

УДК664: [663.26 : [641.1 : 613.31]

RESEARCH OF EXTRACTION PROCESS WINE-ACIDS COMPOUNDS FROM GRAPE POMACE OF SUBCRITICAL WATER ENVIRONMENT

V. Sukmanov

Higher Educational Institution of Ukoopspilks "Poltava University of Economics and Trade"

V. Zavalov, A. Marynin

National University of Food Technologies

Key words:

*Grape pomace
Wine-acid connections
Titrating acidity
Subcritical water
Extraction*

Article history:

Received 15.09.2017
Received in revised form
24.09.2017
Accepted 18.10.2017

Corresponding author:

V. Sukmanov
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

Designed method of receiving wine-acids compounds from the grape pomace is provided in the article. A distinctive feature of the proposed method is extraction of grapes pomace in a subcritical water environment. The results of experimental studies total acidity in recourt to tartaric acid of extracts of grape pomace, obtained in a subcritical water environment are presented. Extraction was carried out under conditions of temperature range $t = (100^{\circ}\text{C} - 160^{\circ}\text{C})$, pressure $P = 12\text{ MPa}$, exposure from 30 to 90 minutes and hydromodules that are 1:5 and 1:10. The results of the studies showed a high titratable acidity of the extracts obtained. For most experimental points, high acidity in the extracts is obtained with a hydromodule of 1:5. Acid generation at low extraction temperatures ($100 - 120^{\circ}\text{C}$) with subcritical water can be compared with the amount of acid in the original pomace that is obtained by washing out sweet pomace with hot water. At higher temperatures ($> 120^{\circ}\text{C}$) organic acids formation is up to 2—3 times more than during the acid hydrolysis of wood at $160 - 180^{\circ}\text{C}$.

DOI: 10.24263/2225-2924-2017-23-5-2-10

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАГУВАННЯ ВИННОКИСЛИХ СПОЛУК ІЗ ВИНОГРАДНИХ ВИЧАВОК СУБКРИТИЧНОЮ ВОДОЮ

В.О. Сукманов

Вищий навчальний заклад Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі»

В.Л. Зав'ялов, А.І. Маринін

Національний університет харчових технологій

У статті описано розроблений спосіб отримання виннокислих сполук з виноградних вичавок. Характерною особливістю запропонованого способу є екстрагування виноградних вичавок у середовищі субкритичної води. Представ-

лені результати експериментальних досліджень загальної кислотності в перерахунку на винну кислоту екстрактів виноградних вичавок, отриманих у середовищі субкритичної води. Екстрагування проводили в умовах діапазону температур $t = (100^\circ\text{C} - 160^\circ\text{C})$, тиску $P = 12$ МПа, експозиції τ від 30 до 90 хв, співвідношеннях фаз 1:5 і 1:10. Результати досліджень показали високу титровану кислотність отриманих екстрактів. Для більшості експериментальних точок велика кислотність в екстракті, отриманих при співвідношеннях фаз 1:5. Вихід кислот при низьких температурах екстракції ($100 - 120^\circ\text{C}$) субкритичною водою можна порівняти з кількістю кислот у вихідному шроті, одержуваних промиванням солодких вичавок гарячою водою. При більш високих температурах ($> 120^\circ\text{C}$) органічних кислот утворювалося до 2—3 разів більше, ніж при кислотному гідролізі деревини при $160 - 180^\circ\text{C}$.

Ключові слова: виноградні вичавки, виннокислі сполуки, титрована кислотність, субкритична вода, екстрагування.

Постановка проблеми. За даними FAO ООН (Продовольча і сільськогосподарська організація ООН), світове виробництво винограду становить понад 76 млн тонн на рік. Виробництво винограду в Україні в останні роки зростає, і в 2016 р. перевищило 390 тис. тонн [1].

У результаті переробки винограду утворюється до 20% відходів — виноградних вичавок (ВВ), які мають багатий полісахаридний комплекс, містять значну кількість фенольних речовин і лігніну. Вичавки складаються на 37...39% (від загальної маси) зі шкірки; 15...34% — з частинок м'якоті, 1,0 — 3,3% — із залишків гребенів; 23...39% — з насіння. Вихідна вологість вичавок залежить від якості віджимання і коливається від 50 до 60%.

До 60% від маси сухих ВВ становлять полісахариди [2], які є цінною сировиною для отримання біологічно активних речовин (БАР) з високими антиоксидантними властивостями, в тому числі поліфенолів, галової і винної кислоти, її солей тощо [3].

Незважаючи на те, що винна кислота міститься в багатьох рослинах, тільки виноград є джерелом її промислового отримання. Винна кислота використовується у виноробстві для підвищення кислотності вин, у фармацевтичній, радіотехнічній, хімічній, текстильній, поліграфічній та інших галузях промисловості. Ціна на міжнародному ринку винної кислоти і її солей для фармації за 1 кг становить 800 дол. США, для харчової промисловості — 30 дол. США, для інших галузей — 4 дол. США [4].

