье винодельческого производства (выжимка, гребни, семена), которое составляет до 20% от массы перерабатываемого винограда, является источником получения ценных для народного хозяйства продуктов, таких как винная кислота, виннокислая известь, масло, энтанин, фуражные корма, пищевые порошки, абразивные материалы и др. [1, 2].

Широким спросом на мировом рынке растительных масел пользуется виноградное масло – ценный продукт для пищевой, нутрицевтической, парфюмерно-косметологической, фармацевтической, химической промышленности, сырьем для получения которого являются семена винограда.

Высокая биологическая активность виноградного масла обусловлена комплексом биологически активных веществ (БАВ), среди которых центральное место занимают полиненасыщенные жирные кислоты (в т.ч. линолевая, линоленовая, арахидоновая, олеиновая кислоты), кроме того витамин Е (до 145 мг%), растительный пигмент хлорофилл, растительные полифенолы, напоминающие по своей структуре эстрогены человека и другие соединения, благодаря которым масло относится к сильнейшим природным антиоксидантам. Поскольку компоненты масел, проявляющие антиоксидантную активность, особенно чувствительны к неблагоприятным факторам производства и хранения и легко окисляются, уровень их содержания свидетельствует о качественных характеристиках масел.

Содержание масла в виноградных семенах зависит от сорта винограда, степе-

Рассмотрены источники и способы получения биологически ценных экстрактов из вторичных продуктов виноделия. Представлены результаты сравнительного исследования полученных экстрактов различными способами экстрагирования. Показаны перспективы использования сверхкритической флюидной экстракции при переработке вторичных сырьевых ресурсов первичного виноделия (выжимка, гребни, семена).

Ключевые слова: семена винограда, виноградная выжимка, растительное масло, сверхкритическая экстракция, жирно-кислотный состав.

ни зрелости, агрохимических мероприятий, почвенно-климатических и эколого-географических условий произрастания и колеблется от 10 до 24%. Качество виноградного масла во многом определяется как условиями произрастания, получения и хранения семян, так и от используемого способа и технологии переработки.

Для извлечения масла из семян используют прессовый и экстракционный способы, каждый из которых при несомненных достоинствах не лишен также и отдельных недостатков, таких как низкий выход, наличие остаточных количеств растворителя, низкая селективность и др., что снижает качество готового продукта и ограничивает их применение. Становится также проблематичным использование для экстракции таких распространенных реагентов как хладоны, что связано с ужесточением норм по выбросам хлорфторуглеродов, т.к., некоторые хладоны разрушающе действуют на озоновый слой атмосферы Земли, в связи с чем объем их производства сокращается и они занесены в список запрещенных фреонов.

Одним из приоритетных направлений в экстракции ценных компонентов из растительного сырья является применение сверхкритической флюидной технологии с использованием в качестве растворителя диоксида углерода [3,4]. Сверхкритическая флюидная экстракция (СКФ-экстракция) представляет собой новый технологический процесс, основанный на уникальных свойствах растворителя (углекислого газа) экстрагировать при определенных (сверхкритических) термодинамических параметрах из различной твердой или квазитвердой пористой среды растворимые компонен-

ты. Главной характеристикой сверхкритических флюидов является, как известно, отсутствие фазового перехода жидкость-пар (газ) и возможность непрерывного изменения плотности, вязкости и других свойств гомогенного флюида в очень широких пределах при изменении давления, что позволяет влиять на свойства диоксида углерода как растворителя и регулировать процесс экстракции.

Находясь в сверхкритическом состоянии флюид (от англ. «fluid, то есть «способный течь») представляет собой нечто промежуточное между жидкостью и газом. Он может сжиматься как газ (обычные жидкости практически несжимаемы) и, в тоже время, способен растворять твердые вещества, что газам не свойственно. Диоксид углерода и некоторые другие газы в состоянии СКФ приобретают способность растворять многие органические вещества. Поскольку у диоксида углерода критическая температура выше комнатной (31°C), снижать его можно при комнатной температуре, только повышая давление, что облегчает техническое оформление технологии. Сейчас в мире 90% всех СКФ-технологий ориентированы на сверхкритический CO₂. Применение СКФ-технологий позволяет извлекать из растительного сырья значительный спектр биологически активных соединений в нативном виде, т.е., без изменения их свойств (терпеноиды, насыщенные и ненасыщенные высокомолекулярные жирные кислоты, аминокислоты, флавоноиды, витамины, алкалоиды и фитостерины), обеспечивая таким образом не только разнообразие состава экстрактов, но и высокую биологическую ценность целевого продукта.

