

葡萄及葡萄酒生产过程中副产物的综合利用研究进展

高学峰¹, 杨继红^{1,2,3}, 王 华^{1,2,3,*}

(1.西北农林科技大学葡萄酒学院, 陕西 杨凌 712100; 2.陕西省葡萄与葡萄酒工程技术研究中心, 陕西 杨凌 712100;
3.西北农林科技大学合阳葡萄试验示范站, 陕西 渭南 715300)

摘 要: 葡萄园整形修剪以及葡萄酒酿造中伴随产生大量废弃物, 主要有枝条、皮渣和酒泥等。本文介绍近年来副产物综合利用的最新研究进展及多种功能性成分的开发和应用。开展葡萄与葡萄酒生产过程中副产物的研究, 可化废为宝, 实现资源综合利用, 获得良好的经济效益以及巨大的社会效益。

关键词: 葡萄; 葡萄酒; 副产物; 综合利用

Comprehensive Utilization of By-products from Grape and Wine Production

GAO Xuefeng¹, YANG Jihong^{1,2,3}, WANG Hua^{1,2,3,*}

(1. College of Enology, Northwest A&F University, Yangling 712100, China;
2. Shaanxi Engineering Research Center for Viti-Viniculture, Yangling 712100, China;
3. Heyang Experimental Demonstration Station, Northwest A&F University, Weinan 715300, China)

Abstract: A large amount of by-products are produced during vineyard pruning and vinification. The aim of this paper is to review the latest advances in the deep utilization of grapevine branches, grape skin residues, grape seeds and wine lees such as exploitation and application of functional ingredients from these byproducts. Huge economic and social benefits have been gained by changing the wastes into valuables.

Key words: grape; wine; by-product; comprehensive utilization

中图分类号: TS255.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2015) 07-0289-07

doi:10.7506/spkx1002-6630-201507052

葡萄是世界上产量最大, 栽培面积最广的水果之一。根据国际葡萄与葡萄酒组织 (Organisation Internationale de la Vigne et du vin, OIV) 发布的统计资料, 近20年来, 全世界葡萄栽培面积持续下滑, 而中国葡萄栽培面积持续增长, 2012年全球葡萄园总面积为750万hm², 中国葡萄园面积为57万hm²。葡萄酒是破碎或未破碎的新鲜葡萄果实或葡萄汁经完全或部分酒精发酵后获得的饮料。葡萄园整形修剪以及葡萄酒酿造中伴随产生大量废弃物, 主要有枝条、果梗、皮渣和酒泥等。从生物和化学需氧量方面考虑, 因其富含有机物严重污染环境, 而且造成资源浪费。因此, 积极开展葡萄与葡萄酒产业中副产物的研究, 化废为宝, 具有一定重要的经济和社会意义。

1 葡萄枝条的利用

栽培葡萄属于葡萄科 (Vitaceae Juss.) 葡萄属 (*Vitis* L.), 为多年生木质藤本或攀援灌木, 生长过程中需要对枝条进行整形修剪, 以维持一定的产量和质量。但修剪下的枝条, 除极少部分留作扦插外, 大部分枝条被废弃或焚烧, 产生大量有毒物质和温室气体, 造成环境污染, 破坏生态平衡。葡萄茎中富含木质素、纤维素和半纤维素, 经处理后可以成为良好的可再生有机能源。

1.1 堆肥化处理

随着近年世界性的农业可持续发展, 堆肥化处理植物源性有机物料的技术及其堆肥应用研究得到广泛重视。葡萄枝条堆肥化处理, 可以利用自然界中丰富的微

收稿日期: 2014-04-13

基金项目: 陕西省果业发展专项资金项目 (K332021303);

西北农林科技大学2013年试验示范站 (基地) 科技创新与成果转化项目 (XNY2013-64)

