УДК [634.8:(477.62)]:581.192'48:547.022(045) Лесишина Ю. О., кандидат химических наук, доцент Горяйнова Ю. А., кандидат технических наук, доцент

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского г. Кривой Рог, Украина, e-mail: kaum@dkt.dn.ua

## СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЕМЯН ВИНОГРАДА VITIS VINIFERA «ЛИДИЯ», ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В ДОНЕЦКОМ РЕГИОНЕ

Lesishina Yu. O., PhD in Chemistry Horiainova Yu. A., candidate of technics science

> Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan-Baranovsky Kryvyi Rih, Ukraine, e-mail: kaum@dkt.dn.ua

## STRUCTURAL-GROUP AND CHEMICAL COMPOSITION OF GRAPE SEEDS VITIS VINIFERA «LYDIA» GROWING IN DONETSK REGION

**Цель.** Изучение структурно-группового химического состава семян красного технического сорта винограда Vitis vinifera «Лидия», произрастающего в Донецком регионе (2012, 2013 гг.).

**Методика.** Извлечение жиро- и этанольнорастворимых веществ из семян проводили методом экстракции в аппарате Сокслета. Влажность семян, содержание в них экстрактивных веществ определяли гравиметрическим методом. Органолептические и физико-химические показатели жирорастворимой фракции — с помощью стандартных методик, применяемых при исследовании растительных масел. Качественный анализ этанольного экстракта проводили с помощью специфических цветных реакций, а также методом УФ-спектроскопии. Содержание фенольных соединений — перманганатометрическим методом.

**Результаты**. Показано, что комплекс фенольных соединений семян винограда Vitis vinifera «Лидия», произрастающего в Донецком регионе, представлен высокомолекулярными фенольными соединениями — танинами гидролизуемого типа. Масло семян, полученное экстракцией, характеризуется низким выходом, наличием примесей (каротиноидов, хлорофилла, фосфолипидов). Высокое значение йодного числа масла позволяет прогнозировать содержание в нем значительного количества ненасыщенных жирных кислот, среди которых преобладает линолевая кислота.

**Научная новизна.** Впервые изучен структурно-групповой химический состав семян красного технического сорта винограда Vitis vinifera «Лидия», произрастающего в Донецком регионе. Определен качественный и количественный состав жирои этанольнорастворимой фракций исследуемых семян.

**Практическое значение.** Полученные результаты направлены на развитие способов рационального использования и переработки отходов пищевых производств.

**Ключевые слова**: семена винограда, экстракция, жирорастворимая фракция, эссенциальные ненасыщенные кислоты, этанольнорастворимая фракция, танины гидролизуемого типа.

**Постановка проблемы.** Одной из задач, решаемых при внедрении комплексной технологии переработки возобновляемого растительного сырья в полезные продукты, является повышение эффективности использования виноградных семян

– ценного отхода винодельческих и сокоэкстракционных производств. В большинстве случаев семена винограда либо используют в качестве кормовой добавки, либо их просто выбрасывают или закапывают. В тоже время возможные направления утилизации семян винограда можно весьма разнообразить, используя данное сырье для получения углеродных сорбентов, виноградного масла, в качестве источника комплекса полифенольных соединений с широким спектром биологического действия. Известно, что препараты из семян винограда обнаруживают выраженное ранозаживляющее действие, обладают противовоспалительными свойствами, повышают резистентность слизистых оболочек к действию неблагоприятных факторов, проявляют антиоксидантную активность.

**Анализ последних исследований и публикаций.** На сегодняшний день винодельческая промышленность не занимается промышленной переработкой отходов виноградарства и виноделия, подавляющее количество цехов утилизации отходов сегодня простаивает.

В связи с этим проведение глубоких физико-химических исследований, направленных на систематизацию знаний о биологически активных веществах основных технических сортов винограда, отходов виноделия и вина, а также создание на этой научной основе технологии производства инновационных продуктов с высокой биологической активностью для оздоровления населения, является актуальным [1].

**Формирование целей статьи.** Цель данной работы заключалась в изучении структурно-группового химического состава семян красного технического сорта винограда Vitis vinifera «Лидия», произрастающего в Донецком регионе (2012, 2013 гг.).

**Изложение основного материала исследования.** В качестве объекта исследования использовали отделенные от плодовой мякоти, высушенные и измельченные семена выбродившего виноматериала. Извлечение жиро- и этанольнорастворимых веществ из семян проводили методом последовательной экстракции в аппарате Сокслета при температуре кипения соответствующего растворителя (гексан, 96%ный этанол) в течение 5 часов. Соотношение «сырье: экстрагент» в обоих случаях составляло 1:7. Полученные экстракты упаривали под вакуумом до полного удаления растворителя.