У країнах Західної Європи потреби в цьому продукті задоволені лише на 40%. Основні його виробники — Італія, Франція, Іспанія. Ще недавно дефіцит компенсували китайські бізнесмени, що виробляють винну кислоту з нафтопродуктів. Однак в ЄС заборонили її застосування. Тепер затребуваний тільки натуральний продукт, традиційними джерелами якого є відходи виноробства.

Зберігання ВВ в цементних басейнах супроводжується значними втратами винної кислоти та інших цінних компонентів. Неминучі втрати при бродінні цукромістких білків ВВ внаслідок виділення CO_2 , що супроводжується

випаровуванням спирту. Чим довше зберігаються вичавки, тим більші втрати. При зберіганні ВВ у цементних басейнах в них відбувається ряд бактеріальних процесів, у результаті яких в сировині розкладаються тартрати й утворюються різні леткі продукти, що призводить у подальшому до погіршення якості продукції, одержуваної з ВВ.

Сьогодні існує ряд технологічних схем переробки ВВ на великих винзаводах, що виключають їх зберігання в цементних та інших ємностях. У технічному проекті винзаводу, що переробляє 200 т винограду на добу, передбачена технологія переробки ВВ без її тривалого зберігання, проте коефіцієнт використання даного обладнання протягом року гранично низький і використання відповідного обладнання економічно недоцільне.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. При екстрагуванні БАР, в тому числі винної кислоти та виннокислих сполук, з рослинної сировини застосовуються традиційні екстракційні методи (мацерація, ремацерація, перколяція, реперколяція) [5]. З метою їх інтенсифікації розроблені різні способи електро- і магнітоімпульсної обробки сировини, що екстрагується, використовується центрифугування і ультразвукова обробка тощо.

У розроблених технологіях цільовий продукт вилучається частково, процеси тривалі за часом, в екстрактах завищений вміст баластних речовин (високомолекулярні сполуки, пектини, слизи, білки і т. д.), висока трудомісткість процесу. У більшості методах мають місце значні втрати екстрагенту під час дифузії та випаровуванні. Використовувані способи інтенсифікації таких процесів усувають перераховані вище недоліки лише частково, а деякі з них істотно знижують якість одержуваних екстрактів.

Застосування для рідинної екстракції модифікаторів (співрозчинників), може змінити якісний (а, можливо, і кількісний) склад одержуваних екстрактів за рахунок полярності екстрагентів.

Починаючи з 90-х років минулого століття, активно розробляються методи суб- і надкритичної флюїдної екстракції [6].

Як екстрагенти використовуються розчинники з низькою температурою кипіння — зріджені гази (вуглекислий газ, гексан, пропан, аміак, метан, етилен) і деякі інші сполуки з невисокими критичними температурами. На перших етапах розвитку субкритичних технологій екстрагування найбільшого поширення набула CO₂ екстракція. Однак необхідно мати на увазі, що вуглекислий газ є одним із основних парникових газів, як і метан, озон, оксиди азоту тощо. Крім того, деякі флюїдні речовини, як, наприклад, метан, відносяться до токсичних речовин. Розроблено принципи, яким повинні відповідати «зелені» (екологічно чисті) методи екстрагування, в тому числі й екстрагування субкритичною водою (СКВ) [7].

СКВ — вода в рідкому стані під тиском до 21,8 МПа в температурному діапазоні між звичайною точкою кипіння (100° С) і критичною температурою (374° С).

Найбільш ефективним методом екстракції рослинної сировини в харчовій і фармацевтичній галузях у даний час є екстрагування СКВ [6—8]. Терміни, що використовуються для опису СКВ в англійській літературі: Subcritical water — субкритична вода; High-temperature water — вода при високій

температурі; Superheated water — перегріта вода; Pressurized hot water - гаряча вода під тиском; Pressurised low polarity hot water — гаряча вода низької полярності під тиском.

Переваги використання СКВ як розчинника [8]:

- поєднання властивостей газів при високому тиску (низька в'язкість, високий коефіцієнт дифузії) і рідин (висока розчинююча здатність);
- поєднання надто низького міжфазного натягу з низькою в'язкістю і високим коефіцієнтом дифузії;
- висока чутливість розчинної здатності до зміни тиску або температури;
- простота розділення СКВ і розчинених в ній речовин при скиданні тиску;
- СКВ пенітрує в пористі структури значно швидше порівняно з рідкими розчинниками, що застосовуються традиційно.