作者简介: 高学峰 (1991—), 女, 硕士, 研究方向为发酵副产物。E-mail: 785658480@qq.com

*通信作者: 王华 (1959—), 女, 教授, 博士, 研究方向为葡萄与葡萄酒。E-mail: wanghua@nwsuaf.edu.cn

生物菌群, 有效地对葡萄枝条进行生物降解, 并将其转化成营养丰富的有机质肥料或土壤调理剂, 还可以杀灭葡萄枝条上的病菌, 清除病菌的传播和污染^[1]。葡萄冬剪枝条是一种良好的堆肥化基质, 无论在不同初始碳氮比 (carbon/nitrogen, 简称C/N) 条件下堆制, 还是与不同比例羊粪联合堆制, 都能成功地完成堆肥化过程。由于葡萄枝条存在C/N较高及固体颗粒大等问题, 造成葡萄枝条不能直接用于堆肥化处理。将葡萄枝条切碎成直径20 mm, 添加颗粒较细、含N量较高的无机物或有机物, 如尿素、鸡粪等, 可有效解决上述问题, 实现枝条的高效堆肥^[2]。王引权等^[3]研究证明添加无机N素比不加无机N素能更快地获得成熟稳定和富含作物所需营养的优质生态有机肥或土壤改良剂。刘小刚^[4]从腐烂的葡萄枝条上分离筛选出高效枝条木质素降解菌, 提高了葡萄枝条木质素的降解效率, 为枝条堆肥、牲畜饲料的加工等多项葡萄枝条综合利用方面提供了依据。研究表明调节C/N、翻堆次数、添加复合菌剂可以加速木质素、纤维素等有机碳物质的降解, 有利于堆肥后期形成腐殖质类物质, 提高腐熟程度, 其中复合菌剂的添加量是影响总有机碳降解和腐殖质产生最重要的因素^[5]。

1.2 作沼气能源

沼气资源作为一项极具应用前景的新能源, 其开发利用对于解决我国农村能源供应紧张的问题具有重要意义。葡萄栽培产生的废弃枝叶和葡萄酒生产中产生的皮渣、污水等废弃资源均可投入沼气池中, 作为发酵原料。在葡萄园中建沼气池, 这些资源发酵制取沼气后, 能够提供葡萄园日常用电。沼渣和沼液可当作肥料还于田中: 沼渣作基肥、沼液追肥, 并用沼液作叶面喷肥和病虫害防治, 为葡萄生长提供营养, 同时提高了葡萄根系对养分的吸收能力, 减轻了叶面病虫害的发生, 促进了葡萄产量的增加和品质的提升^[6]。范荣霞^[7]研究表明, 施用沼渣、沼液肥对促进葡萄生长发育、增加产量、提高品质效果显著, 可减少因长期使用化肥而造成的土壤板结现象。邵志鹏^[8]认为主要原因在于沼液中含有各类氨基酸、赤霉素、糖类和核酸等生理活性物质, 它们对葡萄生长发育有调控作用。另外, 把沼气池和青料贮存池结合, 利用青料贮存池内较高的温度, 能够保证寒冷地区冬季顺利产生沼气, 提高沼气池的产气效率^[9]。

1.3 功能性物质提取

1.3.1 提取多酚物质

葡萄枝条中多酚物质种类较多, 其中含量最高的是单宁, 不同品种间各物质含量具有显著性差异。研究表明提取物中的总酚、总黄酮和单宁的含量均与其对自由基的清除能力呈正相关性, 说明葡萄枝条具有潜在的开发价值^[10]。中国野生刺葡萄枝条具有较高的酚类物质含量和抗氧化性能, 其中总还原力与总酚、总黄酮、

原花色素含量有较高的相关性 ($R^2 > 0.9$), 是具有良好的开发前景的天然抗氧化剂及生物药品基料^[11]。孙玉霞等^[12]以冬季修剪的一年生葡萄枝条为试材, 采用溶剂提取法提取温度70 ℃、料液比1:16.5 (m/V)、乙醇水溶液体积分数50%, 在此条件下提取液中多酚实际含量可达14.126 mg/g。高园等^[13]则利用超声波辅助技术从葡萄枝条中提取多酚类物质, 并确定最佳工艺为体积分数60%乙醇溶液为提取液, 料液比为1:12 (m/V), 超声波提取时间为30 min, 于20 ℃条件下浸提2次, 此条件下多酚类物质的提取率为97.38%。在葡萄枝条粗提物的研究的基础上, 对其进行分离纯化并对其他具有生物活性的物质进行研究, 可以进一步提高葡萄枝条的应用价值。张静等^[14]对4种大孔吸附树脂进行筛选, 通过静态和动态实验对从葡萄枝条中提取的葡萄多酚类物质进行分离纯化研究, 确定ML-1树脂为最理想的大孔吸附树脂, 从而为多酚类物质的分离提取提供更为有效的方法。