Для процессов извлечения и разделе-

ния веществ на основе сверхкритической экстракции главным критерием является удачный выбор растворителя. При этом следует принимать во внимание, как химическую сложность исходного экстрагируемого сырья, так и возможность его разложения при высоких температурах. Весьма важным фактором при выборе растворителя является его способность селективно выделять биологически активный компонент при относительно низких критических параметрах, обеспечивая быстроту и полноту экстракции. К сожалению, в научной литературе очень мало подобной информации. Для того, чтобы получить эти преимущества перед традиционными процессами экстрагирования, в которых применяются различные экологически небезопасные жидкие органические растворители, необходимо, чтобы сверхкритический растворитель в процессе экстракции был химически инертным по отношению к экстрагируемому сырью, к оборудованию и организму человека. Кроме того, он должен иметь низкие критические параметры (температуру и давление), чтобы свести к минимуму затраты на сжатие и перекачку по магистралям установки. При этом выбранный растворитель должен быть недорогим, экологически безопасным, негорючим, широко распространенным и доступным в чистом виде.

Обычно в качестве сверхкритического растворителя предпочтительнее использовать смеси, нежели чистые вещества, так как критические параметры смеси можно легко регулировать путем подбора концентрации компонентов. Следует особо подчеркнуть, что до настоящего времени в практике экстрагирования еще не найден растворитель, который полностью отвечал бы всем указанным выше требованиям. Ни один растворитель, используемый для извлечения и разделения экстрактивных веществ из растительного сырья, не удовлетворяет полностью выше перечисленным требованиям. В наибольшей степени этим требованиям удовлетворяют сжиженные газы и, прежде всего, диоксид углерода. В связи с принятыми в последнее время ограничениями на пищевые добавки, необходимо отметить, что диоксид углерода вошел в перечень разрешенных GRAS (Generally Recognized As Safe) растворителей (т.е. «общепризнанных как безопасные»), к которым относится очень узкий круг веществ (этанол, глицерин и пр.).

Целью работы явилось исследование технологических режимов сверхкритической экстракции виноградных семян и виноградной выжимки, а также проведение сравнительного физико-химического анализа полученных экстрактов.

Объектами исследований являлись образцы экстрактов виноградных семян и выжимки, полученных экстракцией диоксидом углерода и хладоном.

В работе использовали семена белых технических сортов винограда Ркацители различных лет урожая (2010, 2011 гг.) и Цитронного Магарача, выжимку смеси красных технических сортов винограда (Каберне-Совиньон, Мерло, Голубок, Красень, 2012 г.).

Перед проведением процесса экстрагирования виноградные семена и выжимка (с массовой долей семян 40%) были подвергнуты низкотемпературной конвективной сушке (40–45°C) до остаточной влажности не более 10% и измельчены на установке до размера частиц 1–1,5 мм.

Экстрагирование исследуемых об-

разцов с помощью сверхкритического диоксида углерода проводили на экспериментально-промышленном оборудовании – установке CO₂-экстракции VN 5, PN 500 (ООО «Техарм», г. Львов). Основным ее узлом является экстрактор, рассчитанный на работу при высоком давлении – до 50 МПа (рис.). Рабочие параметры установки: температура 20–80°C; давление – до 50 МПа, скорость циркуляции CO₂ – до 60 кг/час. Режим экстракции – циркуляционный по замкнутому контуру. Загрузка и выгрузка сырья осуществляется с помощью кассеты. Извлечение жидкого экстракта осуществляется сливом через кран. Для извлечения твердого или пастообразного экстракта в конструкции сепараторов предусмотрено быстросъемное днище со съемным стаканом.

Предварительно подготовленную (высушенную и измельченную) навеску виноградных семян или выжимки загружали в экстрактор. После герметизации всех узлов проводили вакуумирование установки, подавали растворитель, а затем в экстракторе и сепараторе создавали необходимые термодинамические параметры, варьируя температуру и давление.

Экстракцию масла из семян хладоном осуществляли на установке низкотемпературной экстракции в замкнутом цикле под давлением 10 кгс/см² и температуре 18–20°C [5]. На экстрагирование подавали предварительно высушенные и измельченные семена.

Физико-химические показатели полученных экстрактов определяли в соответствии с ТУ У 00334830-022:2008 «Олія з насіння винограду. Технічні умови» методами, принятыми НД для масложировой промышленности. Жирно-кислотный состав масел и CO₂-экстрактов определяли ГЖХ с использованием хроматографа Agilent Technology 6890 с пламенно-ионизационным детектором (колонка кварцевая капиллярная DB-5, газ-носитель – азот).

