Food Science

Supercritical and subcritical extracts of seeds and skins of red grapes of the VITIS LABRUSCA (FOX GRAPE) family

Temur Gvinianidze
Temuri.gviiaidze@atsu.edu.ge
Tornike Gvinianidze
Tornike.gvinianidze@atsu.edu.ge
Akaki Tsereteli State University
Kutaisi, Georgia
Aleko Kalandia
aleko.kalandia@gmail.com
Batumi Shota Rustaveli State University
Batumi, Georgia
DOI:https://doi.org./10.52340/atsu.2025.2.26.01

The article investigates the optimal parameters of supercritical and subcritical fluid extraction of the seeds and skins of the Ojaleshi hybrid red grape variety. The fatty fraction was obtained from the seeds by supercritical fluid extraction, and the percentage ratio of carboxylic acids therein was determined. The optimal parameters of subcritical extraction from the cakes remained after separating the fatty fraction from the crushed seeds, and the grape skins were determined. The biologically active compounds and antioxidant activity of the hydrophilic extracts were studied. The quantitative composition of anthocyanins in the hydrophilic extract of the grape skin of Ojaleshi variety and the percentage content of monoglycoside and di-glycoside forms in it were studied. We evaluated the efficiency of the extraction process by the yield of the fatty fraction, fatty acid composition, phenolic compound content, and antioxidant activity.

Keywords: *bioflavonoids, supercritical and subcritical extracts, fatty acids, chromatographic method*

Introduction. At the modern stage, medicine actively uses synthetic medicinal products, while the demand for polyphenolic, antioxidant plant extracts and concentrates is growing intensively (MorandiVuolo et al. 2019, Kopaliani et al. 2019, Rajha et al. 2013).

Long-term scientific research has established that the best raw material for producing bioflavonoid plant extracts and concentrates is the secondary

resources of red grapes (seeds, skins, and stems) (Ageeva et al. 2021, Vinson et al. 2002, Preuss et al. 2002).

As for the grape stem, it contains 10 times more iron than other parts of the grape, and, accordingly, its extracts are successfully used for the treatment of iron deficiency anemia (Gvinianidze 2023).

It is known that free radicals in the human body cause a decrease in immunity, premature aging, cancer, cardiovascular disease, Alzheimer's, Parkinson's, and other diseases. To prevent these diseases, extracts and concentrates rich in biologically active compounds of colored grapes and berries are actively used (Markosov et al. 2008, Leifert et al. 2008, Keseret al. 2013).

Plant antioxidants prevent or slow down the oxidative processes of lipids, proteins, and DNA, thus protecting tissues from damage caused by oxygen and free radicals. Accordingly, their therapeutic and preventive effect significantly reduces the risks of various diseases. In addition, replacing synthetic analogs with plant antioxidants is one of the best ways to enhance human health (Chernousova et al. 2022, Katiyar 2008, Huang et al. 2012, Górnaś et al. 2019).

Natural products are characterized by thermal instability and a high probability of degradation at all processing stages. For phenolic compounds, water and organic extractants such as ethyl and methyl alcohols are traditionally used for their extraction. However, water, ethyl alcohol, and supercritical carbon dioxide are considered relatively safe extractants (Palash Panja 2018).

For two decades, intensive research has been conducted to identify phenolic compounds using supercritical fluid extraction. This method contributes to the maximum development and utilization of biologically active compounds from secondary grape resources.

Numerous scientific works are devoted to plant raw materials rich in polyphenols, their extracts, and concentrates, of which special attention is paid to secondary resources remaining as a result of the processing of red grapes of Vitis vinifera and Vitis labrusca varieties (Carla Da Porto et al. 2017, Zhou et al. 2012, Yassa et al. 2008, Sochorova et al. 2020).

At the present stage, the methodology for the effective extraction of phenolic compounds from the solid parts of grapes (skin and seed) of ecologically clean red grape varieties, the study of biologically active compounds, and the antioxidant potential of these extracts is highly relevant.

Experimental part. The raw material of the ecologically clean red grape "Ojaleshi", bred by clonal selection of the Vitis labrusca (Fox Grape) family, was selected for the experiment. We harvested it on September 22, 2022, in the Baghdati microzone (Georgia), when its sugar content was 21.5%, and the titratable acid content was 6.57 g/l. After determining and selecting the quality indicators of the grape raw material, we passed it through a Baby INOX crushing-stemming machine, pumped the resulting destemmed must into a weed and jacketed reservoir and heated it up to 54-57 ^{0}C under constant stirring conditions, and pressed it hot in a hydraulic press of the Atollo company. We supplied the sweet grape juice for juice production, and the wet and sweet grape skins and pips with 41-43% moisture content were delivered to a Quincy Lab 20GC-type convection oven at a temperature not exceeding 40-43 ^{0}C for convection drying to 5-7% moisture content. We separated the dried seeds and skins using N4, N3 and N2 sieves.