Ці переваги є результатом зміни фізико-хімічних властивостей води в субкритичному стані:

- константа дисоціації збільшується практично на два порядки;
- зменшується значення рН з 7,0 до 5,5;
- відносна діелектрична проникність зменшується в 1,5—2,0 рази;
- теплота пароутворення зменшується в 1,5 рази;
- питома теплоємність зростає в 2,0—2,5 рази;
- щільність води зменшується в 1,3—1,5 рази;
- динамічна в'язкість зменшується в 6—7 разів;
- поверхневий натяг зменшується в 2—3 рази;
- коефіцієнт самодифузії зростає на порядок;
- іонний добуток води зростає залежно від тиску в 50—2000 разів.

Такі обставини, а також низька собівартість СКВ дають змогу позиціонувати процес екстрагування СКВ як найбільш ефективний і перспективний з нині існуючих.

Разом з тим у процесі екстрагування СКВ відбуваються досить складні фізичні біохімічні перетворення: в умовах екстракції ВВ відбувається автокаталітичний гідроліз полісахаридів. Як каталізатори виступають кислоти, наявні у вихідній сировині: винна, мурашина, оцтова та ін. Такі кислоти утворюються в результаті хімічних перетворень під дією високої температури в процесі самої екстракції. Ці кислоти можуть чинити істотний вплив на процеси, що відбуваються. Різноманітні кислоти є проміжними або кінцевими продуктами реакцій, що відбуваються під час субкритичної екстракції. Отже, показник кислотності є важливим індикатором, що характеризує процес екстракції, в т. ч. з точки зору утворення простих цукрів з полісахаридів.

Основна проблема, що стоїть на шляху повного використання ВВ, — їх висока вологість і необхідність якнайшвидшої переробки, щоб виключити розвиток цвілевих грибів і запобігти псуванню. ВВ починають псуватися через 2—3 доби, а при високій вологості повітря (85—90%) і підвищених температурах (25—40° С) термін зберігання становить 8—12 годин. Отже, як вихідну сировину для екстрагування БАР доцільно використовувати сухі ВВ. При цьому слід враховувати вплив режимів сушіння на збереження БАР.

Актуальність проведених досліджень визначається рядом обставин. Значна частина підприємств з переробки винограду та виноробної продукції в

Україні нині вимагають технологічної й технічної модернізації, тому запропоновані технології повинні бути інноваційними і високоефективними. Хімічний склад сировини, що переробляється, істотно залежить від ґрунтово-кліматичних умов і сортових особливостей винограду, про що свідчать численні, наведені в літературних джерелах дані про біохімічний склад ВВ [2]. Такі обставини призводять до необхідності дослідження процесів екстрагування ВВ з тих сортів винограду, які поширені в регіонах розташування переробних підприємств, що підлягають модернізації.

Відомий ряд способів отримання винної кислоти і виннокислих сполук з ВВ [9—11]. Так, у [9] описано спосіб вилучення виннокислих сполук з ВВ шляхом екстракції гарячою водою з температурою 70—80° С, попередньо підкисленою до рН 3,5—4,0. Вичавки з вихідним вмістом цукрів 7,9%, винної кислоти 0,79% та вологістю 51,8% подаються в попередньо заповнений гарячою водою екстрактор. Одночасно проводиться підкислення екстрагентом концентрованою сірчаною кислотою з розрахунку 0,5—0,8 кг на 1 кг винної кислоти, що міститься у вичавках. Час екстракції становить 45 хвилин. Отриманий дифузійний сік містить 0,73% винної кислоти та її сполук.

Спосіб [10] передбачає під час екстрагування свіжих ВВ багаторазове використання підкисленої підігрітої води й обробку отриманого дифузійного соку електричним струмом.

Відомий спосіб отримання екстракту для виробництва винної кислоти, при якому ВВ екстрагують у безперервному потоці, використовуючи як екстрагент активовану воду, при співвідношенні твердої і рідкої фаз 1:(1—2) при температурі 20—25° С. Далі отриманий екстракт використовують при отриманні винної кислоти [11].

Недоліком цих способів є неповне вилучення виннокислих сполук, а також ті обставини, що екстрагуванню піддають вологі ВВ, відтак, можливість застосування даного способу обмежена термінами зберігання вологих ВВ.

Натепер ефективність використання СКВ для видобування різних БАР з рослинної сировини, в тому числі з винограду і ВВ, не викликає сумнівів. Екстрагування СКВ забезпечує більш повне їх вилучення, при цьому має місце селективність процесу стосовно різних цільових продуктів і екологічна чистота одержуваного екстракту [5; 7].

