

УДК 665.335.82:543.544.43

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСЛА ИЗ КОСТОЧЕК ВИНОГРАДА, ПОЛУЧАЕМОГО ЭКСТРАКЦИЕЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

© *А.Ш. Рамазанов**, *К.Ш. Шахбанов*

*Дагестанский государственный университет, ул. Батырая, 4, Махачкала,
367008 (Россия), e-mail: a_ramazanov_@mail.ru*

Объектом исследования являлись косточки винограда технического сорта Ркацители, выращенного в Дербентском районе и переработанного в сентябре 2016 года на Дербентском коньячном комбинате Республики Дагестан.

Целью настоящего исследования являлось получение масла сверхкритической флюидной экстракцией диоксидом углерода из косточек винограда сорта Ркацители, определение показателей качества и содержания жирных кислот в виноградном масле методом газожидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием.

Определены оптимальные условия для получения высококачественного нерафинированного виноградного масла для пищевой и фармацевтической промышленности из косточек винограда сорта Ркацители CO_2 -экстракцией: температура 30 °С, давление диоксида углерода 350 атм., время 60 мин. В этих оптимальных условиях выход масла составил 13,5%.

Показано, что масло из косточек винограда сорта Ркацители содержит незаменимых полиненасыщенных жирных кислот более 88%, токоферолов – 292 мг %, каротиноидов – 4,4 мг % и хлорофиллов – 5,9 мг %.

Ключевые слова: косточки винограда, сверхкритическая флюидная экстракция, диоксид углерода, масло из косточек винограда, полиненасыщенные жирные кислоты.

Введение

Масло из косточек винограда (grape seed oil) имеет достаточно высокий спрос на мировом рынке в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, так как оно обладает широким спектром биологической активности [1–9]. Виноградное масло характеризуется высоким содержанием поли- и мононенасыщенных жирных кислот, содержит также токоферолы (витамин Е), каротиноиды (провитамин витамина А), хлорофиллы и фенольные соединения, которые способствуют повышению антиоксидантной, иммуностимулирующей, противовоспалительной, бактерицидной, вяжущей и ранозаживляющей активности. Эти соединения не могут быть синтезированы организмом человека или животных, их можно получить только с пищей.

Виноградное масло получают из виноградных косточек, содержащихся в выжимках винодельческих и соковых производств. Выход выжимок колеблется в пределах 20–25% от массы перерабатываемого винограда, а содержание виноградных косточек в выжимках составляет 25–38%. [10–12]. Косточки винограда содержат от 10 до 20% масла [8, 10], состоящего в основном из триглицеридов жирных кислот. Сорт винограда и место произрастания, а также способ получения виноградного масла влияют на выход, качество получаемого продукта и область его использования [3–8]. Во Франции, Италии, Испании, Греции и Аргентине существует промышленное производство масла из косточек винограда, отделенных от выжимок [11].

Виноградное масло выделяют из косточек двумя методами: отжимом и экстракцией. Метод холодного прессования на практике используется редко из-за сравнительно небольшого выхода конечного продукта

Рамазанов Арсен Шамсудинович – заведующий кафедрой аналитической и фармацевтической химии, e-mail: a_ramazanov_@mail.ru
Шахбанов Курбан Шахбанович – аспирант, e-mail: kurban199106@mail.ru

менее 8% [13], хотя этот метод позволяет сохранить в нем все необходимые биологически активные вещества (БАВ), определяющие его полезные свойства. Экстракционный метод получения виноградного масла позволяет значительно увеличить его

* Автор, с которым следует вести переписку.

выход [13]. Однако этот метод получения растительных масел обладает недостатками, связанными прежде всего с применением токсичных органических растворителей [14].

Сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода (СКФЭ-СО₂) косточек винограда является альтернативной, современной и перспективной технологией извлечения биологически активных веществ из растительного сырья [1–10]. Диоксид углерода обладает низкими значениями критических параметров: $T_{\text{крит}} = 30,9 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{крит}} = 72,8 \text{ атм.}$, критическая плотность $0,469 \text{ г/см}^3$; СО₂ не горит, нетоксичен и позволяет осуществлять селективную и углубленную переработку сырья, варьируя параметры экстракции [4, 6–9, 14, 15]. В работах [4, 7, 8] представлены результаты исследования влияния давления, температуры и времени на выход виноградного масла при СКФЭ-СО₂. Однако результаты этих исследований не во всем согласуются. Так, для достижения максимального выхода масла из косточек винограда предлагаются следующие условия СКФЭ-СО₂: 250 бар, 80 °С, время экстракции 60 мин и расход СО₂ 69 г/мин, выход масла из измельченных до 0,84–0,42 мм косточек винограда сорта Мерло составляет 14,66% [4]; 400 бар, 41 °С, время экстракции 90 мин и расход СО₂ 32 г/мин, при этом выход масла из косточек сорта Каберне Франк составляет 14,49% [7]; в работе [8] в качестве рабочих условий выбраны 300 бар и 40 °С, при этом не приведены сведения о сорте винограда, времени экстракции и расходе СО₂.

В Республике Дагестан ежегодно выращивают более 150 тыс. тонн винограда. Примерно 120 тыс. тонн технических сортов винограда используют для изготовления вин и коньяков. Образующиеся виноградные выжимки (примерно 25–30 тыс. тонн) в республике практически не используются.

Ранее изучены образцы масел, полученных экстракцией и прессованием из косточек 6 технических сортов винограда (Молдова, Пино гри, Изабелла черная, Изабелла розовая, Жемчуг Зала, Мускат белый), переработанных на заводах Республики Дагестан [16, 17]. Наибольший выход липофильной фракции был достигнут при экстракции хладоном-11 до 13,4%, а наименьший – при холодном прессовании до 7,3% [16, 17].

Целью данной работы являлась получение масла сверхкритической СО₂-экстракцией из косточек винограда технического сорта Ркацители (Rkatsiteli) и определение содержания жирных кислот в виноградном масле методом газожидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали косточки технического сорта винограда Ркацители, полученные в сентябре 2016 г. с Дербентского коньячного комбината Республики Дагестан. Виноградные косточки извлекали из выжимок после сушки при температуре 50 ± 2 , определяли среднюю массу взвешиванием на аналитических весах и размеры штангенциркулем. Влажность и зольность косточек определяли по методикам [18].

Для разрушения плотной оболочки виноградные косточки измельчали на лабораторной мельнице ЛМ-201 в несколько этапов, каждый раз просеивая через набор сит 1,00, 0,45 и 0,25 мм, отбирая фракцию 0,45–0,25 мм.

Образцы масел получали сверхкритической СО₂-экстракцией с использованием лабораторной экстракционной системы модель SFE 1000M1 – 2-FMC 50 Waters Corporation (USA). Фракцию 0,25–0,45 мм измельченных косточек винограда (400 г) помещали в автоклав объемом 1000 мл и обрабатывали в течение 60 мин при скорости потока диоксида углерода 50 г/мин, меняя температуру и давление диоксида углерода.

Числовые показатели образцов виноградного масла определяли по методикам [18].

Количественное определение каротиноидов, токоферолов и хлорофиллов проводили на спектрофотометре SPECORD 210 Plus по методикам [19, 20].

Для определения жирнокислотного состава образцов масел триглицериды жирных кислот переводили в метиловые эфиры жирных кислот по ГОСТ Р 51486-99 [21].

Для определения метиловых эфиров жирных кислот наряду с газовым хроматографом с пламенно-ионизационным детектором [22] в последнее время используют и прибор с масс-селективным детектором [4, 11, 23]. Для этой цели нами использован газовый хроматограф Agilent Technologies 7820A GC System Maestro, оснащенный масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975 Series MSD. Учитывая, что результаты исследования зависят от типа прибора и многих переменных факторов [24], предложены следующие условия хроматографического разделения: колонка капиллярная HP-5ms (5% дифенил и 95% диметилполисилоксан, толщина фазы 0,25 мкм) размер 30 м × 0,25 мм; температура испарителя и интерфейса детектора – 250 °С; начальная температура термостата колонки – 150 °С, выдержка

при начальной температуре – 5 мин; программирование температуры – от 150 до 210 °С со скоростью 5 °С/мин, выдержка при конечной температуре – 10 мин; газ-носитель – гелий, 1 см³/мин (постоянный расход); проба 0,5 мкл с делением потока (Split 1 : 40). Идентификацию соединений осуществляли сравнением экспериментальных масс-спектров с библиотечными (Wiley275 и NIST98) масс-спектрами. Количественное определение жирных кислот с C₁₄–C₁₈ проводили по площадям соответствующих пиков на хроматограмме, построенной по полному ионному току.