The seeds and skins with 5-7% moisture content were crushed in a laboratory micro-mill of the MM-10 type to an average fraction of 0.1-0.2 mm. For superfluid extraction, we used the Water Corporation's supercritical superfluid extractor SFE - 100-2-C10, which was used to obtain extracts and fat fractions rich in phenolic compounds from the seeds and skins.

The efficiency of the superfluid extraction process of seeds and skins, that is, the optimal parameters of the extraction process, were determined experimentally according to the quantitative content of dry matter, fat fraction and phenolic compounds in the extracts.

We experimentally studied the uvological characteristics of selected grapes, phenolic compounds and antioxidant activity of superfluid extracts of the skins and seeds, as well as carboxylic acids of the fatty fraction of the seeds.

The following modern physicochemical methods of research were used in the experimental process: gravimetric, extractive, spectral and chromatographic (Gvinianidze 2024, Manach et al. 2004, Prostoserdov 1963, COMPENDIUM 2020, Volobueva 2008, Vernon et al. 1999, THE STATE PHARMACOPEIA 1987).

The uvological characteristics of raw grapes were determined using the method of Professor Prostoserdov; Determination of water and dry substances in the samples was carried out by standard thermogravimetric method (GOST 28561-90); Determination of the total amount of phenolic compounds was

carried out with Folin-Ciocalteu reagent by spectrophotometric method; Quantification of total flavonoids was carried out with AlCl3 reagent by spectral method; Quantification of catechins was carried out by spectral method; Quantification of leucoanthocyanins was carried out by spectral method; The anthocyanin content in the extracts was determined using the OIV-MA.AS315-11 method; Antioxidant activity was determined by DPPH method, which is a DPPH free radical colorimetry with 50%-radical inhibition. DPPH is a rapid, simple and accurate test method for determining antioxidant activity.

The study of the cis-/trans-composition of carboxylic acids in superfluid extracts of red grape seeds of the Vitis labrusca (Fox Grape) family was conducted using a gas chromatograph (TRACE™ 1310 Gas Chromatograph - Thermo Scientific). Chromatography was carried out on a chromatographic capillary column - SGE BPX5 Capillary GC Column with a length of 30 mm, a diameter of 0.25 mm, and a particle size of 0.25 μm of the stationary phase. The stationary phase was represented by 5%-phenyl Polysilphenylene-siloxane.

The mobile phase during chromatography was helium, with a flow rate of 0.700 mL/min. The sample was injected using a 10 μL microsyringe from SGE Analytical Science. The injector temperature was set at 250°C, while the sample was split into a helium stream at a ratio of 1/100.

Chromatography was carried out in three temperature gradients. In particular, we started the chromatography at 140 ^{0}C and continued for 4 minutes. At the second stage, we increased the temperature to 220 ^{0}C at a rate of 20 ^{0}C/min and the chromatography continued for 16 minutes. At the third stage, we increased the temperature to 300 ^{0}C at a rate of 7 ^{0}C/min and held at this temperature for 7 minutes. The total chromatography time was 42.43 minutes.

The test sample was filtered from mechanical impurities and esterified. For this, 1 ml of the filtered sample was taken in a centrifuge tube, and 0.5 ml of 2 normal KOH 99.8% methanol solution was added (ethanol can be used). Then, 10 ml of hexane was added (total volume 11.5 ml). The mixture was stirred up until completely dissolved (at least 30 seconds) and centrifuged for 10 minutes at 1000 rpm. 1 μl was taken from the upper fraction of the sample and fed to the chromatograph. The quantitative content of carboxylic acids was determined by the peak ratio as a percentage with an accuracy of 0.01%.

The identification of the components obtained through chromatography was performed by comparing them with data from a sample of known composition and the specific composition of carboxylic acids in the seed oil was determined.

Results and Discussion. It is known that the content of biologically active substances in individual parts of a bunch of grapes is different, therefore the current task is to determine the uvological characteristics of a bunch of grapes, that is, the mechanical ratio of individual parts of a bunch of grapes and the content of phenolic substances in the grape skin and seeds (mg/100 g on dry matter basis), which we performed using the method of Professor N. Prostoserdov. The study results are presented in Table 1 (Gvinianidze 2024).