У різних сортах винограду вміст БАР і їх кількість різні. Виходячи з цього, дослідження процесу екстрагування БАР з винограду і ВВ орієнтовані на визначення раціональних параметрів процесу виключно для конкретної вихідної сировини. У цьому контексті слід зазначити, що на сьогодні процес екстрагування СКВ з ВВ столового сорту винограду Молдова, який набув значного поширення в Україні, Республіці Молдова, в ряді європейських країн, залишається недостатньо дослідженим, що свідчить про актуальність роботи.

Мета дослідження: визначення раціональних параметрів процесу екстрагування ВВ СКВ при отриманні екстрактів з високою кислотністю і розроблення методу отримання з них виннокислих сполук і винної кислоти.

Викладення основних результатів дослідження. *Сировина.* Для отримання ВВ використаний столовий сорт винограду Молдова. Середня вага грона

до 350 г. Ягода велика (2,5 · 1,9 см), овальна, темно-фіолетова, з густим восковим нальотом. Шкірочка товста, щільна, міцна. М'якоть м'ясиста, хрустка.

Підготовка сировини. Подрібнення ягоди разом з гребенями здійснювали на соковижималці, віджим здійснювали до вологості промислової макухи — 55%. Для аналізу вихідних характеристик ВВ визначали найбільш значущі групи з'єднань за загальноприйнятими методиками.

Використані методики. Вільні вуглеводи, водорозчинні полісахариди, пектини, геміцелюлози А і В визначали за методикою, розробленою на об'єднанні схем поділу вуглеводів за Бейлі, яка полягає в послідовній екстракції аналізованого матеріалу розчинниками різної природи та спектрофотометричного методу Дрейвуда. Флавоноїди визначали фотокалориметричним методом, заснованим на використанні селективних органічних розчинників хлороформу, метилового спирту, чотирехлористого вуглецю, етилацетату. Таніни визначали водною екстракцією з подальшим очищенням отриманого екстракту сумішшю бутилового спирту і бутилацетата. Лігнін визначали сірчанокислотним методом. Целюлозу визначали азотно-спиртовим методом Кюршнеру. Азот визначали методом К'єлдаля. Кислоти визначалися титруванням лугом, зольність — спалюванням наважки.

Сушіння сирих ВВ. З метою уповільнення біохімічних і мікробіологічних процесів у ВВ нами був застосований найбільш поширений спосіб консервування сировини — сушіння. Отримані конгломерати добре зберігаються і не вимагають додаткового енергопідведення при зберіганні, на відміну від заморожування і зберігання в регульованих газових середовищах.

Первісне сушіння виконували при 75° С ± 2° С до постійної в порцелянових чашах, поміщених в піч ТРЦ02 ТП-1 з періодичним перемішуванням. Сушіння тривало до 25 годин на відкритому повітрі. Залишкова вологість сировини після сушіння становила 4—7 (% абс.). Отримані агломерати подрібнювали до фракції, що проходить через сито з отворами 3 мм. Зразки у вигляді порошку упаковували в паперові і поліетиленові мішки для захисту від вологи. Зразки зберігали при кімнатній температурі в темному місці.

Екстрагування СКВ. Екстрагування ВВ СКВ виконували в розробленому реакторі високого тиску з такими основними техніко-експлуатаційними характеристиками: номінальний обсяг робочої камери — 0,68 л, точність реєстрації температури — ± 0,5° С, чутливість датчика тиску — ± 1 МПа, максимальний тиск при кімнатній температурі — 40 МПа, максимальна температура в робочій камері становила 400° С, розрахункова кількість циклів навантаження при тиску до 40 МПа — не менше 500 циклів [12].

Визначення області експерименту. Діапазон варіювання значень технологічних параметрів процесу: співвідношення фаз — 1:5 і 1:10; температура 100—160° С з кроком 10° С (підтримували регулятором з точністю ± 1° С); час витримки — 30, 60 та 90 хв. Повторність дослідів у кожній точці — трикратна. Відлік часу починали після досягнення заданої температури.

Рівень тиску $P = 12$ МПа, який забезпечує субкритичні умови і високий вихід екстрактивних речовини був встановлений виходячи з термодинамічних властивостей води, що описується диференціальними рівняннями термодинаміки Міжнародної системи рівнянь 1997 року, (Формуляція IF —

97). Ці рівняння описують властивості води в суб- і надкритичній області. Субкритична область описана фундаментальними рівняннями для енергії Гіббса [13].

Визначення активної кислотності екстрактів. В умовах екстракції ВВ відбувається автокатолітичний гідроліз полісахаридів. Як каталізатори виступають кислоти, наявні у вихідній сировині, перш за все винна та інші кислоти (мурашина, оцтова і т. д.), які утворюються в результаті хімічних перетворень речовин вичавок винограду під дією високої температури в процесі самої екстракції. Ці кислоти можуть чинити істотний вплив на процеси, що відбуваються. Різні кислоти є проміжними і кінцевими продуктами реакцій, що відбуваються при субкритичній екстракції. Кислотність є важливим показником, що характеризує процес, в т. ч. з точки зору утворення простих цукрів з полісахаридів. Тому необхідно визначати загальну кислотність екстрактів.

