УДК 665.36: 543.64

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-118–125

А.Ш. Рамазанов, К.Ш. Шахбанов

Воск из косточек винограда: получение, состав и свойства

*Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; *a_ramazanov@mail.ru*

Комплексная переработка растительного сырья относится к основным направлениям рационального использования природных ресурсов и их охраны. В работе представлены результаты извлечения натурального растительного воска из косточек винограда – вторичного сырья винодельческой и соковой промышленности. Определены органолептические показатели (внешний вид, запах, цвет); плотность, температура плавления, растворимость; числовые показатели качества (число омыления, кислотное число, эфирное число, йодное число) воска из косточек винограда, полученного сверхкритической флюидной экстракцией диоксидом углерода. Приведены результаты описания ИК спектра и определения состава полученного воска газовой хроматографией с масс-селективным детектированием. В составе исследуемого воска идентифицированы и количественно определены предельные углеводороды (тетрадекан, гексадекан, нонадекан и 2,6,10-триметил тетрадекан) и жирные кислоты (пальмитиновая, линолевая, стеариновая).

Ключевые слова: *косточки винограда, воск, сверхкритическая флюидная экстракция, диоксид углерода.*

В Стратегии развития пищевой и перерабатывающей промышленности Российской Федерации важнейшим приоритетом является переход пищевой и перерабатывающей промышленности к ресурсосберегающим технологиям, обеспечивающим безотходное производство и производство с минимальным воздействием на экологию [1].

В настоящее время значительная часть вторичных ресурсов, образуемых в результате промышленной переработки сельскохозяйственного сырья, используется неэффективно, нередко идет в отвалы или выливается в водоемы, что наносит природе большой экологический ущерб.

При промышленной переработке винограда только в Республике Дагестан ежегодно образуется около 30 тыс. тонн выжимок, в которых содержание виноградных косточек составляет 25–30 %. При среднегодовой промышленной переработке более 120 тыс. тонн винограда в Республике Дагестан можно организовать производство около 1200 т дорогостоящего высококачественного нерафинированного виноградного масла с высоким содержанием комплекса незаменимых жирорастворимых витаминов А, Е, F для пищевой и фармацевтической промышленности страны [2]. Из виноградных косточек помимо масла можно извлечь растительный воск [3].

Растительные воски (карнаубский, канделильский, японский, воск розы, лаванды, жожоба и др.) состоят главным образом из сложных эфиров жирных кислот и одноатомных спиртов, а также свободных жирных спиртов, жирных кислот и углеводов [4]. В настоящее время для химического анализа сложных многокомпонентных растительных восков используются высокоинформативные методы, один из которых тандемная масс-спектрометрия [5]. Натуральные воски широко используются в лакокрас-

сочных изделиях и автомобильных полиролях, современных косметических препаратах, пищевой промышленности для изготовления глазурей и конфет, а также для повышения сроков хранения овощей и фруктов [6]. Следует отметить, что если получению масла из косточек винограда посвящено много научных работ отечественных и зарубежных исследователей [2, 3, 7–14], то работ, посвященных извлечению воска из данного сырья, определению его состава и свойств в доступной научной литературе, кроме нашей [3], не обнаружено.

Цели данной работы – извлечение натурального растительного воска из косточек винограда экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода, определение его состава и свойств.

Экспериментальная часть

Объект исследования – образец воска, состоящий из смеси косточек винограда (Ркацителли – 70 %, Молдова – 20 %, Мускат – 10 %), полученный с ЗАО «Избербашский» Республики Дагестан (конец сентября 2017 г.)

Процесс извлечения воска из косточек винограда проводили сверхкритическим диоксидом углерода (СК- CO_2) с использованием лабораторной экстракционной системы модель SFE 1000M1 – 2-FMC 50 производства компании «Waters Corporation», устройство и принцип действия которой описаны в работе [15]. Фракцию 0.25–1.0 мм измельченных косточек винограда (400 г) помещали в автоклав объемом 1000 мл и обрабатывали в течение 60 минут при скорости потока диоксида углерода 50 г/мин., меняя температуру и давление диоксида углерода [16]. Воск отделяли от масла на лабораторной центрифуге ЦЛМН-Р10-01-ЭЛЕКОН (Россия).

Числовые показатели образцов виноградного воска определяли по методикам [17], с использованием спектрофотометра SPECORD 210 Plus (Analytik Jena, Германия).