Table 1. Uvological characteristics of the grape Ojaleshi

Indicators of „Ojaleshi" grape bunch		**Harvest dates**	
		02.IX.2022	**22.IX.2022**
Parts of the grape bunch, %	Juice and pulp	78,98	79,29
	Skeleton of grapes	4,41	4,36
	Grape skin	12,16	11,89
	seed	4,45	4,46
Number of seeds		2	2
The sum of solid parts of grape %		20,96	20,71
Structural indicator of grape		3,77	3.83
Phenolic compounds, mg/100 g.	Grape skin	1862,4	1858,9
	Grape seed	2196,4	2194,5

As can be seen from Table 1, the uvological study revealed that when the grape raw material has a higher total amount of solids and a lower structural index, its skin and seeds contain relatively more phenolic compounds.

Supercritical fluid extraction using carbon dioxide is one of the best methods for extracting biologically active compounds of a non-polar nature from plant organisms, since carbon dioxide has a low critical temperature (31.1 ^{0}C), and is also safe and non-toxic. Above a pressure of 7.39 kPa (kilo pascal) and a temperature of 31.1 °C, carbon dioxide is in the so-called supercritical state, that is, it is a liquid carbonic acid gas. This physical substance or fluid makes it the best non-polar solvent for non-polar compounds (including the fat fraction that interests us). Thus, the non-polar fat fraction was extracted from grape seeds using the method of supercritical fluid extraction.

Crushing grape seeds and skins to 0.1-0.2 mm helps to disrupt the cellular structure and maximize the extraction of biologically active compounds into the extractant. Studies have revealed that the best option is to separate the fat fraction from grape seeds before hydrophilic extraction. For this reason, 50 g of crushed seeds were placed in a Water Corporation's supercritical fluid extractor SFE - 100-2-C10. Based on the yield of the fat fraction, we determined the optimal parameters of fluid extraction: pressure 183.6 atmospheres (180 bar), temperature 41-42 ^{0}C, and carbon dioxide supply rate 1.5 kg/h. The extraction duration was determined to be 2.5 hours.

The yield of the fatty fraction from the seed was 21.7% and the refractive index was 1.4777. The content of carboxylic acids in the fat was determined by the peak area of individual compounds, with an accuracy of 0.01%. Authentic compounds and literature data were used for identification. Table 2 presents the percentage content of carboxylic acids.

Table 2. Specific composition of carboxylic acids in grape seed oil

Peak №	Component Name	End Time (min)	Area, (%)
1	Butyric acid methyl ester (C4:0)	3.375	0.009
2	Lauric acid methyl ester (C12:0)	10.393	0.012
3	Myristic acid methyl ester (C14:0)	12.118	0.069
4	cis-10-Pentadecenoic acid methyl ester (C15:1)	13.025	0.011
5	Pentadecanoic acid methyl ester (15:0)	13.195	0.014
6	Palmitoleic acid methyl ester (C16:1)	14.292	0.142
7	Palmitic acid methyl ester (C16:0)	14.650	8.306
8	Linoleic acid methyl ester (C18:2n6c)	18.007	66.902
9	Oleic acid methyl ester (C18:1n9c)	18.240	19.656
10	Elaidic acid methyl ester (C18:1n9t)	18.205	0.779
11	Stearic acid methyl ester (C18:0)	18.692	3.442
12	cis-11,14-Eicosadienoic acid methyl ester (C20:2)	19.063	0.013

Chromatographic studies showed that the oil obtained from the seed of the Ojaleshi hybrid grape variety contains methyl esters of five dominant carboxylic acids: - Palmitic acid methyl ester (C16:0) 8.306 %, Linoleic acid methyl ester (C18:2n6c) 66.902 %, Oleic acid methyl ester (C18:1n9c) 19.656 %, Elaidic acid methyl ester (C18:1n9t) 0.779 %, Stearic acid methyl ester (C18:0) 3.442 %.

It has been established that grape seeds and skins, in addition to non-polar phenolic compounds, contain phenolic compounds of a polar nature, which can be extracted with polar extractants such as water, alcohol, and other substances. In addition, many years of research have revealed that some phenolic compounds dissolve better in water and some in alcohol. Therefore, at the second stage, we extracted biologically active compounds of phenolic nature by subcritical extraction, that is, we used a 54-57% mixture of ethanol and water as a co-solvent in combination with carbon dioxide. After separation of the fatty fraction, we performed subcritical extraction of bioactive compounds from the remaining seed cakes and crushed grape skin and experimentally determined the optimal parameters for maximum extraction of phenolic compounds: pressure 80 bar, carbon dioxide flow rate 6 kg/h, and ethanol (57%) with a mass fraction of 20% relative to the mass of carbon dioxide. Bioactive compounds of phenolic nature were determined in the subcritical extract of seeds and skins. The results are presented in Table 3.