Влажность семян, содержание в них экстрактивных соединений определяли гравиметрическим методом. Качественный анализ этанольного экстракта проводили с помощью специфических цветных реакций [2], а также методом УФ-спектроскопии. УФ-спектры исследуемых растворов регистрировали на спектрофотометре Helios-ү. Содержание фенольных соединений (в пересчете на танин) – методом Нейбауера – Левенталя, основанном на способности фенольных соединений окисляться в кислой среде раствором КМпО<sub>4</sub>. Органолептические и физикохимические показатели жирорастворимой фракции семян винограда определяли с помощью стандартных методик, традиционно применяемых при исследовании растительных масел [3]. Расчет средней относительной молекулярной массы триглицеридов (ММГ) и жирных кислот (ММЖК), входящих в состав жирорастворимой фракции, проводили по формулам [4]:

$$MM\Gamma = (3.56110)/40$$
,

где 3 — коэффициент пересчета на триглицериды, 56110 — относительная молекулярная масса КОН, мг/моль; ЧО — число омыления масла;

$$MMKK = (MM\Gamma - 38)/3$$
,

где 38 – относительная молекулярная масса углеводородной части глицерина.

Для сравнения те же определения и расчеты проводили для стандартного образца виноградного масла, реализуемого в торговых сетях Украины.

Результаты структурно-группового химического состава семян винограда Vitis vinifera «Лидия», произрастающего в Донецком регионе (2012, 2013 гг.), представлены в таблице 1.

**Таблица 1** – Структурно-групповой химический состав семян винограда Vitis vinifera «Лидия»

| Показатель                         | Содержание |
|------------------------------------|------------|
| Влажность, %                       | 9,24       |
| Жирорастворимые соединения, %      | 3,29       |
| Этанольнорастворимые соединения, % | 2,18       |
| Фенольные соединения*, %           | 0,44       |

<sup>\*</sup> в пересчете на сухую массу семян

Как видно из данных таблицы 1, семена выбродившего винограда характеризуются довольно низким содержанием экстрактивных веществ.

Органолептические и физико-химические показатели гексанового экстракта семян винограда, а также стандартного образца виноградного масла представлены в таблице 2.

**Таблица 2** — Органолептические и физико-химические показатели гексанового экстракта семян винограда Vitis vinifera «Лидия»

|                              | Г                 |                                   | П                  |
|------------------------------|-------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Показатель                   | Гексановый экс-   | Стандарт                          | Литературные       |
|                              | тракт             |                                   | данные [5, 6]      |
| Способ<br>получения          | экстракция        | холодное<br>прессование           | холодное и горячее |
|                              |                   |                                   | прессование,       |
|                              |                   |                                   | экстракция         |
| Выход, %                     | 3,29              | _                                 | 5–20               |
|                              | насыщенный        |                                   | светло-желтый      |
| Цвет/                        | желтый с оттенком | желтый с оттенком зеленого цвета/ | с оттенком         |
| прозрачность                 | зеленого цвета/   |                                   | зеленого цвета/    |
|                              | прозрачный        | прозрачный                        | прозрачный         |
| Плотность, г/см <sup>3</sup> | 0,956             | 0,941                             | 0,920-0,956        |
| Коэффициент                  | 1,478             | 1,478                             | 1,470–1,480        |
| преломления                  |                   |                                   |                    |
| Кислотное число,             | 1,5               | 0,11                              | Не более 2,25      |
| мгКОН/г                      |                   |                                   |                    |
| Йодное число,                | 168               | 92                                | 90–160             |
| гІ <sub>2</sub> /100 г       | 108               | 92                                | 90-100             |
| Число омыления,              | 190               | 231                               | 178–194            |
| мгКОН/г                      | 190               | 231                               | 1/0-194            |
| ММГ                          | 886               | 729                               | 879                |
| ММЖК                         | 282               | 230                               | 280                |

Жирорастворимая фракция семян представляет собой вязкую прозрачную жидкость с характерным маслянистым вкусом и запахом. При взбалтывании с водой полученный экстракт образует устойчивую эмульсию, что свидетельствует о присутствии в его составе природных эмульгаторов (фосфолипидов), а насыщенный желтый цвет с зеленоватым оттенком — о присутствии жирорастворимых пигментов

каротиноидов и хлорофилла. Высокое значение йодного числа гексанового экстракта позволяет прогнозировать содержание в нем значительного количества эссенциальных ненасыщенных жирных кислот, среди которых, согласно проведенному расчету, преобладает линолевая кислота.