Результаты и обсуждение

Косточки винограда сорта Ркацители имеют грушевидную форму. Масса косточки составляет 35–40 мг, длина 6,6–7,0 мм, ширина 3,8–4,5 мм, толщина 2,2–3,0 мм. Массовая доля виноградных косточек составила в среднем 22% от массы высушенных выжимок, около 6% от массы ягод, выход фракции 0,45–0,25 мм измельченных косточек составил 92–94%.

Из данных, представленных в таблице 1, следует, что исследуемые косточки по товароведческим показателям являются качественными и могут быть использованы для получения виноградного масла. При использовании лабораторной экстракционной системы модель SFE 1000M1 – 2-FMC 50 (Waters Corporation, USA) для СКФЭ-СО₂ рекомендуется, чтобы влажность сырья не превышала 10%.

Определены органолептические и физико-химические показатели образцов масел, полученных СКФЭ-СО₂. Выявлено, что повышение температуры экстракции с 30 до 40 °С при давлении диоксида углерода 350 бар и времени экстракции 60 мин приводит к извлечению не только триглицеридов жирных кислот, но и частично восковых соединений. За счет этого на 0,6% увеличивается общий выход СО₂-экстракта (табл. 2). К более значительному эффекту приводит увеличение давления диоксида углерода до 400 бар при температуре экстракции 30 °С, степень извлечения липофильной фракции достигает 16,0%. Известно [25], что растворяющая способность сверхкритического СО₂ возрастает пропорционально давлению; а с повышением температуры при давлениях до 150 бар растворимость ухудшается, тогда как при более высоких давлениях она начинает возрастать.

Таблица 1. Показатели качества косточек винограда сорта Ркацители

| Наименование показателя | Характеристика |
|----------------------------------|---|
| Внешний вид | Поверхность косточек чистая, без следов плесени |
| Цвет | Коричневый, характерный для данного сорта винограда |
| Запах | Свойственный виноградным косточкам |
| Влажность, % | 5,6±0,2 |
| Зола общая, % | 3,5±0,3 |
| Зола, нерастворимая в 10% HCl, % | 0,043±0,005 |

Таблица 2. Органолептические и физико-химические показатели масла из косточек винограда сорта Ркацители

| Наименование показателя | Характеристика масла | | | | |
|---------------------------------------|--|--------|---------|---|---------|
| | 300 бар | | 350 бар | | 400 бар |
| | 30 °С | 40 °С | 30 °С | 40 °С | 30 °С |
| Внешний вид и цвет | Прозрачная маслянистая жидкость желтого цвета с зеленоватым оттенком | | | Слегка мутная маслянистая жидкость желтого цвета с зеленоватым оттенком | |
| Запах | Слабый аромат | | | | |
| Растворимость | Растворимо в хлороформе, бензоле, ацетоне, диэтиловом и петролейном эфире; малорастворимо в спирте 95%; практически нерастворимо в воде. | | | | |
| Плотность, г/см ³ | 0,9218 | 0,9222 | 0,9223 | 0,9231 | 0,9231 |
| Показатель преломления | 1,4660 | 1,4664 | 1,4665 | 1,4680 | 1,4680 |
| Кислотное число, мг КОН/г | 2,4 | 2,3 | 2,5 | 2,3 | 2,4 |
| Йодное число, г I ₂ /100 г | 126 | 125 | 128 | 127 | 121 |
| Эфирное число, мг КОН/ г | 181 | 180 | 185 | 183 | 183 |
| Число омыления, мг КОН/ г | 178 | 177 | 183 | 181 | 181 |
| Технологический выход, % | 11,8 | 12,5 | 13,5 | 14,1 | 16,0 |

Следует отметить, что остаточное содержание восковых соединений является важной характеристикой очищенных масел, предназначенных для внутреннего применения. Содержание их в масле более 90 мг/кг способствует образованию тонкой взвеси, ухудшающей товарный вид масла, и снижает эффективность всасывания полиненасыщенных жирных кислот из масла [26].