Кислотність визначали в перерахунку на винну кислоту за такою методикою. Титровану кислотність визначали потеціометричним титруванням з фенолфталеїном як індикатором. При титруванні відбирали 5—10 мл екстракту, поміщали в мірну колбу місткістю 50 мл, доводили до мітки, переносили в колбу на 100 мл додавали 1 мл 1% спиртового розчину фенолфталеїну і титрували розчином натрію гідроксиду (0,1 моль/л) до появи в пінні лілово-червоного забарвлення. Перед кожним титруванням встановлювали концентрацію розчину лугу шляхом титрування 0,1 моль/л розчином НСІ (з фіксонала) в присутності фенолфталеїну.

Титровану кислотність представляли в градусах кислотності, тобто в кількості мілілітрів 1 моль/л лугу, витраченої на нейтралізацію кислоти в 100 г речовини (або 0,1 моль/л лугу на 10 г речовини). Вміст вільних органічних кислот в перерахунку на винну кислоту в абсолютно сухій сировині у відсотках (X) обчислювали за формулою [14]:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0,0075 \cdot V_{\text{доб}} \cdot 100}{m \cdot V_a} \cdot \frac{100}{(100 - W)}, \quad (1)$$

де 0,0075 — кількість винної кислоти, що відповідає 1 мл розчину натрію гідроксиду (0,1 моль / л), г; V — об'єм розчину натрію гідроксиду (0,1 моль / л), який пішов на титрування, мл; K — коефіцієнт приведення концентрації розчину лугу точно до 0,1 моль / л; $V_{\text{доб}}$ — об'єм екстракту, мл; V_a — об'єм проби екстракту, взятої на титрування, мл; m — маса наважки, г; W — втрата в масі при висушуванні сировини, %; $\frac{100}{(100 - W)}$ — коефіцієнт перерахунку на

абсолютно суху сировину.

Відповідно до викладеної методики були проведені експерименти з визначення титрованої кислотності з урахуванням параметрів процесу: тиску, температури, часу і гідромодуля та перерахунку її на винну кислоту. Отримані результати були опрацьовані в програмному пакеті Microsoft Excel 2003.

Групова характеристика вихідного матеріалу наведена в табл. 1.

ПРОЦЕСИ І АПАРАТИ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

Таблиця 1. Груповий склад вихідної сировини

Групи речовин	Вміст у перерахунку на суху масу вичавок, %
Моносахариди	7,5
Органічні кислоти у перерахунку на винну (яблучну, лимонну)	1,9 (1,96; 1,87)
Азот по К'ельдалю	0,3
Дубильні речовини	8,9
Флавоноїди	0,75
Геміцелюлоза В	4,5
Геміцелюлоза А	0,5
Пектинові речовини	5,7
Водорозчинні полісахариди	6,50
Лігнін	30,5
Целюлоза	23,5
Зола	2,1

Значення титрованої кислотності при співвідношенні 1:5 було описано регресійним рівнянням (2), при співвідношенні 1:10 — рівнянням (3):

$$K = 3,281 + 0,0053 \cdot t - 0,0771 \cdot \tau + 0,000669 \cdot t \cdot \tau, R = 0,971; \quad (2)$$

$$K = 0,281 + 0,0271 \cdot t - 0,0262 \cdot \tau + 0,000271 \cdot t \cdot \tau, R = 0,972, \quad (3)$$

де t — температура екстрагування, °С; τ — час витримки, хв.

Результати розрахунків отриманих значень титрованої кислотності в експериментальних точках і за отриманими рівняннями регресії (2) і (3) представлені в табл. 1. Відповідні значення R свідчать про адекватність отриманих рівнянь.

Слід відзначити високу титровану кислотність отриманих екстрактів. Результати регресійного аналізу значень титрованої кислотності наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Вихід винної кислоти

Температура, °С	Час екстрагування, мин	Експериментальні значення титрованої кислотності, 0,1 моль NaOH на 1 г екстракту, мл, при співвідношеннях фаз		Розрахунок за рівнянням регресії, 0,1 моль NaOH на 1 г екстракту, мл, при співвідношеннях фаз		Залишок, 0,1 моль NaOH на 1 г екстракту, мл, при співвідношеннях фаз	
		1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10
1	2	3	4	5	6	7	8
100	30	3,642	2,976	3,497	3,031	0,144	-0,055
100	60	3,593	3,279	3,179	3,059	0,413	0,219
100	90	3,040	3,015	2,861	3,087	0,178	-0,072
110	30	3,659	3,247	3,750	3,384	-0,091	-0,137
110	60	3,795	3,798	3,631	3,494	0,163	0,303
110	90	3,455	3,514	3,513	3,603	-0,058	-0,089
120	30	3,701	3,518	4,003	3,738	-0,302	-0,220
120	60	4,006	4,317	4,084	3,929	-0,078	0,387