Этанольный экстракт семян винограда — жидкость бледно-коричневого цвета. При взаимодействии с раствором хлорида железа приобретает синее окрашивание, характерное для всех групп фенольных соединений и флавоноидов. С

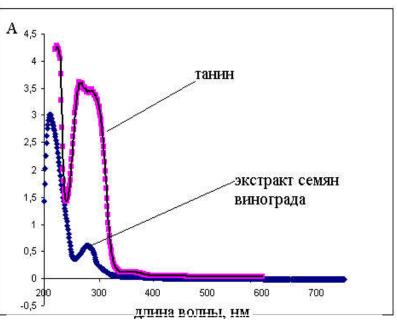


Рисунок 1 – УФ-спектр этанольного экстракта семян винограда Vitis vinifera «Лидия» и этанольного раствора танина, где A – оптическая плотность

10%-м раствором ацетата свинца экстракт образует хлопьевидный осадок, а с раствором железоаммонийных квасцов дает серо-фиолетовое окрашивание, что свидетельствует о присутствии в его составе высокомолекулярных полифенолов — дубильных веществ с пирогалловым фрагментом (танины гидролизуемого типа) и свободных фенолкарбоновых кислот. Розовое окрашивание с ванилиновым реактивом указывает на присутствие эфиров катехинов.

Следует отметить, что этанольный экстракт не дает характерной реакции с растворами щелочи, аммиака, гидрокарбоната натрия, не образует комплексного соединения при добавлении хлорида алюминия, что свидетельствует об отсутствии в его составе флавоноидов – флавонов и флавонолов. Отсутствие флавоноидов также подтверждается результатами УФ-спектроскопического анализа, поскольку в УФ-спектре этанольного экстракта, представленном на рисунке 1, нет полосы поглощения в области 320–420 нм, присущей значительной части этих соединений. Поглощение в области 280 нм обычно связывают с поглощением ароматического ядра в фенольных соединениях.

**Выводы.** Полученные результаты показывают, что комплекс фенольных соединений семян винограда Vitis vinifera «Лидия», произрастающего в Донецком регионе, представлен, прежде всего, высокомолекулярными фенольными соединениями – танинами гидролизуемого типа.

В перспективе планируется определить жирнокислотный состав масла семян винограда Vitis vinifera «Лидия», а также количественное содержание в нем жирорастворимых соединений с антиоксидантными свойствами, оценить антиоксидантную активность жиро- и этанольнорастворимой фракций семян.

## Список литературы / References

- 1. Катрич Л. И. Разработка технологии производства биологически активных продуктов из виноградной выжимки : дисс. ... канд. техн. наук / Л. И. Катрич. Ялта, 2014. 145 с.
- Katrich, L. I. (2014). Development of technology for production of biologically active products from grape pomace [Razrabotka tehnologii proizvodstva biologicheski aktivnyh produktov iz vinogradnoi vyzhimki]: dissertation / L. I. Katrich. Yalta, 2014. 187 p.
- 2. Корулькин Д. Ю. Природные флавоноиды / Д. Ю. Корулькин, Ж. А. Абилов, Р. А. Музычкина и др. Новосибирск : Академическое изд-во «Теа», 2007. 232 с.
- Korulkin, D. Yu. Natural flavonoids [Prirodnye flavonoidy] / D. Yu. Korulkin, G. A. Abilov, R. A. Myzychkina. Novosibirsk, Russia, 2007. 232 p.
- 3. Экспертиза качества растительных масел. Методическое руководство МВШЗ МР-001-02. Москва, 1996.
- Examination of the quality of vegetable oils. Methodical manual [Ekspertiza kachestva rastitelnyh masel. Metodicheskoe rykovodstvo]. Moscow, Russia, 1996.
- Фетисова А. Н. Эмпирический расчет состава жирных кислот и глицеринов в оценке качества лекарственных средств / А. Н. Фетисова, В. А. Попков, А. Н. Кузьменко // Вестник Московского ун-та. Серия 2. Химия, 2008. Т. 49. № 3. С. 209–212.
- Fetisova, A. N. Empirical calculation of fatty acid composition and glycerines in assessing the quality of medicines [Empiricheskii raschet sostava zhirnyh kislot i glitserinov v otsenke kachestva lekarstvennyh sredstv] / A. N. Fetisova, V. A. Popkov, A. N. Kuzmenko // Vestn. Mosc. Univer. Ser. 2. 2008. Vol. 49. N 3. P. 209–212.
- 5. Черноусова И. В. Сравнение состава и качества масел, полученных экстракцией и прессованием семян винограда / И. В. Черноусова, Н. В. Сизова, Ю. А. Огай // Химия растительного сырья, 2011. № 3. С. 129–132.
- Chernousova, I. V. Comparison of composition and oil quality found by extraction and pressing of grape seeds / I. V. Chernousova, N. V. Sizova, Yu. A. Ogai // Chemistry of plant raw material. 2011. No. 3. P. 129–132.
- 6. Разуваев Н. И. Комплексная переработка вторичных продуктов виноделия / Н. И. Разуваев. – Москва : Пищевая промышленность, 1975. – 168 с.
- Razuvaev, N. I. Complex processing of winemaking secondary products [Kompleksnaia pererabotka vtorichnyh produktov vinodeliia ] / N. I. Razuvaev. Moscow, Russia, 1975. 168 p.