Виноградное масло, полученное по обеим технологиям, представляет собой прозрачную маслянистую жидкость зеленовато-желтого цвета с приятным ароматом, свойственным маслу из виноградных семян, и мягким вкусом. Основные числовые показатели масел из семян винограда различных сортов представлены в таблице 1.

Анализ данных, представленных в табл.1, показал, что масла, извлеченные по двум

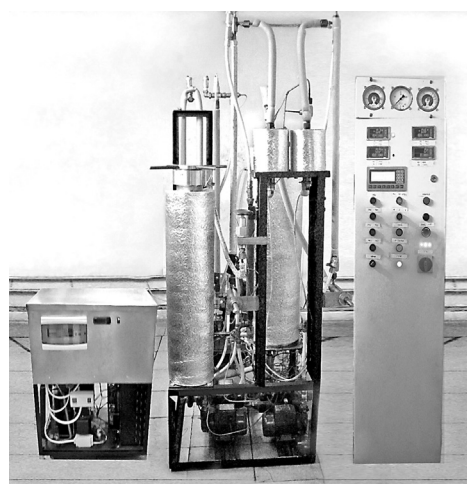


Рис. Установка CO₂-экстракции VN 5, PN 500.

технологиям, соответствуют нормативным требованиям, за исключением показателя содержания влаги в образце, полученном CO₂-экстракцией, который имеет повышенные значения. Это, вероятно, связано с неполным удалением диоксида углерода из конечного продукта, что, с одной стороны может обуславливать несколько завышенные значения кислотного числа, но, с другой – приводить к выраженному антисептическому эффекту.

Усредненные значения жирно-кислотного состава масел представлены в табл. 2.

Таблица 1
Химический состав масла из семян винограда, полученного различными способами экстрагирования

Наименование показателей	Норма по ТУ У 00334830-022:2008	Способ экстрагирования	
		хладоном	диоксидом углерода
Массовая доля влаги и летучих веществ, %	не более 0,2	0,15-0,19	0,38-2,2
Кислотное число, мг КОН	не более 3,0	0,79-1,0	1,1-1,35
Перекисное число, ммоль/кг ½ O	не более 10	6,6-6,8	6,8-8,8
Йодное число, г I ₂ /100 г	125-145	129-132	142-145
Массовая доля нежировых примесей, %	не допускается	не обнаружено	не обнаружено

Таблица 2
Состав жирных кислот липидного комплекса масел из семян винограда при экстракции хладоном и диоксидом углерода

Наименование жирных кислот	Состав масел, %, полученных экстракцией	
	хладоном	диоксидом углерода
Пальмитиновая кислота	7,29	9,63
Пальмитолеиновая кислота	0,09	0,13
Стеариновая кислота	4,54	4,47
Олеиновая кислота	16,32	18,90
Линолевая кислота	65,25	65,93
Линоленовая кислота	0,35	0,48
Арахидиновая кислота	-	0,15
Цис-11-эйкозеновая кислота	0,17	0,32
Транс-олеиновая	-	-



По составу жирных кислот можно отметить, что CO_2 -экстракт содержит высокие концентрации линолевой кислоты и, по сравнению с экстракцией хладомом, более обогащен олеиновой, линоленовой, цис-11-эйкозеновой кислотами, которые, как известно, относятся к омега-кислотам и являются основными в ряду незаменимых жирных кислот, необходимых для обеспечения нормального функционирования и жизнедеятельности организма.

Повышенное содержание жирных кислот в CO_2 -экстрактах, очевидно, связано с более высокой их растворимостью в жидком диоксиде углерода по сравнению с хладомом, а отсутствие транс-олеиновой кислоты – избирательным его воздействием.

Повышение давления до максимальных значений (40 МПа) усиливает растворяющую способность диоксида углерода и приводит к обогащению продукта рядом кислот (пальмитолеиновой, линоленовой и цис-11-эйкозеновой кислотами). Доля впервые идентифицированных кислот в CO_2 -экстрактах составила, в среднем, 1% от общего содержания жирных кислот.

Таким образом, сравнительные данные по содержанию основных биологически активных соединений в образцах масла, полученных из отходов первичного виноделия (выжимка, семена), различными способами экстрагирования показывают целесообразность и перспективность метода сверхкритической флюидной экстракции.

При экстрагировании виноградной выжимки методом сверхкритической экстракции был получен концентрат, состоящий из жирных кислот и сопутствующих им веществ (фосфолипидов, свободных жирных кислот, восков, стиролов и др.). По внешнему виду концентрат представлял собой пастообразный продукт зеленовато-желтого цвета, с приятным запахом и мягким вкусом.