ИК спектр образца воска снимали на ИК Фурье спектрометре VERTEX 70 (Bruker, Германия).

Для определения свободных жирных кислот и углеводов образец воска около 0.1 г (точная навеска) растворили в 5 мл гексана марки «осч». Раствор пропустили через бумажный фильтр «синяя лента» с безводным сульфатом натрия. Фильтрат упарили при температуре 40 °С на ротационном испарителе ИП-1-М3 (Россия) до 1 мл. Полученный раствор анализировали 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 разделения: колонка капиллярная HP-5ms (5 % дифенил и 95 % диметил-полисилоксан, толщина фазы 0.25 мкм) размер 30 м × 0.25 мм; температура испарителя и интерфейса детектора –240 °С, температура квадруполя –150 °С; начальная температура термостата колонки –50 °С, выдержка при начальной температуре – 5 минут; программирование температуры – от 50 до 230 °С со скоростью 10 °С/мин., выдержка при конечной температуре 5 минут; газ-носитель–гелий, 1 см³/мин. (постоянный расход); проба 0.5 мкл с делением потока (Split1:20).

Идентификацию соединений осуществляли сравнением экспериментальных масс-спектров с библиотечными (Wiley275 и NIST98). Количественное определение углеводов и жирных кислот проводили по площадям соответствующих пиков, построенных по полному ионному току на хроматограмме.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния давления диоксида углерода в диапазоне 25–45 МПа и температуры в диапазоне 30–60 °С на выход воска в экстракт выявило, что процесс извлечения восковых соединений из косточек винограда начинается при давлении диоксида углерода 35 МПа и температуры свыше 50 °С. Проведение экстракции при давлении CO₂ 45 МПа, температуре 60 °С и времени 60 минут позволяет достичь полного извлечения масла (150 г с 1 кг косточек) и получить растительный воск с выходом 25 г с 1 кг сырья [3].

Известен ряд несложных показателей, пользуясь которыми можно дать объективную оценку качеству воска [18]. Наиболее важными из них являются следующие: кислотное число, йодное число, число омыления, эфирное число. В табл. 1 приведены результаты определения некоторых физических свойств и числовых показателей качества натурального воска из косточек винограда, полученного CO₂-экстракцией, и для сравнения числовые показатели пчелиного воска [19].

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что по внешнему виду, цвету, температуре плавления, показателю преломления, числу омыления, эфирному числу и кислотному числу воск из виноградных косточек существенно отличается от пчелиного воска. Можно предположить, что эти воски отличаются по химическому составу. Известно, что основу пчелиного воска составляют сложные эфиры, образованные пальмитиновой, неоцеротиновой и меллисиновой кислотами, цериловым и меллисиновым спиртами [18].

Таблица 1. Сравнение числовых показателей воска из косточек винограда и пчелиного воска

Наименование показателя	Характеристика воска	
	Из косточек винограда	Пчелиный [19]
Внешний вид и цвет	Белая полутвердая масса с желтоватым оттенком	Твердая масса не темнее светло-коричневого
Запах	Слабый аромат	Специфический
Растворимость	Растворим в хлороформе, бензине, ацетоне, диэтиловом эфире; нерастворим в воде	Растворим в бензине, хлороформе, сероуглероде, скипидаре; мало растворим в спирте; нерастворим в воде
Плотность, г/см ³	0.9568	0.95–0.97
Температура плавления при 20 °С	40–45	63–69
Число омыления, мг КОН/г	174	85–101
Кислотное число, мг КОН/г	13	17–21
Эфирное число, мг КОН/г	161	71–83
Йодное число, г I ₂ /100 г	18	9–20

Рис. 1. Хроматограмма гексанового раствора воска из косточек винограда

Таблица 2. Состав гексанового раствора воска из косточек винограда

Наименование вещества	Время выхода на хроматограмме	Содержание, %
Тетрадекан ($\text{н-C}_{14}\text{H}_{30}$)	13.937	5.89
Гексадекан ($\text{н-C}_{16}\text{H}_{34}$)	18.0076	4.47
Нонадекан ($\text{н-C}_{19}\text{H}_{40}$)	20.379	2.79
Пальмитиновая кислота ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$)	24.090	7.85
2,6,10-триметил тетрадекан	24.374	4.06
Линолевая кислота ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$)	26.125	56.98
Стеариновая кислота ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$)	26.327	17.96

На рис. 1 и в табл. 2 приведены результаты определения хромато-масс-спектрометрией состава воска из косточек винограда. В составе воска из косточек винограда, растворенного в гексане, идентифицированы только предельные углеводороды (4) и свободные жирные кислоты (3). Из углеводородов в наибольшем количестве обнаружен тетрадекан, а из жирных кислот — линолевая кислота (цис,цис,-9,12-октадекадиеновая кислота).