1.3.2 其他物质提取

葡萄枝条还富含木质素、纤维素及多种矿质元素, 可用于提取膳食纤维, 或通过微生物降解进而获得多种生物制品^[15-16]。纤维素可以用于纤维的生产, 木质素可以水解得到多酚类物质进一步加工制成抗氧化物质和微生物抑制剂, 半纤维素可以用于提高可发酵性糖的含量或用于食品添加剂的生产^[17]。此外, 利用葡萄枝条生产出的活性炭粉剂, 具有很好的孔度, 可作为白葡萄酒的澄清剂, 具有重要的商品开发价值^[18]。

1.4 作饲料

富含纤维素、半纤维素木质素的秸秆等农业有机物一直是牲畜饲料的重要组成部分。利用葡萄枝条作为家畜的饲料, 可充分利用葡萄枝条的营养并拓宽家畜饲料的来源。然而作为牲畜饲料, 木质素的难降解性及其对纤维素的保护作用阻碍了牲畜对其的消化吸收, 所以需要木质素降解菌的帮助, 从而提高这些农业有机物的利用率。收集废弃葡萄枝条, 简易加工后作为饲草, 极大程度上缓解了饲草短缺的问题, 并减少了养殖成本^[19]。

1.5 食用菌栽培基质

食用菌具有很强的木质纤维素降解能力, 生长过程中产生木质纤维素降解酶, 对原料中的木质纤维素进行分解利用, 以供应其子实体的生长及呼吸作用的能耗。废弃葡萄枝条作为食用菌的栽培基质, 一方面高效实现了其生物学效益和生物转化率, 避免了葡萄园枝条修剪带来的环境污染和资源浪费, 另一方面又扩大了食用菌的原料范围, 为葡萄园带来附加的经济效益。目前已经有葡萄枝条栽培杏鲍菇、白玉菇、香菇、秀珍菇及双孢蘑菇的研究, 还有的在葡萄架下建畦, 采用葡萄枝屑与玉米芯混合栽培基质培养平菇, 同样获得了良好的产量和生物转化率^[20-23]。陈娇娇等^[24]利用不同配方的葡萄枝

生料栽培姬菇,通过对比实验,筛选出最佳配方比,姬菇菌丝生长速率快,菌丝洁白、强壮,菇形良好,肉质厚实,产量和生物转化率高,具有很好的经济价值。黄卓忠等^[25]以葡萄枝屑为主料,筛选出适合毛木耳栽培的培养基配方,为葡萄种植业废弃物资源化利用及开拓食用菌栽培原料应用范围提供科学依据。王玉民等^[26]对葡萄枝培养料栽培黑木耳杂交99菌株进行实验,筛选出以葡萄枝屑为培养料的最佳栽培料配方,为葡萄产区以葡萄枝屑培养料栽培黑木耳,提高产量、改善品质和增加收益提供了技术指导和理论依据。食用菌栽培后剩余的菌糠中增加了大量的菌丝蛋白,并且仍有部分菌丝未吸收的养分,是较好的农肥,可回归到葡萄园中,实现葡萄园资源的循环利用,还可用来加工饲料、二次栽培食用菌、作为燃料和能源材料和作为土壤改良剂和修复剂等,为果农带来另外的附加经济效益。

2 葡萄酒生产过程中皮渣的利用

在葡萄酒的酿造过程中,有20%~30%的葡萄残渣产品,包括除梗破碎产生的果梗,压榨后的皮渣,以及转罐、陈酿过程产生的酒泥沉淀等,其中各成分的含量因葡萄品种而异。葡萄皮渣中功能性成分,如天然色素、膳食纤维、有机酸、以亚油酸为主的多不饱和脂肪酸和具有抗氧化能力的多酚类化合物等的回收提取越来越受到重视,在抗癌和防治心血管疾病等方面有着卓越的效果,以葡萄皮渣为原料生产的保健品具有巨大发展潜力。