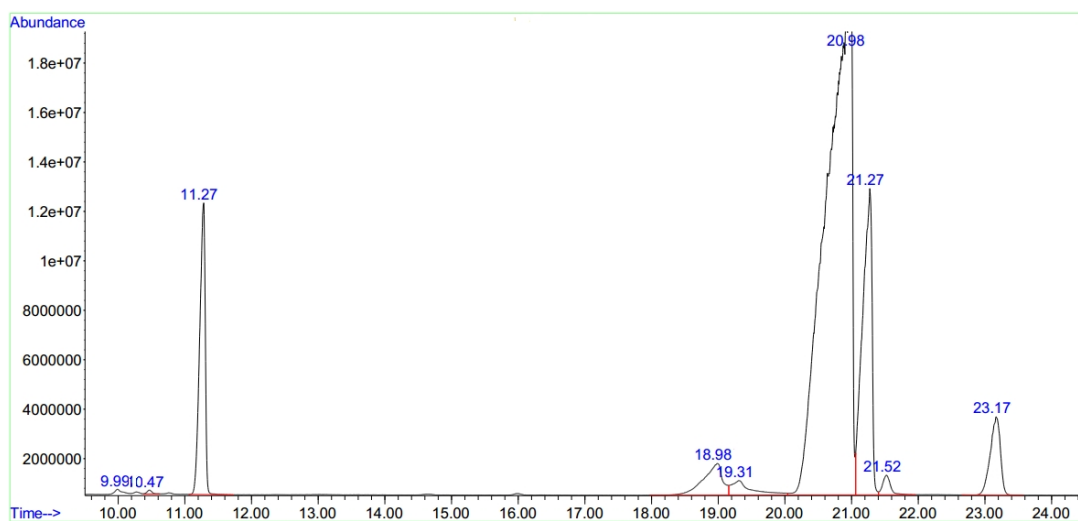
Виноградное масло, полученное при 30 °С при одном и том же давлении, отличается от аналогичного образца, полученного при 40 °С, незначительным повышением кислотного, йодного, эфирного чисел и числа омыления, уменьшением плотности и показателя преломления (табл. 2).

На рисунке представлена хроматограмма по полному ионному току для образца масла, полученного из косточек винограда сорта Ркацители CO₂-экстракцией при 350 бар и 30 °С.

Регистрация масс-спектров на различных точках хроматографических пиков позволила с вероятностью более 80% идентифицировать в составе исследуемого образца виноградного масла 7 компонентов, являющихся метиловыми эфирами жирных кислот (табл. 3).

В таблице 3 представлена информация о 10 наиболее интенсивных линиях, нормированных на 1000, в масс-спектрах метиловых эфиров жирных кислот, идентифицированных в образце масла, полученного из косточек винограда сорта Ркацители CO₂-экстракцией.

Увеличение температуры CO₂-экстракции с 30 до 40 °С практически не сказалось на жирнокислотном составе виноградного масла, а при увеличении давления до 400 бар увеличивается выход экстракта за счет воскообразных извлечений (табл. 2). Основными компонентами масла из косточек винограда сорта Ркацители урожая 2016 г., собранного в Дербентском районе, являются: диненасыщенная линолевая кислота (омега-6) примерно 70,5% и мононенасыщенная олеиновая кислота (омега-9) 17,2%, а из предельного ряда – пальмитиновая примерно 7,4% и стеариновая 3,8% кислоты. Ненасыщенные кислоты представлены также полиненасыщенной линоленовой кислотой (омега-3) и мононенасыщенной пальмитолеиновой кислотой (омега-9) примерно 0,4 и 0,2% соответственно, а насыщенные – миристиновой кислотой 0,5%.



Хроматограмма по полному ионному току образца масла, полученного из косточек винограда сорта Ркацители CO₂-экстракцией при 350 бар и 30 °С