В химическом анализе с целью определения подлинности и чистоты вещества наиболее широко применяется ИК спектроскопия. Это объясняется большой специфичностью колебательного спектра. ИК спектр исследуемого вещества сопоставляют с аналогичным спектром его стандартного образца или с рисунком стандартного спектра. Полосы поглощения должны совпадать по положению и относительным интенсивностям со стандартным спектром. Так как в литературе не описан ИК спектр стандартного образца воска из виноградных косточек, предпринята попытка интерпретировать полученный нами ИК спектр образца исследуемого воска (рис. 1) с использованием таблиц характеристических частот [20; 21].

Рис. 2. ИК спектр воска из косточек винограда, полученного сверхкритической флюидной экстракцией диоксидом углерода

Широкий интенсивный пик в области 3413 см^{-1} характерен для валентных колебаний ОН группы в спиртах и кислотах. В составе образца изучаемого воска идентифицированы свободные жирные кислоты (табл. 2). Пики при $3009\text{--}2956\text{ см}^{-1}$ и $2931\text{--}2854\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям С–Н связи в CH_3 и CH_2 группах соответственно. Сильный узкий пик в области 1746 см^{-1} обусловлен валентными колебаниями карбонильной группы (C=O).

Слабый пик в области 1655 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям C=C группы одной изолированной двойной связи. Наличие этого пика в спектре позволяет судить о положении двойной связи в молекулах линолевой и олеиновой кислот, обнаруженных в изучаемом воске (табл. 2). Интенсивность этого пика увеличивается с ростом асимметрии положения двойной связи в углеводородной цепи. Так, концевая C=C связь дает сильную полосу, а если двойная связь находится в середине цепи, то пик может отсутствовать [22].

Асимметричным деформационным колебаниям С–Н связи CH_2 группы соответствует узкая полоса средней интенсивности при 1461 см^{-1} , а пик при 1377 см^{-1} – симметричным деформационным колебаниям этой связи. Валентные колебания С–О–С группы проявляются в виде трех пиков 1239 , 1166 и 1091 см^{-1} . То, что в спектре воска из косточек винограда из трех пиков более сильным является пик при 1166 см^{-1} , позволяет предположить, что в составе исследуемого воска содержатся эфиры жирных кислот и спиртов. У триглицеридов максимальным из этих трех пиков является пик с максимумом около 1239 см^{-1} [22]. Относительно интенсивный пик при 1048 см^{-1} можно отнести к колебаниям О–Н группы в спиртах и кислотах. Пик при 880 см^{-1} можно отнести к внеплоскостным деформационным колебаниям ненасыщенной связи С=С. Пик средней интенсивности при 723 см^{-1} относят к деформационным колебаниям метиленовой группы CH_2 , когда в углеводородной цепи имеется четыре и более подряд идущих групп [22]. Углеводородная цепь предельных углеводов и жирных карбоновых кислот, идентифицированных в воске, состоит из шести и более подряд идущих CH_2 групп.

Заключение

Таким образом, на данном этапе исследований определены числовые показатели качества воска из косточек винограда, полученного экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода. В составе изучаемого воска методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием и ИК-спектроскопией идентифицированы и количественно определены предельные углеводороды (тетрадекан, гексадекан, нонадекан и 2,6,10-триметил тетрадекан) и жирные кислоты (пальмитиновая, линолевая, стеариновая).

Учитывая, что растительный воск – это сложная смесь высокомолекулярных соединений, основу которых составляют сложные эфиры, исследования по определению других компонентов в составе воска из косточек винограда будут продолжены.