2.1 皮渣的发酵再利用

酿制产生的葡萄皮渣主要有两类,一类是白葡萄酒酿造过程中,榨汁后未经发酵的葡萄皮渣;另一类是发酵后的红葡萄酒皮渣,直接蒸馏可获得部分酒精。而未经发酵的葡萄皮渣,可采用再发酵法制取酒精。葡萄皮渣调整糖酸、pH值发酵后,蒸馏除去酒头酒尾留中间,它可以直接加入葡萄酒中增加酒度,或者密闭于橡木桶中陈酿,适当调配成优良白兰地。葡萄皮渣中加入糖浆,并补充适当的酒石酸后,可用于酿造桃红葡萄酒^[27]。

此外,葡萄皮渣中含有大量抗氧化物,如类黄酮、黄酮醇、花青素和可溶性单宁等,用葡萄皮渣酿醋不仅能够开胃健脾、解腥祛湿,而且具有很高的医疗价值,所以利用皮渣再发酵进而研发食醋、果醋以及多酚功能性饮料的研发较多^[28]。利用酒精浸提葡萄皮渣中的多酚物质,然后接种醋酸菌发酵,或者以玉米、麸皮为原料,酒精发酵后再加入葡萄皮渣进行醋酸发酵,经调配制得葡萄果醋,从而兼具营养、保健、食疗等功能^[29-30]。

2.2 提取膳食纤维

葡萄皮渣中富含膳食纤维、多酚、天然色素等植物营养成分,是优质的抗氧化膳食纤维资源。膳食纤维

(dietary fiber, DF)对人类健康有积极的作用,在预防人体胃肠道疾病和维护胃肠道健康方面功能突出。Tseng等^[31]的研究表明,葡萄皮渣可被作为抗氧化膳食纤维的原料(antioxidant dietary fiber, ADF)的有效资源,在增加奶酪和色拉中的膳食纤维和总多酚含量的同时,还可以延缓其在冷藏过程中的脂质氧化现象,证明了葡萄皮渣可以作为功能食品的组分发挥促进身体健康和延长食品货架期的双重功效。Mildner-Szkudlarz等^[32]研究发现,皮渣可以作为膳食纤维和多酚类物质的优良资源库并应用于饼干的生产中,10%比例皮渣可以显著提高饼干中膳食纤维含量,使饼干表现出较高的抗氧化能力。

膳食纤维提取方法主要有:机械物理法、化学分离法、酶法、微生物发酵法和膜分离法五大类。基于考虑保持膳食纤维纯度和生理活性的要求,一般采用酶法和发酵法活化皮渣中的膳食纤维,使可溶性膳食纤维(soluble dietary fiber, SDF)的含量得以提高。许多研究多关注于葡萄皮渣膳食纤维提取工艺的优化,如筛选酶法最适菌株,以及对化学试剂法、酶法、微生物发酵法制取葡萄皮渣膳食纤维的工艺进行优化^[33-35]。普通粉碎后的葡萄皮渣纤维粉颗粒较大、口感粗糙,不利于在食品生产过程中加以利用。因此,陶姝颖等^[36]采用超微粉碎和挤压超微粉碎技术对葡萄皮渣纤维进行物理或化学改性,能有效增加葡萄皮渣SDF的含量,使其在满足食品加工需要的前提下提高功能特性。

2.3 提取多酚类物质

葡萄酒学中多酚可分为色素和无色多酚两大类,其中色素主要有花色素和黄酮两类,无色多酚主要分为酚酸(苯酸类和苯丙酸类)、聚合多酚(儿茶素和原花色素)及单宁(缩合单宁和水解单宁)等。葡萄含有丰富的多酚类物质,主要分布在果皮和种籽中,红葡萄果皮中多酚主要有花色素类、白藜芦醇及黄酮类,葡萄籽中主要为儿茶素、槲皮苷、原花青素、单宁等。它们具有多种生理功能和药理作用,如具有抗氧化性、能清除体内自由基、抗衰老、降血脂、降血压、预防心血管疾病、抗癌防癌、抑菌等作用,在油脂、食品、医药、日化等领域具有广阔的应用前景。