Table 3. Bioactive compounds in hydrophilic extracts

Biologically active compounds, mg/100 g dry weight	Hydrophilic extracts	
	Grape skin	Grape seed
Phenolic compounds	3496,7	3987,5
Flavan-3-oles	1445,4	1856,8
Leucoanthocyanins	876,3	1058,6

Studies have shown that hybrid grape varieties contain relatively higher amounts of anthocyanins than industrial varieties (Ageeva 2021). The anthocyanin content in the subcritical-hydrophilic extract of Ojaleshi grape variety skin was 2480.8 mg/100 g on a dry matter basis, in which, as expected, di-glycoside forms predominate. (Table 4).

Table 4. Anthocyanin percentage in grape skin extract

N	Name of anthocyanins	Content, %	method
1	Monoglycosidic forms of anthocyanins	9,76	OIV-MA. AS315-11
	including malvidin 3-O-monoglucoside	7.55	
2	Diglycoside forms of anthocyanins	84,96	
	Including malvidin 3-O-diglucoside	43,18	

The antioxidant activity of Ojaleshi variety seed and skin extracts was determined by the DPPH method, which is a colorimetry of DPPH free radicals with 50% radical inhibition. The results are presented in Table 5.

Table 5. Antioxidant activity of hydrophilic extracts

Extract type	Antioxidant activity	
	In, %	F-
Hydrophilic skin extract	51,16	100
Hydrophilic extract of the seed	53,10	200

Conclusion. It has been studied that hybrid red grape raw materials are less used in wine production; therefore, it is an ecologically clean raw material to produce grape juices, and its skins and seeds are the best eco-material for producing bioflavonoid supercritical and subcritical strong antioxidant extracts.

The fat yield obtained from grape seeds by supercritical fluid extraction is 21.7%, in which linoleic acid methyl ester (C18:2n6c) prevails at 66.902%, and di-glucoside forms prevail in the anthocyanins of subcritical skin extracts at 84.96%.

References

Ageeva, N.M., Markosov, V.A., Ilyina, I.A., Dergunov, A.V. 2021. "Phenolic compounds of red grape varieties growing in the Krasnodar Territory." *Chemistry of plant raw materials*. No.2, 2021:201–208. DOI: 10.14258/jcprm.2021027427.

Carla, Da Porto, Andrea, Natolino. 2017. "Supercritical fluid extraction of polyphenols from grape seed (Vitis vinifera): Study on process variables and kinetics." *The Journal of Supercritical Fluids*. Vol. 130, 2017:239-245. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.02.013.

COMPENDIUM OF INTERNATIONAL METHODS OF WINE AND MUST ANALYSIS. EDITION 2021 VOL.1. – Paris (France), 2020.

Chernousova, I.V., Mosolkova, V.E., Zaitsev, G.P., Grishin, Yu.V., Zhilyakova, T.A., Ogai, Yu.A. 2022. "Grape bunch polyphenols, qualitative and quantitative composition, technological reserve." *Chemistry of plant raw materials*. No.3 2022: 291–300. DOI: 10.14258/jcprm.2022039811.

Górnaś, P., Rudzińska, M., Grygier, A., Lācis G. 2019. "Diversity of oil yield, fatty acids, tocopherols, tocotrienols, and sterols in the seeds of 19

interspecific grapes crosses." *J Sci Food Agric*. 30; 99(5): 2078-2087. DOI: 10.1002/jsfa.9400. Epub 2018 Nov 10. PMID: 30298520.

Gvinianidze, T.N. 2024. "THE VITIS LABRUSCA (FOX GRAPE) FAMILY'S REDGRAPE SEED EXTRACTS AND LIQUID CONCENTRATES." *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, no.3, 2024: 138–143. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240314482.

Gvinianidze, T.N. 2023. *Wine-technology and technochemical control. Monograph*. Kutaisi. (in. Georg.).

Huang, S., Yang, N., Liu, Y., Gao, J., Huang, T., Hu, L., Zhao, J., Li, Y., Li, C., Zhang, X. 2012. "Grape seed proanthocyanidins inhibit colon cancer-induced angiogenesis through suppressing the expression of VEGF and Ang1." *Int J Mol Med*. 30(6):1410-6. DOI: 10.3892/ijmm.2012.1147. Epub 2012 Oct 1. PMID: 23026853.