Литература

1. Стратегия развития пищевой и перерабатывающей промышленности Российской Федерации на период до 2020 года. – Режим доступа: <http://static.government.ru/media/files/65bZISIOP6bA0VSJ67GnnpKIhhoHhxgP.pdf> (дата обращения: 10.09.2019).
2. Рамазанов А.Ш., Шахбанов К.Ш. Исследование масла из косточек винограда, получаемого экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода // Химия растительного сырья. – 2018. – № 1. – С. 75–81.
3. Рамазанов А.Ш., Шахбанов К.Ш. Сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода масла и воска из косточек винограда // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2018. – Т. 13, № 4. – С. 28–35.
4. Пальмовый воск: – Режим доступа: <https://www.chem21.info/info/621265/> (дата обращения: 10.09.2019).
5. Iven T. et al. Wax ester profiling of seed oil by nanoelectrospray ionization tandem mass spectrometry // Plant Methods. – 2013. – V. 9 (1). – P. 24.
6. Лукина Л. Карнаубский воск: польза и вред, свойства и сфера применения. – Режим доступа: https://www.syl.ru/article/273290/new_karnaubskiy-vosk-polza-i-vred-svoystva-i-sfera-primeneniya (дата обращения: 11.09.2019).
7. 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.

8. Глумова Н.В., Ножко Е.С., Легашева Л.А. К вопросу о качестве масла виноградных семян сорта винограда Саперави // Науко віпраці ПФНУБіП України «КАТУ». Сер. «Технічні науки». Випуск 150. – Сімферополь, 2012. – С. 38–43.
9. 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. – V. 12. – 9 p.
10. 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. – № 6. – P. 2607–2613.
11. 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. – P. 33–43.
12. Ovcharova T., Zlatanov M., Dimitrova R. Chemical composition of seeds of four Bulgarian grape varieties // Ciência Téc. – 2016. – Vol. 31, № 1. – P. 31–40.
13. Calvo A., Morante J., Plander Sz., Szekely E. Fractionation of biologically active components of grape seed (Vitis Vinifera) by supercritical fluid extraction // The journal Acta Alimentaria. – 2017. – Vol. 46, № 1. – P. 27–34.
14. Bada J.C., León-Camacho M., Copovi P., Alonso L. Characterization of grape seed oil from wines with protected denomination of origin (PDO) from Spain. – Grasas Aceites. – 2015. – V. 66 (3). – URL: <http://dx.doi.org/10.3989/gya.1063142>.
15. Покровский О.И., Прокопчук Д.И., Костенко М.О., Устинович К.К., Паранего О.О., Лукин В.В. Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2017. – Т. 12, № 4. – С. 40.
16. Рамазанов А.Ш., Шахбанов К.Ш. Способ получения жирного масла и воска из косточек винограда сверхкритической флюидной экстракцией диоксидом углерода. Заявка № 2018123871/13(037877) от 29.06.2018.
17. Государственная фармакопея Российской Федерации XIII издания. – М.: ЦФМС, 2015. – 1004 с.
18. Пчелиный воск: происхождение, состав, физические свойства, применение в промышленности. – Режим доступа: [http://www.salkova.ru /Product_bee /Beewax /description.php](http://www.salkova.ru/Product_bee/Beewax/description.php) (дата обращения: 11.09.2019).
19. ГОСТ 21179-2000 Воск пчелиный. Технические условия.
20. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Килм; пер. с англ. – М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2011. – 557 с.
21. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: Изд. МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.
22. Кнерельман Е.И., Яруллин Р.С., Давыдова Г.И., Старцева Г.П., Чуркина В.Я., Матковский П.Е., Алдошин С.М. Сравнительные особенности инфракрасных спектров C₁₈-карбоновых кислот, их метиловых эфиров (биодизеля) и триглицеридов (растительных масел) // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – № 6. – С. 68–78.

Поступила в редакцию 22 сентября 2019 г.

UDC 665.36: 543.64

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-118–125

The wax from the seeds of wine grapes: production, composition and properties

A.Sh. Ramazanov, K. Sh. Shahbanov

*Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;
a_ramazanov_@mail.ru*

Complex processing of plant raw materials belongs to the main directions of rational use of natural resources and their protection. The paper presents the results of extraction of natural vegetable wax from grape seeds - secondary raw materials of the wine and juice industry. organoleptic characteristics (appearance, smell, color); density, melting point, solubility; numerical quality indicators (saponification number, acid number, ether number, iodine number) of grape seed wax obtained by supercritical fluid extraction with carbon dioxide are determined. The results of the description of the IR spectrum and determination of the composition of the wax obtained by gas chromatography with mass selective detection are presented. Limit hydrocarbons (tetradecane, hexadecane, nonadecane and 2,6,10-trimethyl tetradecane) and fatty acids (palmitic, linoleic, stearic) were identified and quantified in the composition of the wax.

Keywords: *grape seeds, wax, supercritical fluid extraction, carbon dioxide.*

Received 22 September, 2019