Таблица 3. Масс-спектральная информация о метиловых эфирах жирных кислот, идентифицированных в образце масла полученного из косточек винограда сорта Ркацители CO₂-экстракцией

| Время выхода, мин. | Компонент | Масс-спектр, масса/ интенсивность |
|--------------------|------------------|--|
| 9,99 | Миристиновая | 74/999, 87/716, 43/248, 55/221, 143/203, 75/196, 41/180, 57/132, 69/131, 83/84 |
| 10,47 | Пальмитолеиновая | 55/999, 69/701, 74/678, 41/649, 83/491, 87/483, 43/447, 84/430, 96/423, 97/397 |
| 11,27 | Пальмитиновая | 74/999, 87/687, 43/251, 55/218, 75/193, 41/181, 143/173, 57/128, 69/125, 227/104 |
| 20,98 | Линолевая | 67/999, 81/956, 95/707, 55/581, 82/517, 96/460, 79/445, 68/441, 41/404, 109/362 |
| 21,27 | Олеиновая | 55/999, 69/757, 74/699, 83/642, 97/591, 41/573, 96/559, 84/541, 87/541, 98/495 |
| 21,52 | Линоленовая | 79/999, 67/708, 55/669, 95/592, 41/550, 81/497, 93/491, 80/410, 69/363, 108/347 |
| 23,17 | Стеариновая | 74/999, 87/729, 43/272, 55/230, 143/229, 75/216, 41/176, 57/158, 69/144, 199/99 |

В работе [13] проведено сравнение состава и качества масел, полученных экстракцией фреоном при давлении 10 кгс/см², температуре 18–20 °С и прессованием из косточек винограда сорта Ркацители, произрастающего в Республике Крым. Показано, что при практически одинаковом жирнокислотном составе масло, полученное экстракцией фреоном, содержит больше токоферолов (105–109 мг%), чем масло, полученное прессованием (81–97 мг%). Из сравнительных данных, представленных в таблице 4, следует, что жирнокислотный состав масел из косточек винограда сорта Ркацители, произрастающего в Республике Дагестан и Республике Крым [13], также практически идентичен. Однако масло из косточек винограда сорта Ркацители, произрастающего в Республике Дагестан, содержит значительно большее количество токоферолов. Состав исследуемого масла при одинаковом содержании каротиноидов, токоферолов и хлорофиллов отличается от масла, полученного из косточек темных сортов винограда (Молдова, Пино гри), произрастающих в Республике Дагестан, меньшим содержанием миристиновой и линолевой кислот примерно на 2,5 и 6%, большим содержанием пальмитиновой и олеиновой кислот на 5,4 и 3% соответственно [17].

Таблица 4. Жирнокислотный состав и содержание биологически активных веществ в образцах масел, полученных из косточек винограда сорта Ркацители СО₂-экстракцией

| Показатель | 350 атм. | | 400 атм. | Литературные данные | |
|----------------------------------|----------------------------|------------|------------|---------------------|-----------|
| | Температура экстракции, °С | | | [8]* | [19] |
| | 30 | 40 | 30 | | |
| Состав жирных кислот, %: | | | | | |
| Миристиновая (14:0) | 0,53±0,05 | 0,63±0,03 | – | – | 3,0–3,1 |
| Пальмитолеиновая (16:1, омега-7) | 0,24±0,07 | 0,26±0,08 | 0,11±0,05 | – | – |
| Пальмитиновая (16:0) | 7,43±0,02 | 7,26±0,02 | 8,25±0,08 | 7,1–7,6 / 7,7 | 2,0–2,2 |
| Линолевая (18:2, омега-6) | 70,45±0,05 | 70,53±0,04 | 68,87±0,08 | 69,5–71,8 / 7,1 | 76,6–76,9 |
| Олеиновая (18:1, омега-9) | 17,16±0,02 | 17,03±0,02 | 17,85±0,07 | 14,3–17,2 / 20,2 | 14,0–14,3 |
| Линоленовая (18:3, омега-3) | 0,35±0,01 | 0,54±0,01 | 0,21±0,02 | 0,3 / – | – |
| Стеариновая (18:0) | 3,84±0,06 | 3,75±0,05 | 4,71±0,03 | 3,7–4,8 / 4,2 | 4,0–4,1 |
| Содержание БАВ, мг %: | | | | | |
| токоферолов | 292±1 | 289±1 | 282±2 | 105–109 / 81–97 | 285–286 |
| каротиноидов | 4,4±0,1 | 4,3±0,1 | 4,1±0,1 | – | 4,2–4,4 |
| хлорофиллов | 5,9±0,2 | 5,3±0,3 | 4,9±0,5 | – | 5,8–5,9 |

* – через дробь представлен состав масла, полученного прессованием.

Выводы

Оптимальными условиями для получения масла из косточек винограда сорта Ркацители СО₂-экстракцией являются: температура 30 °С, давление диоксида углерода 350 атм., время 60 мин. При этих условиях выход виноградного масла составил 0,135 кг (0,146 дм³) с 1 кг сырья.