Katiyar, SK. 2008. "Grape seed proanthocyanidines and skin cancer prevention: inhibition of oxidative stress and protection of immune system." *Mol Nutr Food Res.* 52 Suppl 1(Suppl1):S71-6. DOI: 10.1002/mnfr.200700198. PMID: 18384090; PMCID: PMC2562900.

Keser, S., Celik, S., Turkoglu, S. 2013. "Total phenolic contents and free-radical scavenging activities of grape (Vitis vinifera L.) and grape products." *Int J Food Sci Nutr.* 64(2):210-6. DOI: 10.3109/09637486.2012.728199.

Leifert, W.R., Abeywardena, M.Y. 2008. "Cardioprotective actions of grape polyphenols." *Nutr Res.* 28(11), 2008:729-37.
DOI: 10.1016/ j.nutres.2008.08.007. PMID: 19083481.

Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Remesy, C. and Jimenez, L. 2004. "Polyphenols: food sources and bioavailability." *American Journal of Clinical Nutrition*, vol. 79, pp. 727-747. DOI: 10.1093/ajcn/79.5.727.

Markosov, V.A., Ageyeva, N.M. 2008. *Biokhimiya, tekhnologiya i mediko-biologicheskiye osobennosti krasnykh vin [Bio-chemistry, technology and biomedical features of red wines].* Krasnodar. (in Russ.).

MorandiVuolo, M., SilvaLima, V., Maróstica, M.R. (2019). "Phenolic compounds: structure, classi_cation, and antioxidant power." *Bioactive Compounds, Health Bene_ts and Potential Applications*, 33–50. DOI:10.1016/B978-0-12-814774-0.00002-5.

Palash, Panja, 2018. "Green extraction methods of food polyphenols from vegetable materials." *Current Opinion in Food Science*. vol.23, 2018: 173-182. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cofs.2017.11.012.

Preuss, H.G., Bagchi, D., Bagchi, M. 2002. "Protective effects of a novel niacin-bound chromium complex and a grape seed proanthocyanidin extract on advancing age and various aspects of syndrome X." *Ann N Y Acad Sci.* 957:250-259. DOI: 10.1111/j.1749-6632.2002.tb02921.x.

Prostoserdov, N.N. 1963. *Izucheniye vinograda dlya opredeleniya yego ispol'zovaniya (Uvologiya). [The study of grapes to determine its use (Uvology)].* Moscow. (in Russ.).

Rajha, H.N., El Darra, N., Vorobiev, E., Louka, N., Maroun, R.G. 2013. "An environment friendly, lowcost extraction process of phenolic compounds from grape byproducts. Optimization by multi-response surface methodology." *Food and Nutrition Sciences*. 4, 2013:650–659. DOI: 10.4236/fns.2013.46084.

Kopaliani, Roland., Temur, Gvinianidze., Rezo, Jabnidze. 2019. "The bio-flavanoid concentrate of Vitis vinifera L. 'Red Aladasturi'." *Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis Studia Naturae*, 4: 2019:91–102. DOI: 10.24917/25438832.4.

Sochorova, L., Prusova, B., Cebova, M., Jurikova, T., Mlcek, J., Adamkova, A., Nedomova, S., Baron, M., Sochor, J. 2020. "Health Effects of Grape Seed and Skin Extracts and Their Influence on Biochemical Markers." *Molecules.* 14; 25(22), 2020:5311. DOI: 10.3390/molecules25225311. PMID: 33202575; PMCID: PMC7696942.

THE STATE PHARMACOPEIA OF THE USSR ELEVENTH EDITIONISSUE 1 GENERAL ANALYSIS METHODS. 1987. Issue 1. (in Russian).

Vernon, L., Singleton, Rudolf., Orthofer, Rosa., Lamuela-Raventós, M. 1999. *Methods in Enzymology*. vol. 299, 1999: 152-178.

Vinson, J.A., Momdaranao, M.A., Shuta, D.L., Baqohi, M., Baqohi, D. 2002. "Beneficial effects of a novel 1H 636 grape seed proanthocyanidin extract and a niacin-bound ehromium in a hamster aterosclerosis model." *Molecular and Celluar Biochemistry*. Vol. 240, 2002: 99–103. DOI: 10.1023/a:1020611925819. PMID: 12487376.