**Мета.** Вивчення структурно-групового хімічного складу насіння червоного технічного сорту винограду Vitis vinifera «Лідія», що росте в Донецькому регіоні (2012, 2013 рр.).

Методика. Виділення жиро- і етанольнорозчинних фракцій з насіння винограду проводили методом екстракції в апараті Сокслета. Вологість насіння, вміст екстрактивних речовин визначали гравіметричним методом. Органолептичні та фізико-хімічні показники жиророзчинної фракції — за допомогою стандартних методик, що застосовуються при дослідженні рослинної олії. Якісний аналіз етанольного екстракту проводили з допомогою специфічних кольорових реакцій, а також методом УФ-спектроскопії. Вміст фенольних сполук — перманганатометричним методом.

**Результати.** Показано, що комплекс фенольних сполук насіння винограду Vitis vinifera «Лідія», який росте в Донецькому регіоні, представлений високомолекулярними фенольними сполуками — танінами з пірогаловим фрагментом. Олія насіння характеризується низьким виходом, наявністю домішок (каротиноїдів, хлорофілу,

фосфоліпідів). Високе значення йодного числа олії дає змогу прогнозувати вміст у ній значної кількості ненасичених жирних кислот, серед яких переважає лінолева кислота.

**Наукова новизна.** Вперше вивчено структурно-груповий хімічний склад насіння червоного технічного сорту винограду Vitis vinifera «Лідія», що росте в Донецькому регіоні. Визначені якісний і кількісний склад жиро- і етанольнорозчинної фракцій насіння.

**Практична значущість.** Отримані результати спрямовані на розвиток способів раціонального використання і переробки відходів харчових виробництв.

**Ключові слова**: насіння винограду, екстракція, жиророзчинна фракція, есенціальні ненасичені кислоти, етанольнорозчинна фракція, таніни, що підлягають гідролізу.

Objectives. The present article is aimed to study structural-group and chemical composition of seeds of red industrial grade of grape Vitis vinifera «Lydia» growing in Donetsk region (2012, 2013).

Methods. Separation of fat and ethanol-soluble fractions from grape seeds is carried out by extraction method in a Soxhlet apparatus. The seed moisture content, the content of extractives are determined by the gravimetric method. Organoleptic, physical and chemical parameters of fat-soluble fraction are determined with the help of standard techniques used in the study of vegetable oil. Qualitative analysis of ethanolic extract is performed using specific color reactions, as well as by UV-spectroscope. The content of phenolic compounds – by permanganate method.

Results. It is shown that the complex of phenol compounds of the grape seeds of Vitis vinifera «Lydia» growing in Donetsk region contains mainly highly-molecular phenol compounds such as tannins with pyrogallic fragment. Seed oil obtained by extraction is characterized by low output, the presence of impurities (carotenoids, chlorophyll, phospholipids). The high value of iodine number of oil allows predicting the content of a significant amount of unsaturated fatty acids, predominantly linoleic acid.

Scientific originality. For the first time the structural-group and chemical composition of seeds of red industrial grade of grape Vitis vinifera «Lydia» growing in Donetsk region is investigated. The qualitative and quantitative composition of the fat and ethanol-soluble fractions of the studied seeds is defined.

Practical value. The obtained results are aimed at the development of methods of efficient use and recycling the waste of food production.

Key words: grape seeds, extraction, fat-soluble fraction, essential unsaturated acids, ethanol-soluble fraction, tannins entitled to hydrolysis.