Масло из косточек винограда сорта Ркацители характеризуется не только высоким содержанием незаменимых ненасыщенных жирных кислот – более 88%, но и токоферолов (витамина Е) 292 мг %, каротиноидов (витамина А) 4,4 мг % и хлорофиллов 5,9 мг %.

На Дербентском коньячном комбинате, где ежегодно перерабатывается более 20 тыс. тонн винограда, можно организовать выпуск около 150 тыс. дм³ высококачественного нерафинированного виноградного масла для пищевой и фармацевтической промышленности.

Список литературы

1. Bail S., Stuebiger G., Krist S., Unterweger H., Buchbauer G. Characterisation of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity // *Food Chemistry*. 2008. Vol. 108. N3. Pp. 1122–1132.
2. Freitas L.S., Oliveira J.V., Dariva C., Jacques R.A., Caramão E.B. Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008. Vol. 56. Pp. 2558–2564.
3. Passos C.P., Silva R.M., Da Silva F.A., Coimbra, M.A., Silva C.M. Supercritical fluid extraction of grape seed (*Vitisvinifera L.*) oil. Effect of the operating conditions upon oil composition and antioxidant capacity // *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 160. Pp. 634–640.
4. Agostini F., Bertussi R. A., Agostini G., Atti dos Santos A.C., Rossato M., Vanderlinde R. Supercritical extraction from vinification residues: fatty acids, α -tocopherol and phenolic compounds in the oil seeds from different varieties of grape // *The Scientific World Journal*. 2012. Article ID 790486. 9 p.

5. Fernandes L., Casal S., Cruz R., Pereira J.A., Ramalhosa E. Seed oils of ten traditional Portuguese grape varieties with interesting chemical and antioxidant properties // *Food Research International*. 2013. Vol. 50. Pp. 161–166.
6. Luca F., Vera L., Kurabachew S.D., Charan Sri Harsha P.S., Hatem M., Graziano G. Supercritical CO₂ extraction of oil from seeds of six grape cultivars: Modeling of mass transfer kinetics and evaluation of lipid profiles and tocopherol contents // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2014. Vol. 94. Pp. 71–80.
7. Stela J., Marco B., Krunoslav A., Mate B., Maja M. Optimisation of supercritical CO₂ extraction of grape seed oil using response surface methodology // *The International Journal of Food Science and Technology*. 2016. Vol. 51. Pp. 403–410.
8. Concepción P., Ruiz del Castillo M.L., Carmen G., Gracia P.B., Gema F. Supercritical fluid extraction of grape seeds: extract chemical composition, antioxidant activity and inhibition of nitrite production in LPS-stimulated Raw 264.7 cells // *The journal is The Royal Society of Chemistry Food Function*. 2015. Vol. 6. Pp. 2607–2613.
9. Calvo A., Morante J., Plander Sz., Szekeley E. Fractionation of biologically active components of grape seed (*Vitis Vinifera*) by supercritical fluid extraction // *The journal Acta Alimentaria*. 2017. Vol. 46. N1. Pp. 27–34.
10. Beveridge T.H.J., Girard B., Kopp T., Drover J.C.G. Yield and composition of grape seed oils extracted by supercritical carbon dioxide and petroleum ether: varietal effects // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005. Vol. 53. Pp. 1799–1804.
11. Глумова Н.В., Ножко Е.С., Легашева Л.А. К вопросу о качестве масла виноградных семян сорта винограда Саперави // *Науко віпраці ПФНУБіП України «КАТУ» Серія «Технічні науки»*. 2012. Вып. 150. С. 38–43.
12. Ovcharova T., Zlatanov M., Dimitrova R. Chemical composition of seeds of four Bulgarian grape varieties // *Ciência Téc.* 2016. Vol. 31. N1. Pp. 31–40.
13. Черноусова И.В., Сизова Н.В., Огай Ю.А. Сравнение состава и качества масел, полученных экстракцией и прессованием семян винограда // *Химия растительного сырья*. 2011. №3. С. 129–132.
14. Боголищын К.Г. Перспективы применения сверхкритических флюидных технологий в химии растительного сырья // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2007. Т. 2. №1. С. 16–27.
15. Duba K.S., Fiori L. Supercritical CO₂ extraction of grape seed oil: effect of process parameters on the extraction kinetics // *Journal of Supercritical Fluids*. 2015. Vol. 98. Pp. 33–43.
16. Зуева Т.А., Рамазанов А.Ш., Андреева И.Н. Сравнительный анализ показателей качества липофильного комплекса семян винограда, полученного различными методами // *Вестник ДГУ*. 2003. С. 72–76.
17. Зуева Т.А. Разработка малоотходной технологии переработки семян винограда и получение на их основе лекарственных и косметических средств: автореф. дис. ... канд. фарм. наук. Пятигорск, 2004. 23 с.
18. Государственная фармакопея СССР. XI изд-е. М., 1987. Вып. 1. 336 с.
19. ГОСТ 17.1.4.02-90. Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла. М., 1999. 12 с.
20. Гринкевич Н.И., Софич Л.Н. Химический анализ лекарственных растений. М.: Медицина, 1983. 346 с.
21. ГОСТ Р 51486-99. Масла растительные и животные жиры. Получение метиловых эфиров жирных кислот. М., 2000. 8 с.
22. ГОСТ Р 51483-99. Масла растительные и животные жиры. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме. М., 2005. 11 с.
23. Куркин В.А., Сазонова О.В., Росихин Д.В., Рязанова Т.К. Жирнокислотный состав масла плодов расторопши пятнистой, культивируемой в Самарской области // *Химия растительного сырья*. 2017. №3. С. 101–105.
24. Ткачев А.В. Проблемы качественного и количественного анализа летучих веществ растений // *Химия растительного сырья*. 2017. №3. С. 5–37.
25. Jessop Ph.G., Leitner W. *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 500 p.
26. Разговоров П.Б., Прокофьев В.Ю., Разговоров М.П. Изучение процесса кристаллообразования восков в растительных маслах при введении затравочных минеральных добавок // *Химия растительного сырья*. 2013. №2. С. 207–212.