2.3.1 提取色素

葡萄色素属于天然花色苷类色素,主要存在于葡萄皮中,包括花青素、甲基花青素、牵牛花素、锦葵色素及花翠素等,安全无毒且含有一定的营养成分,可作为食品及化妆品等的着色剂。葡萄色素在酸性条件下色泽鲜艳,着色力强,安全性高,还有一些有益的生理功能。可广泛应用于饮料、糖果、糕点等食品工业,而且葡萄色素具有抗氧化和清除自由基的作用,具有一定的药用与保健价值。研究证明该色素在酸性条件下对热、光、常见金属离子、食品添加剂、碳水化合物等物质具

有良好的稳定性,具有开发应用价值^[37]。近几年研究仍关注于工艺的优化,雷静等^[38]以酿酒葡萄皮渣为原料,采用超声波提取方法,在单因素试验的基础上,通过正交试验确定了酿酒葡萄皮渣色素提取的最优条件:料液比1:10 (m/V)、pH 3.0、超声波温度60℃、超声波提取时间40 min,该提取条件下,酿酒葡萄皮渣色素提取液在波长520 nm处的吸光度为0.812。

2.3.2 提取无色酚酸

葡萄中的无色多酚如白藜芦醇、原花青素、单宁等,对保护心血管系统、清除自由基、抗氧化、抗突变、抗癌、抗辐射、促进细胞增殖等都有很好的生物学活性^[39]。

白藜芦醇(resveratrol, Res)是一种含有芪类结构的非黄酮类多酚化合物,具有显著的抗氧化、抗自由基作用,此外,研究发现白藜芦醇还具有多种生物学作用:抗肿瘤、心血管保护、植物雌激素作用、防治骨质疏松和对肝脏的保护作用等。研究表明不同葡萄品种间白藜芦醇含量差异较大,且不同组织部位白藜芦醇含量差异也较大,其含量由高到低的顺序为果梗>叶片>果皮>种籽>叶柄^[40]。常用的提取法主要为有机溶剂提取、酶法辅助提取、超声波提取法、以及超临界萃取等。近几年国内对白藜芦醇的提取工艺的优化进行了大量的研究,李婷等^[41]对影响酶法提取的酶解温度、酶解时间、浸提温度、浸提时间和浸提次数5个因素进行考察,得出最佳提取工艺条件为:葡萄皮渣与纤维素酶的质量比为1 000:1,在60℃条件下酶解90 min,酶解后加入乙酸乙酯,在30℃条件下浸提0.5 h,浸提两次。在此条件下,白藜芦醇得率为0.93 mg/g。王彪等^[42]则通过比较酿酒葡萄皮渣中的白藜芦醇乙醇回流法、纤维素酶法和超声波法3种提取工艺,超声波法提取率高于乙醇回流法和纤维素酶法。超声波法提取酿酒葡萄皮渣中白藜芦醇的最优工艺条件为:乙醇体积分数80%、料液比1:15 (m/V)、提取温度70℃、提取时间5 min,在此条件下白藜芦醇的提取率达到0.312 5%。国外学者对白藜芦醇明显的抗衰老以及延年益寿的功能进行了研究与证明,并研究了白藜芦醇的抗病毒和保护心血管等功能活性^[43-44]。

2.4 在传统农畜业中的应用

皮渣在传统农畜业中的应用主要有:青贮葡萄皮渣饲喂反刍类动物;利用微生物对葡萄皮渣进行发酵来生产酶;葡萄皮渣作为有益肥料等。葡萄酒副产物作牲畜饲料,营养价值高、安全无毒,而且成本低经济效益显著。因皮渣中含有大量粗纤维及部分难消化的种籽壳,直接饲喂受纤维素及单宁含量的限制,所以使用皮渣饲料辅料,或通过微生物发酵改善其饲用价值。皮渣中的葡萄皮、果肉和葡萄籽等物质经酵母菌发酵后,其粗蛋白含量高达30%以上,饲用价值得到改善^[45]。葡萄压榨油后的残渣是很好的精饲料,含有6%左右的脂肪,30%