1	2	3	4	5	6	7	8
120	90	3,871	4,012	4,165	4,120	-0,294	-0,108
130	30	4,029	3,919	4,256	4,091	-0,227	-0,172
130	60	4,555	4,572	4,536	4,364	0,018	0,207
130	90	4,462	4,364	4,817	4,636	-0,355	-0,272
140	30	4,326	4,321	4,509	4,445	-0,183	-0,124
140	60	5,111	4,827	4,989	4,799	0,121	0,027
140	90	5,154	4,715	5,469	5,152	-0,315	-0,437
150	30	4,713	4,890	4,761	4,798	-0,048	0,091
150	60	5,945	5,311	5,441	5,234	0,503	0,077
150	90	6,322	6,107	6,121	5,669	0,201	0,437
160	30	4,955	5,263	5,014	5,152	-0,059	0,111
160	60	6,287	5,459	5,893	5,668	0,393	-0,209
160	90	6,649	6,222	6,772	6,185	-0,123	0,036

Таблиця 3. Результати регресійного аналізу значень титрованої кислотності

Параметри регресії		Співвідношення фаз 1:5	Співвідношення фаз 1:10
Коефіцієнт кореляції, R		0,971	0,972
Коефіцієнт детермінації, D		0,942	0,945
Середньоквадратичне відхилення σ		0,932	0,935
Критерій Фішера, $F_{\text{розрах}} < F_{\text{табл}}$	$F_{\text{розрах}}$	5,72	3,53
	$F_{\text{табл}}$	8,66	8,66
Довірчий інтервал коефіцієнтів моделі при рівні похибки $\alpha = 0,05$ (рівні надійності 95%)	a_0	1,116 ÷ 5,447	-1,666 ÷ 2,229
	a_1	-0,011 ÷ 0,022	0,012 ÷ 0,042
	a_2	-0,111 ÷ -0,044	-0,056 ÷ 0,004
	a_3	0,0004 ÷ 0,0009	0,0004 ÷ 0,0005

Перерахунок кислотності на винну кислоту, яка є основним компонентом кислотного комплексу винограду, був виконаний згідно із загальноприйнятими хімічними залежностями.

При 100—120° С функція кислотності проходить через максимум у часі. Це пояснюється співвідношенням ступеня вилучення винної кислоти з твердої фази і її хімічними перетвореннями при підвищеній температурі.

Поверхні відгуку титрованої кислотності від часу, температури і гідромодуля представлені на рис. 1.

Для більшості експериментальних точок велика кислотність екстрактів, отриманих при співвідношеннях фаз 1:5 пояснюється гідролізом полісахаридів і розкладанням цукрів з утворенням сильних органічних кислот — мурашиної і оцтової, а також ряду слабких — левулінової, глюкозоізосахаринової, ксилосоізосахаринової, молочної кислот. При меншому гідромодулі концентрація цукрів у розчині більша, відповідно, і швидкість розкладання вища. Підвищується титрована кислотність екстракту.

При збільшенні часу витримки ступінь розкладу цукрів збільшується, отже, збільшується кислотність. Відповідно до утворення і перетворення органічних кислот змінюється склад сухого екстракту, отриманого випаровуванням води. Винна і левулінова кислоти низьколеткі. Вони практично повністю залишаються в сухому екстракті. Мурашина і оцтова кислоти,

навпаки, легколеткі. Тому кислотність сухих екстрактів, отриманих випаровуванням, менша за кислотність неупарених розчинів.

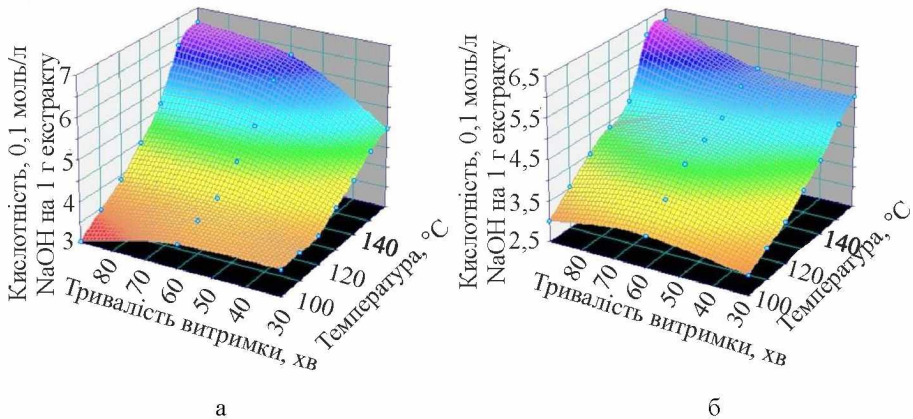


Рис. 1. Поверхні відгуку титрованої кислотності при:
а — гідромодуль 1:5; б —гідромодуль 1:10

Виннокислі розчини поряд із вільною винною кислотою містять її солі, особливо кислий тарترات калію. Тому визначення виходу винної кислоти і її похідних за титрованою кислотністю дає занижені результати навіть з урахуванням наявності інших кислот (яблучної, лимонної та ін.).