Volobueva, V. F., Shatilova, T. I. 2008. *Practical training in biochemistry of vegetable, fruit, berry, essential oil-bearing and medicinal crops: [textbook*

for universities in the areas of "Agrochemistry and agrosoil science" and "Agronomy"]. RGAU-MTSA.

Yassa, N., Beni, H.R., Hadjiakhoondi, A. 2008. "Free radical scavenging and lipid peroxidation activity of the Shahani black grape." *Pak J Biol Sci.*1; 11(21):2513-6. DOI: 10.3923/pjbs.2008.2513.2516. PMID: 19205274.

Zhou, K., Raffoul, J.J. 2012. "Potential anticancer properties of grape antioxidants." *J Oncol.* 2012:803294. DOI: 10.1155/2012/803294. Epub 2012 Aug 7. PMID: 22919383; PMCID: PMC3420094.

სურსათმცოდნეობა

VITIS LABRUSCA (FOX GRAPE) ოჯახის წითელი ყურძნის წიპწისა და კანის ზეკრიტიკული და სუბკრიტიკული ექსტრაქტები

თემურ ღვინიანიძე
Temuri.gviiaidze@atsu.edu.ge
აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
ქუთაისი, საქართველო
თორნიკე ღვინიანიძე
Tornike.gvinianidze@atsu.edu.ge
აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
ქუთაისი, საქართველო
ალეკო კალანდია
aleko.kalandia@gmail.com
ბათუმის შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
ბათუმი, საქართველო
DOI:https://doi.org./10.52340/atsu.2025.2.26.01

ნაშრომში გამოკვლეულია ოჯალეშის ჰიბრიდული წითელი ყურძნის წიპწისა და კანის ზეკრიტიკული და სუბკრიტიკული ფლუიდური ექსტრაქციის ოპტიმალური პარამეტრები. წიპწიდან მიღებულია ზეკრიტიკული ფლუიდური ექსტრაქციით ცხიმოვანი ფრაქცია და მასში დადგენილია კარბონმჟავების პროცენტული თანაფარდობა. დადგენილია დაქუცმაცებული წიპწიდან ცხიმოვანი ფრაქციის გამოყოფის შედეგად დარჩენილი შროტიდან და ყურძნის კანიდან სუბკრიტიკული ექსტრაქციის ოპტიმალური პარამეტრები. გამოკვლეულია ჰიდროფილური ექსტრაქტების ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები და ანტიოქსიდანტური აქტივობა. შესწავლილია ოჯალეშის ყურძნის კანის ჰიდროფილურ ექსტრაქტში ანტოციანების რაოდენობრივი შედგენილობა და მასში მონოგლიკოზიდური და დიგლიკოზიდური ფორმების პროცენტული შემცველობა. ექსტრაქ-

ციის პროცესის ეფექტურობას ვაფასებდით ცხიმოვანი ფრაქციის გამოსავლიანობით, ცხიმოვანი მჟავების შედგენლობით, ფენოლური ნაერთების შემცველობით და ანტიოქსიდანტური აქტივობით.

საკვანძო სიტყვები: *ბიოფლავონოიდები, ზეკრიტიკული და სუბკრიტიკული ექსტრაქტები, ცხიმოვანი მჟავები, ქრომატოგრაფიული მეთოდი*

შესავალი. თანამედროვე ეტაპზე მედიცინა აქტიურად იყენებს სინთეზური გზით მიღებულ სამკურნალო საშუალებებს, მაშინ, როცა ინტენსიურად იზრდება მოთხოვნები პოლიფენოლური ბუნების, ანტიოქსიდანტურ მცენარეულ ექსტრაქტებსა და კონცენტრატებზე.

ხანგრძლივი სამეცნიერო კვლევებით დადგენილია, რომ ბიოფლავანოიდური მცენარეული ექსტრაქტებისა და კონცენტრატების წარმოებისათვის საუკეთესო ნედლეულს წითელი ყურძნის მეორადი რესურსები (წიპწა, კანი და კლერტი) წარმოადგენს.

თანამედროვე ეტაპზე მეტად აქტუალურია ვაზის ეკოლოგიურად სუფთა წითელი ჯიშების ყურძნის მყარი ნაწილებიდან (კანი და წიპწა) ფენოლური ნაერთების ეფექტური ექსტრაქციის მეთოდოლოგიის, აღნიშნული ექსტრაქტების ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთებისა და ანტიოქსიდანტური პოტენციალის კვლევა.