左右的蛋白质及矿物质,与干草、谷物混合是一种很好的牲畜饲料,用量在5%~15%为宜^[28]。韩树民等^[46]以葡萄酿酒后副产物皮渣和籽渣为原料,采用化学腐熟促进处理、微生物好氧发酵和添加复配N、P、K等方法生产有机复混肥,结果表明与等养分和等价格化肥相比施用该有机复混肥可增产10%以上,对多种经济作物品质有明显改善作用,且改土培肥效果明显。

2.5 葡萄籽的深加工

2.5.1 提取葡萄籽油

在葡萄酒生产过程中,会产生占葡萄总量3%的葡萄籽,分离压榨后的皮渣含有1/2的葡萄籽。葡萄籽含油量为14%~17%,其主要成分为亚油酸、亚麻酸等多种不饱和脂肪酸,以及甾醇、多羟基芪类化合物如白藜芦醇等。其中亚油酸是主要的功能性成分,为人体必需脂肪酸,含量达到70%以上,此外,葡萄籽油还含有少量($\leq 1\%$)亚麻酸,同为人体必需脂肪酸,必须通过饮食摄入^[47]。葡萄籽油具有很强的抗氧化能力,研究表明比VC、VE抗氧化效果都明显,葡萄籽油系油脂提取物,对人体无毒、无副作用,即具有安全性,并在降低血脂胆固醇、软化血管等方面有特殊功效,具有保健作用,且因其高温加热无烟的特性,使其成为高级烹饪油。

葡萄籽油的提取方法主要有压榨法、溶剂法提取、微波辅助提取、超声波辅助提取、膨化浸出提取、生物酶法提取、超临界CO₂萃取法。常温压榨在挤压过程中易形成高温使不饱和脂肪酸分解,因此冷压榨是目前较常用的方法,在低于87℃的温度下对物料进行压榨,可以避免制油过程中对油脂营养成分的破坏,最大限度保存葡萄籽油及冷榨饼中生物活性功能成分。溶剂法因其简易方便而被广泛应用,但溶剂残留往往会带来安全隐患。微波、超声波辅助提取能提高葡萄籽油的提取率,减少提取时间,但设备所需成本较高,难以实现大规模工业生产。将生物酶法与超临界萃取结合使用成为近几年萃取的新趋势,在萃取前先用相关细胞壁降解酶处理,破坏细胞壁,从而提高葡萄籽的出油率。目前,许多研究关注于溶剂法、超声波辅助提取、超临界CO₂萃取法等最优工艺、参数的确定,何文兵等^[48]研究证明葡萄籽油的最佳提取工艺为选用乙醚作溶剂,提取时间120 min,提取温度45℃,料液比1:10 (m/V);在该优化条件下,提取率为12.19%。所得葡萄籽油颜色鲜亮、透明清澈,气味较纯正,其理化性质符合行业标准。武瑜等^[49]以赤霞珠葡萄籽为原料,利用超声波辅助法提取葡萄籽油,确定了最优工艺为葡萄籽粉碎粒度为40目,以60~90℃沸程石油醚为浸提溶剂时,最佳提取工艺参数为:提取温度40℃、料液比1:9 (m/V)、提取时间50 min、超声波功率360 W,在最佳工艺条件下,葡萄籽油提取率达93.21%。