Під час вилучення виннокислих сполук (винної кислоти і її розчинних солей) з кислих розчинів, отриманих при екстрагуванні вичавок, осадження проводили шляхом їх переведення в кальцієву сіль винної кислоти (виннокисле вапно) за допомогою вапняного молока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або крейди CaCO_3 і хлориду кальцію CaCl_2 . В екстракт спочатку додавали хлорид кальцію в твердому вигляді або у вигляді 30-процентного розчину до постійного значення рН, потім доливали вапняне молоко до слабокислої (рН 5,5) реакції.

Використання двох осаджувачів пов'язане з тим, що наявні в розчинах виннокислі сполуки не осідають повністю. Так, вапняним молоком або крейдою повністю з розчину осідає тільки вільна винна кислота. Розчини середніх солей калію і натрію не осідають, а кислі солі калію або натрію виділяються лише наполовину. Таку ж дію мають солі CaCl_2 . Це відбувається тому, що половина кислої солі винної кислоти випадає у вигляді виннокислого вапна, а інша половина залишається в розчині, переходячи в середню сіль (в разі $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CaCO_3) або вільну винну кислоту (при використанні CaCl_2):



Оскільки виннокислі розчини поряд з вільною винною кислотою містять її солі, особливо кислий тарترات калію, при їх осадженні спочатку вносили хлорид кальцію, а потім вапняне молоко або крейду. Під дією хлориду кальцію середні і частково кислі солі калію і натрію випадали в осад у вигляді виннокислого вапна. Подальшим введенням вапняного молока або крейди осаджували вільну винну кислоту. Осадження проводили при температурі 50—55° С

при постійному перемішуванні. Кількість розчинів, що пішли на осадження, визначали за значенням рН. Для очищення виннокислотного вапна після осадження її кристали промивали чистою водою.

Важливою умовою для найбільш повного виділення в осад виннокислого вапна при нейтралізації є дотримання температурного режиму і рН. Нейтралізацію проводили при температурі 50—55° С (але не нижче 45° С) до слабкої реакції (рН 5,5). Відхилення від температурного режиму призводило до зниження виходу виннокислого вапна внаслідок розвитку мікроорганізмів (при температурі 30° С і нижче бактерії пропіонового бродіння розкладають солі винної кислоти на оцтову, пропіонова кислоти і CO₂), уповільнює швидкість реакції нейтралізації та утворенню аморфних осадів виннокислого вапна, що важко виділити.

Чисту винну кислоту отримували з виннокислотного вапна шляхом обробки соляною кислотою по реакції:



З розчину чисту винну кислоту отримували шляхом кристалізації.

Екстрагування при співвідношеннях фаз 1:5 забезпечує більшу кислотність одержуваних екстрактів, що пояснюється гідролізом полісахаридів і розкладанням цукрів з утворенням сильних органічних кислот — мурашиної і оцтової, а також ряду слабких — левулінової, глюкозоізосахаринової, ксилосоізосахаринової, молочної кислот. При меншому гідромодулі концентрація цукрів у розчині вища, відповідно, і швидкість розкладання вища. Підвищується титрована кислотність екстракту. При збільшенні часу витримки ступінь розкладу цукрів збільшується, що призводить до збільшення кислотності. При температурі екстрагування 100—120° С вдається практично повністю вилучити виннокислі сполуки з ВВ.

Висновки

Запропонований метод отримання виннокислих з'єднань і винної кислоти, що включає сушіння вологих ВВ і подальше їх екстрагування субкритичною водою дає змогу отримувати відповідний цільовий продукт незалежності від термінів зберігання сирих ВВ.

Екстрагування ВВ СКВ при встановлених раціональних параметрах процесу забезпечує отримання екстрактів з високою кислотністю, що в результаті збільшує вихід виннокислих сполук і винної кислоти.

Вихід кислот при низьких температурах екстракції (100—120° С) СКВ можна порівняти з кількістю кислот у вихідній макусі, одержуваних промиванням солодких ВВ гарячою водою [32]. При промиванні гарячою водою вилучення виннокислих сполук досягає 80% і більше від їх вмісту в сировині. Таким чином, при температурі субкритичного екстрагування за температури 100—120° С вдається практично повністю вилучити винну кислоту.