ექსპერიმენტული ნაწილი. ექსპერიმენტისათვის შერჩეული იქნა Vitis labrusca (Fox Grape)-ს ოჯახის კლონური სელექციით გამოყვანილი ეკოლოგიურად სუფთა წითელი ყურძნის „ოჯალეშის“-ის ნედლეული, რომლის მოსავალი ავიღეთ 2022 წლის 22 სექტემბერს, ბაღდათის მიკროზონაში (საქართველო), როდესაც მასში შაქრების შემცველობა 21,5%, ხოლო ტიტრული მჟავების შემცველობა კი 6,57 გ/ლ იყო. ყურძნის ნედლეული ხარისხობრი მაჩვენებლების დადგენისა და გადარჩევის შემდეგ გავატარეთ Baby INOX-ის ფირმის საჭყლეტ-კლერტგამცლელ მანქანაში, მიღებული კლერტგაცლილი დურდო გადავტუმბეთ სარეველიან და პერანგიან რეზერვუარში და მუდმივი მორევის პირობებში გავაცხელეთ 54-57 0C-მდე და ცხელ მდგომარეობაში გამოვწნეხეთ Atollo-ს ფირმის ჰიდრავლიკურ წნეხში. ყურძნის ტკბილი მივაწოდეთ წვენების წარმოებისათვის ხოლო 41-43% ტენიანობის სველი და ტკბილი ჭაჭა მივაწოდეთ Quincy Lab 20GC -ტიპის კონვექციულ ღუმელს არაუმეტეს 40-43 C-ტემპერატურაზე კონვექციული შრობისათვის 5-7 % ტენიანობამდე. გამშრალი წიპწისა და კანის განცალკევება მოვახდინეთ N4, N3 და N2 საცრებით.

5-7% ტენიანობის წიპწა და კანი დავაქუცმაცეთ MM-10 ტიპის ლაბორატორიულ მიკრო-წისქვილში საშუალოდ 0,1-0,2 მმ. ფრაქციამდე. სუპერფლუიდური ექსტრაქციისათვის გამოვიყენეთ Water Corporation-ის ზეკრიტიკული სუპერ ფლუიდური ექსტრაქტორი SFE - 100-2-C10, რომელზეც განხორციელდა წიპწიდან და კანიდან ფენოლური ნაერთებით მდიდარი ექსტრაქტებიისა და ცხიმოვანი ფრაქციების მიღება.

წიპწისა და კანის სუპერფლუიდური ექსტრაქციის პროცესის ეფექტურობა ანუ ექსტრაქციის პროცესის ოპტიმალური პარამეტრები დავადგინეთ ექსპერირიმენტალურად ექსტრაქტებში მშრალი ნივთიერებების, ცხიმოვანი ფრაქციისა და ფენოლური ნაერთების რაოდენობრივი შემცველობის მიხედვით.

ექსპერიმენტალურად ვიკვლევდით შერჩეული ყურძნის უვოლოგიურ მახასიათებლებს, კანისა და წიპწის სუპერფლუიდური ექსტრაქტების ფენოლურ ნაერთებსა და ანტიოქსიდანტურ აქტივობას. ასევე წიპწის ცხიმოვანი ფრაქციის კარბონმჟავებს.

ექსპერიმენტის პროცესში გამოყენებული იქნა კვლევის თანამედროვე ფიზიკო-ქიმიური შემდეგი მეთოდები: გრავიმეტრიული, ექსტრაქტული, სპექტრალური და ქრომატოგრაფიული.

შედეგების განხილვა. ცნობილია, რომ ყურძნის მტევნის ცალკეულ ნაწილებში ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების შემცველობა სხვადასხვაა და შესაბამისად აქტუალურია ყურძნის მტევნის უვოლოგიური მახასიათებლების ანუ ყურძნის მტევნის ცალკეული ნაწილების მექანიკური თანაფარდობისა და ფენოლური ნივთიერებების შემცველობის დადგენა ყურძნის კანსა და წიპწაში (მგ/100 გ. მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით), რომელიც მოვახდინეთ პროფესორ ნ. პროსტოსერდოვის მეთოდით.