2.5.2 葡萄籽提取物

葡萄籽提取物 (grape seed extract, GSE) 中含有丰富的多酚类物质、矿物质、蛋白质、氨基酸、维生素等, 具有潜在的开发价值。近几年关于副产品的研发已经不再局限在简单处理后做饲料、肥料, 以及提取葡萄籽油上, 关于GSE的理化性质的研究及深加工已经逐渐引起人们的重视, 例如葡萄籽蛋白、多肽、多糖的提取等。提取葡萄籽油后的饼粕是一种优质蛋白质资源, 含有谷氨酸、甘氨酸、丙氨酸等多种氨基酸, 人体必需的8种氨基酸俱全, 其中缬氨酸、精氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸含量都相当于大豆蛋白中的含量, 因此可以继续加工提取葡萄籽蛋白。水解葡萄籽蛋白质还可得到生物活性多肽, 这些生物多肽易于被人体消化吸收, 且存在抗氧化肽、抑菌肽和表面活性肽等, 具有较强的抗氧化、清除自由基的作用^[50]。宋春梅等^[51]采用热水浸提法对葡萄籽多糖进行提取, 确定最佳工艺条件为提取温度95℃、液料比40 g/L、提取时间3 h, 此条件下多糖含量为1.36%。

葡萄籽提取物原花青素 (grape seed extract proanthocyanidin, GSPE) 是广泛存在于植物界的天然多酚类化合物, 具有多种生物活性, 作为界最受欢迎的十大植物药之一, 已被广泛用作食品添加剂、药品、保健品和化妆品等。葡萄籽中原花青素的提取方法主要包括传统的溶剂提取法、微波萃取、酶法辅助提取、超临界CO₂萃取法。赵利敏等^[52]采用乙醇浸提法确定最佳工艺为: 料液比1:11.15、温度55.6℃、乙醇体积分数72.8%, 原花青素的提取率达4.452%。肖丽霞等^[53]以发酵后葡萄籽为原料, 通过比较微波、纤维素酶和超声波辅助提取葡萄籽中原花青素, 发现微波辅助提取优于其他两种方法, 并确定微波法提取葡萄籽中原花青素的最佳工艺为: 料液比1:25 (m/V)、乙醇体积分数80%、微波时间40 s、微波功率115 W, 原花青素的提取率为10.70%。

近几年关于GSE的理化性质研究也日益增多, 胡启秀等^[54]研究不同植物提取物降低卷烟主流烟气中自由基的效果, 结果表明葡萄籽提取物清除自由基效果较好, 可减少烟气自由基对吸烟者健康的危害。许郁敏等^[55]则研究了葡萄籽提油前后产沼气潜力, 为葡萄籽的综合利用提供了新思路。天然提取的食品保鲜剂越来越受到人们的关注, 葡萄籽提取物含有大量多酚类物质, 具有抗氧化和抗菌活性, 能够降低肉制品中脂质氧化, 抑制有害微生物的生长, 研究证明GSE还可以有效延长香菇的保鲜时间^[56-57]。刘霞等^[58-59]研究证明冷榨葡萄籽饼粕超微粉蛋白质、粗纤维和氨基酸含量均高于未榨油超微粉的对照组, 且具有显著抑制衰老小鼠体内脂质过氧化的作用, 能明显提高内源性抗氧化酶活性并且无毒副作用, 表明其具有较好的抗氧化、抗衰老作用。

3 酒泥的利用

酒泥是葡萄酒酿造过程中产生的副产物, 主要成分有微生物 (主要是酵母菌残体)、少量酒石酸盐晶体、无机物以及色素沉淀等。酒泥可用于提取多种有效成分, 用作肥料、饲料。此外, 酒泥还可以用来蒸馏白兰地, 优质陈酿的酒泥还可以用来改良酒的品质。

3.1 利用葡萄酒泥提取酒石酸

酒石酸是一种用途广泛的多羟基有机酸, 广泛应用于医药、食品、精细化工等行业。酒泥中酒石酸含量约为100~150 kg/t (即每吨酒泥可提取100~150 kg的酒石酸), 数量十分可观, 因此可以利用富含酒石酸氢钾的酒泥为原料提取酒石酸。酒泥提取酒石酸的工艺操作为: 首先浸提, 发酵蒸出酒精, 经后处理、转化、酸解。然后进行脱色、浓缩、结晶。最后将所得的纯白色结晶性粉末在低温条件下烘干, 即得符合右旋酒石酸的各项质量指标的成品^[28]。米思等^[60]对毛葡萄酒泥提取L(+)-酒石酸工艺中的酸浸和沉降两个技术参数进行优化, 结果得出酸浸的最佳工艺参数为: 温度82℃、时间7 min、37%盐酸8 mL (以100 mL毛葡萄酒泥计); 沉降的最优工艺参数为: CaCl₂质量浓度50 g/L、pH 6.64、反应时间2.4 h。在此条件下, 毛葡萄酒泥中L(+)-酒石酸的实际酸浸提量为41.63 g/L, 实际提取回收率可达87.64%。利用含有丰富的酒石酸钾的酒泥来生产酒石酸, 不仅成本低, 而且得到的全部为右旋酒石酸, 能很大程度地满足市场的需求, 提高经济效益。