Жирно-кислотный состав липидного комплекса, выделенного из виноградной выжимки сверхкритической экстракцией, представлен в табл. 3.

Можно отметить, что жирно-кислотный состав липидного концентрата, полученного из виноградной выжимки, отличается повышенной массовой долей некоторых ненасыщенных кислот (пальмитиновой, пальмитолеиновой, линоленовой, арахидиновой), а увеличение содержания сопутствующих

жирам примесей, в первую очередь, фосфолипидов, способствует повышению биологической ценности продукта. Как известно, фосфолипиды обладают высокими антиоксидантными свойствами, тормозят реакции свободно-радикального окисления, вступая во взаимодействие с гидроперекисями и другими перекисными соединениями, в результате которых образуются неактивные формы продуктов [6]. Однако при производстве растительных масел фосфолипиды удаляют, поскольку они способны выпадать в осадок при транспортировке и хранении. Это приводит к необходимости повторного обогащения масел определенными группами фосфолипидов для повышения активности антиоксидантных систем. Поэтому дальнейшие исследования, направленные на получение стабильного натурального продукта с выраженными антиоксидантными свойствами, могут представлять особый научно-практический интерес.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность использования СКФ-технологии на основе диоксида углерода при промышленном производстве виноградного масла и других биологически активных веществ из вторичных сырьевых ресурсов (отходы основного производства) первичного виноделия.

Определен жирно-кислотный состав экстрактов и выявлено возрастание массовой доли ряда моно- и полиненасыщенных кислот при сверхкритической экстракции, при этом доля впервые идентифицированных кислот в CO_2 -экстрактах составила, в среднем, 1% от общего содержания жирных кислот.

Установлено влияние режимов СКФ-технологии на качественный и количественный состав экстрактов, обозначены подходы к регулированию параметров технологии с целью оптимизации процесса для наиболее полного извлечения биологически активных веществ из растительно-го сырья.

Широкое внедрение инновационных, экологически безопасных технологий и оборудования для комплексной переработки и утилизации вторичных сырьевых ресурсов в практику предприятий АПК будет способствовать не только снижению техногенного воздействия на окружающую среду, но и позволит повысить рентабельность производства.

Таблица 3
Состав жирных кислот липидного комплекса экстракта из виноградной выжимки

Наименование жирных кислот	Массовая доля, %
Пальмитиновая кислота	12,35
Пальмитолеиновая кислота	0,54
Стеариновая кислота	4,28
Олеиновая кислота	20,66
Линолевая кислота	57,90
Линоленовая кислота	0,62
Арахидиновая кислота	0,50
Цис-11-эйкозеновая кислота	0,24
Бегеновая кислота	0,27
Тетракозановая кислота	2,59

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разуваев Н.И. Комплексная переработка вторичных продуктов виноделия / Н.И. Разуваев. – М.: Пищевая промышленность, 1975. – 167 с.
2. Масло из виноградных семян / Огай Ю. А., Соловьева Л. М., Ткаченко М. Г. и др. // Виноградарство и виноделие: сб. науч. тр. НИВиВ «Магарач». – Ялта. – 2009. – Том XXXIX. – С. 92-97.
3. Сидоров Ю. І. Екстракція рослинної сировини / Ю. І. Сидоров, І. І. Губицька: навч. посібник. – Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2008. – 336 с.
4. Дадашев М.Н. Разработка научных основ повышения эффективности процесса экстрагирования и качества продукции: автореф. на соискание ученой степени доктора техн. наук: спец. 08.00.20 «Экономика стандартизации и управление качеством продукции» / М.Н. Дадашев. – М., 1998. – 46 с.
5. Исследование свойств виноградного масла, полученного низкотемпературной экстракцией / Ю. А. Огай, М. Г. Ткаченко, И. В. Черноусова и др. // Масложировой комплекс. Научно-практический журнал. – 2010. – №3 (30). С.54.
6. Липосомы: применение в биологии и медицине / Под ред. В. Ф. Антонова, В. П. Торчилина. – Москва: Медицина, 1985. – С.77-82.

Поступила 15.10.2013
 © М.Г.Ткаченко, 2013
 © О.А.Чурсина, 2013
 © В.А.Максимовская, 2013
 © М.А.Вьюгина, 2013
 © Б.А.Виноградов, 2013
 © М.Н.Дадашев, 2013
 © А.В.Лисак, 2013
 © И.И.Корсак, 2013