ზეკრიტიკულ სუპერფლუიდური ექსტრაქცია ნახშირორჟანგის გამოყენებით ერთერთი საუკეთესო მეთოდია მცენარეული ორგანიზმებიდან არაპორალური ბუნების ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების ექსტრაქციისათვის, რადგანაც ნახშირორჟანგს გააჩნია დაბალი კრიტიკული ტემპერატურა (31,1 0C), ამასთან ერთად უსაფრთხოა და არატოქსიკურია. 7,39 კპა (კილო პასაკალი) წნევისა და 31,1 °C ტემპერატურის ზემოთ ნახშირორჟანგი იმყოფება ე.წ. ზეკრიტიკულ მდგომარეობაში ანუ წარმოადგენს თხევად ნახშირმჟავა აირს. ეს ფიზიკური სუბსტანცია ანუ ფლუიდი ხდის მას არაპოლარული ნაერთების (მათ შორის ჩვენთვის საინტერესო ცხიმო-

ვანი ფრაქციის) საუკეთესო არაპოლარულ გამხსნელს. შესაბამისად ყურძნის წიპწიდან არაპორალური ცხიმოვანი ფრაქციის ექსტრაქცია მოვახდინეთ ზეკრიტიკული ფლუიდური ექსტრაქციით.

ყურძნის წიპწისა და კანის 0,1-0,2 მმ-დე დაქუცმაცება, ხელს უწყობს უჯრედული სტრუქტურის რღვევას და ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მაქსიმალურ ექსტრაქციას ექსტრაგენტში. კვლევებმა გვაჩვენა, რომ ყურძნის წიპწიდან ჰიდროფილური ექსტრაქციის წინ უმჯობესია ცხიმოვანი ფრაქციის გამოყოფა. რისთვისავ დაქუცმაცებული წიპწის 50 გ. მოვათავსეთ Water Corporation-ის ზეკრიტიკული სუპერ ფლუიდურ ექსტრაქტორში SFE - 100-2-C10. ცხიმოვანი ფრაქციის გამოსავლიანობით დავადგინეთ ფლუიდური ექსტრაქციის ოპტიმალური პარამეტრები: წნევა 183,6 ატმოსფერო (180 ბარი), ტემპეატურა 41-42 0C, ხოლო ნახშირორჟანგის მიწოდების სიჩქარე 1,5კგ/სთ,. ექსტრაქციის ხანგრძლივობა განისაზღვრა 2,5 სთ.

ქრომატოგრაფიულმა კვლევამ აჩვენა რომ ოჯალეშის ჰიბრიდული ყურძნის წიპწიდან მიღებული ზეთი შეიცავს ხუთი დომინანტი კარბონმჟავას მეთილის ესთერს: - Palmitic acid methyl ester (C16:0) 8.306%, Linoleic acid methyl ester (C18:2n6c) 66.902%, Oleic acid methyl ester (C18:1n9c) 19.656 %, Elaidic acid methyl ester (C18:1n9t) 0.779%, Stearic acid methyl ester (C18:0) 3.442 %.

კვლევებით დადასტურებულია, რომ ყურძნის ჰიბრიდული ჯიშები შეიცავენ ანტოციანებს შედარებით მეტი რაოდენობით ვიდრე სამრეწველო ჯიშები [30]. ანტოციანების შემცველობა ოჯალეშის ყურძნის კანის სუბკრიტიკულ-ჰიდროფილურ ექსტრაქტში შეადგენდა 2480,8 მგ/100 გ მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით, რომელშიც, როგორც მოსალოდნელი იყო ჭარბობს დიგლიკოზიდური ფორმები.

ოჯალეშის წიპწისა და კანის ექსტრაქტების ანტიოქსიდანტური აქტივობა განვსაზღვრეთ DPPH მეთოდით, რომელიც არის DPPH თავისუფალი რადიკალების კოლორიმეტრია 50%-რადიკალების ინჰიბირებით.

დასკვნა. გამოკვლეულია, რომ ჰიბრიდული წითელი ყურძნის ნედლეული ნაკლებად გამოიყენება ღვინის წარმოებაში, შესაბამისად იგი წარმოადგენს ყურძნის წვენების წარმოებისათვის ეკოლოგიურად სუფთა ნედლეულს, ხოლო მისი კანი და წიპწა საუკეთესო ეკო-მასალას წარმოადგენს ბიოფლავანოიდური ზეკრიტიკული და სუბკრიტიკული ძლიერი ანტიოქსიდანტური ექსტრაქტების წარმოებისათვის.

ყურძნის წიპწიდან ზეკრიტიკული ფლუიდური ექსტრაქციით მიღებულ ცხიმის გამოსავლიანობაა 21,7 % და მასში ჭარბობს Linoleic acid methyl ester (C18:2n6c) 66.902 %. ხოლო კანის სუბკრიტიკულ ექსტრაქტების ანტოციანებში ჭარბობს დიგლუკოზიდური ფორმები 84,96%.