Поступило в редакцию 14 июня 2017 г.

После переработки 8 ноября 2017 г.

*Ramazanov A.Sh.**, *Shahbanov K.Sh.* THE STUDY OF GRAPE SEED OIL OBTAINED BY EXTRACTION BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Dagestan State University, ul. Batyraya, 4, Makhachkala, 367008 (Russia), e-mail: a_ramazanov_@mail.ru

The object of the study were grape seeds technical Rkatsiteli grown in the Derbent district and revised in September 2016 on Derbent cognac plant in the Republic of Dagestan.

The purpose of this study was to obtain oil by supercritical fluid extraction with carbon dioxide from grape Rkatsiteli and the determination of the quality and content of fatty acids in grape oil by gas-liquid chromatography with mass-selective detection.

The optimal conditions for obtaining high-quality unrefined grape oil for the food and pharmaceutical industry from grape seeds of the grade Rkatsiteli by CO₂ extraction were determined: temperature 30 °C, pressure of carbon dioxide 350 atm., time 60 minutes. Under these optimal conditions, the predicted oil yield was 13.5%.

It is shown that the oil from the seeds of grapes of Rkatsiteli variety contains irreplaceable polyunsaturated fatty acids more than 88%, tocopherols 292 mg%, carotenoids 4.4 mg% and chlorophylls 5.9 mg%.

Keywords: grape seed, supercritical fluid extraction, carbon dioxide, grape seed oil, polyunsaturated fatty acids.