При більш високих температурах (> 120° С) органічних кислот утворювалося до 2—3 разів більше, ніж при кислотному гідролізі деревини при 160—180° С. Це переважно пояснюється способом організації процесу. При традиційному гідролізі деревини розведеною кислотою (метод перколяції) гідролізат з гідроліз-апарату при співвідношеннях фаз 1:10 відбирається

безперервно, що істотно знижує розкладання утворених моносахаридів. Слід очікувати, що при перколяційному способі організації екстракції, кількість вільних кислот значно знизиться. Разом з тим при високотемпературній екстракції буде утворюватися значна кількість мурашиної і оцтової кислоти. Тому при розробці методів комплексної переробки ВВ методом водної субкритичної екстракції необхідно передбачити виділення цінних органічних кислот і можливість коригування кислотності реакційного середовища як способу управління процесом.

Подальші наукові дослідження будуть спрямовані на проведення порівняльних досліджень вилучення виннокислих сполук та винної кислоти з ВВ різних сортів винограду.

Література

1. Statistical report on world vitiviculture 2016 / International Organization of Vine and Wine. — Paris : International Organization of Vine and Wine, 2016. — 16 p.
2. Chemical composition of composted grape marc / A.F. Patti, G.J. Issa, R. Smernik, K. Wilkinson // *Water Science Technology*. — 2009. — Vol. 60(5). — P. 1265—1271.
3. *Xi Wang* Chemical characterization and antioxidant evaluation of muscadine grape pomace extract / Xi Wang, Huarong Tong, Feng Chen, J. David Gangemi // *Food Chemistry*. — 2010. — Vol. 123, Iss. 4. — P. 1156—1162.
4. *Осипов В.Н.* Экономическая целесообразность утилизации вторичных продуктов виноделия / В.Н. Осипов, А. Суружий, А. Солоид // *Економіко-екологічні проблеми*. — С. 39—45. [Електронний ресурс]. — Режим доступа : <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/19498/09-Osipov.pdf?sequence=1>.
5. *Коничев А.С.* Традиционные и современные методы экстракции биологически активных веществ из растительного сырья: перспективы, достоинства, недостатки / А.С. Коничев, П.В. Баурин // *Вестник МГУ. Серия «Естественные науки»*. — 2011. — № 3. — С. 49—54.
6. Pressurized hot water extraction (PHWE) / Chin Chie Teo [et al.] // *Journal of Chromatography A*. — 2010. — Vol. 1217, Iss. 16. — P. 2484—2494.
7. Green extraction of natural products: concept and principles / F. Chemat, M. Abert, V. Cravotto, G. Cravotto // *Review. International Journal of Molecular Sciences*. — 2012. — Vol. 13, # 7. — P. 8615—8627.
8. *Plaza M.* Pressurized hot water extraction of bioactives / M. Plaza, Ch. Turner // *Trends in Analytical Chemistry*. — 2015. — Vol. 71. — P. 39—54.
9. *Разуваев Н.Н.* Комплексная переработка вторичных продуктов виноделия. Москва : Пищевая промышленность, 1975. — 168с.
10. Патент 948996. Способ экстрагирования сахара и виннокислых соединений из сладкой виноградной выжимки. Заявка 3229166/28-13. Опубликовано 07.08.1982. МПК C12F 1/02.
11. Патент RU2372399, Способ извлечения виннокислых соединений из виноградной выжимки. Заявка: 2008102418/13, 22.01.2008 (24) Дата начала отсчета срока действия патента: 22.01.2008 (46) Опубликовано: 10.11.2009 (56) (51) МПК 12Н1/06 (2006.01)-С12Г1/12 (2006.01)С12Н1/02 (2006.01)(12).
12. *Сукманов В.О.* Аппаратурное оформление процесса экстрагирования биологически активных веществ из выжимок винограда в среде субкритической воды / В.О. Сукманов, Ю.М. Петрова, И.О. Лаговский // *Актуальні проблеми та перспективи розвитку харчових виробництв, готельно-ресторанного та туристичного бізнесу : тези доповіді Міжнар. наук-прак. конф., присвяченої, 40-річчю заснування факультету ХТРТБ, (м. Полтава, 20—21 листопада, 2014р.)*. — Полтава : ПУЕТ, 2015. — С. 276—277.
13. *Alexandrov A.* (1998). Management system IAPWS-IF97 for calculating of thermodynamic properties of water and steam for industrial calculations. Additional equations. *Fittings*, 10, 64—72.
14. *Харламова О.А.* Натуральные пищевые красители / О.А. Харламова, Б.В. Кафка. — Москва : Пищевая промышленность, 1979. — 191 с.