References

1. Bail S., Stuebiger G., Krist S., Unterweger H., Buchbauer G. *Food Chemistry*, 2008, vol. 108, no. 3, pp. 1122–1132.
2. Freitas L.S., Oliveira J.V., Dariva C., Jacques R.A., Caramão E.B. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, vol. 56, pp. 2558–2564.
3. Passos C.P., Silva R.M., Da Silva F.A., Coimbra, M.A., Silva C.M. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 160, pp. 634–640.
4. Agostini F., Bertussi R. A., Agostini G., Atti dos Santos A.C., Rossato M., Vanderlinde R. *The Scientific World Journal*, 2012, article ID 790486, 9 p.
5. Fernandes L., Casal S., Cruz R., Pereira J.A., Ramalhosa E. *Food Research International*, 2013, vol. 50, pp. 161–166.
6. Luca F., Vera L., Kurabachew S.D., Charan Sri Harsha P.S., Hatem M., Graziano G. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2014, vol. 94, pp. 71–80.
7. Stela J., Marco B., Krunoslav A., Mate B., Maja M. *The International Journal of Food Science and Technology*, 2016, vol. 51, pp. 403–410.
8. Concepción P., Ruiz del Castillo M.L., Carmen G., Gracia P.B., Gema F. *The journal is The Royal Society of Chemistry Food Function*, 2015, vol. 6, pp. 2607–2613.
9. Calvo A., Morante J., Plander Sz., Szekely E. *The journal Acta Alimentaria*, 2017, vol. 46, no. 1, pp. 27–34.
10. Beveridge T.H.J., Girard B., Kopp T., Drover J.C.G. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, vol. 53, pp. 1799–1804.
11. Glumova N.V., Nozhko E.S., Legasheva L.A. *Nauko vipratsi PFNUBiP Ukraïni «KATU» Serii «Tekhnichni nauki»*, 2012, no. 150, pp. 38–43. (in Russ.).
12. Ovcharova T., Zlatanov M., Dimitrova R. *Ciência Têc.*, 2016, vol. 31, no. 1, pp. 31–40.
13. Chernousova I.V., Sizova N.V., Ogai Iu.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2011, no. 3, pp. 129–132. (in Russ.).
14. Bogolitsyn K.G. *Sverkhkriticheskie fluidy: teoriia i praktika*, 2007, vol. 2, no. 1, pp. 16–27. (in Russ.).
15. Duba K.S., Fiori L. *Journal of Supercritical Fluids*, 2015, vol. 98, pp. 33–43.
16. Zueva T.A., Ramazanov A.Sh., Andreeva I.N. *Vestnik DGU*, 2003, pp. 72–76. (in Russ.).
17. Zueva T.A. *Razrabotka maloekhodnoi tekhnologii pererabotki semian vinograda i poluchenie na ikh osnove lekarstvennykh i kosmeticheskikh sredstv: avtoref. dis. ... kand. farm. nauk.* [Development of a low-waste technology for processing grape seeds and obtaining medicinal and cosmetic products on their basis: author's abstract. dis. ... cand. farm. science]. Piatigorsk, 2004, 23 p. (in Russ.).
18. *Gosudarstvennaia farmakopeia SSSR. XI izdanie.* [State Pharmacopoeia of the USSR. XI Edition]. Moscow, 1987, vol. 1, 336 p. (in Russ.).
19. *GOST 17.1.4.02-90. Voda. Metodika spektrofotometricheskogo opredeleniia khlorofilla.* [GOST 17.1.4.02-90. Water. The method of spectrophotometric determination of chlorophyll]. Moscow, 1999, 12 p. (in Russ.).
20. Grinkevich N.I., Sofich L.N. *Khimicheskii analiz lekarstvennykh rastenii.* [Chemical analysis of medicinal plants]. Moscow, 1983, 346 p. (in Russ.).
21. *GOST R 51486-99. Masla rastitel'nye i zivotnye zhiry. Poluchenie metilovykh efirov zhirnykh kislot.* [GOST R 51486-99. Vegetable oils and animal fats. Preparation of methyl esters of fatty acids]. Moscow, 2000, 8 p. (in Russ.).
22. *GOST R 51483-99. Masla rastitel'nye i zivotnye zhiry. Opredelenie metodom gazovoi khromatografii massovoi doli metilovykh efirov individual'nykh zhirnykh kislot k ikh summe.* [GOST R 51483-99. Vegetable oils and animal fats. Determination by the gas chromatography method of the mass fraction of methyl esters of individual fatty acids to their sum]. Moscow, 2005, 11 p. (in Russ.).
23. Kurkin V.A., Sazonova O.V., Rosikhin D.V., Riazanova T.K. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2017, no. 3, pp. 101–105. (in Russ.).
24. Tkachev A.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2017, no. 3, pp. 5–37. (in Russ.).
25. Jessop Ph.G., Leitner W. *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Weinheim: Wiley-VCH, 1999, 500 p.
26. Razgovorov P.B., Prokofev V.Iu., Razgovorov M.P. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2013, no. 2, pp. 207–212. (in Russ.).

Received June 14, 2017

Revised November 8, 2017

* Corresponding author.