3.2 提取超氧化物歧化酶等

酒泥中因含有大量酵母残体, 因而可用来提取葡萄酒泥酵母超氧化物歧化酶 (superoxide dismutase, SOD)。超氧化物歧化酶是广泛存在于生物体内的一种金属酶, 可催化超氧阴离子O₂⁻与H⁺发生歧化反应, 从而解除O₂⁻对机体的毒害。微生物生产SOD具有成本低、周期短、适用于规模化生产的特点, 且所得产品安全性高。研究证实真核微生物的SOD含量一般高于原核微生物, 其中酵母菌因含有丰富的线粒体, 呼吸系统完整, 所以其SOD含量高于其他丝状真菌, 可作为SOD的主要生产菌种^[61-62]。杜娜等^[63]采用葡萄酒泥酵母为原料, 利用甲苯法对酵母细胞进行破壁, 并对SOD分离提取工艺参数进行优化, 以期建立较为高效、安全的技术路线, 为葡萄酒泥的合理开发利用奠定基础。

3.3 在传统农畜业中的应用

葡萄酒副产物作饲料主要有皮渣饲料、核渣饲料以及酵母蛋白饲料三大类。葡萄发酵后, 沉淀于桶底的酒泥因富含酵母, 其蛋白质含量在20%左右, 磷含量在0.5%左右, 钙含量较高。经离心分离得到的酵母, 经压滤、烘干, 蛋白质含量可达85%以上, 质量高且利于特畜

消化吸收,可用来生产酵母蛋白饲料,是一种较好的精饲料。此外,酒泥中还含有可溶性糖、维生素、矿物质、氨基态氮、挥发酸及纤维素等丰富的营养物质,是一项值得开发的饲料资源。酒泥因其含有的残留乙醇、木质素、单宁(鞣酸)和果胶等抗营养因子,使其在畜禽日粮中的用量受到很大限制。研究表明,微生物能对酒精中木质素、单宁和果胶等物质进行有效降解,将为解决上述物质在饲料中的抗营养作用提供解决方案^[64]。

酒泥中不含有任何对人类身体有毒有害物质,是很好的绿色有机肥源。葡萄酒泥含有大量的营养物质,有机质含量也非常丰富,远高于芝麻饼和鸡粪,而且pH值较低,非常适合盐碱地施用。可作为良好的有机肥源进行开发利用。酿酒葡萄酒泥经发酵后制成有机或无机复混肥,以底肥或追肥方式施用于大田作物(鲜食玉米)及果树(桃、冬枣)上,结果显示在等养分含量下,酒泥施用效果明显优于一般复合肥(对照),对果实的增大以及品质的提高都表现出较好的作用^[65]。

4 结 语

4.1 副产物综合利用体系化

葡萄酒酿造中产生的副产物的主要利用仍停留在粗加工层面,如简易加工成肥料、饲料等。但近些年来已经开始出现原花青素、葡萄籽油工业化的生产,旨在通过精加工、深加工来提高副产物的经济价值。副产物往往提取一次后,便弃之不用,若能实现多次重复利用,分别提取不同的有益成分,形成一整套完整高效的利用系统,则可以大大提高副产物的附加值。以葡萄籽的利用为例,冷榨葡萄籽油经炼油后的饼粕,经超微粉碎处理后,制成葡萄籽饼粕超微粉,还可以依次提取白藜芦醇、原花青素、蛋白质等,最后做饲料或肥料处理,从而使有效物质尽可能地得到充分利用。

4.2 副产物综合利用制度化

我国关于酿酒行业废弃物的处理还缺少相关法律制度,仍停留在自由管理阶段。国家对副产物的处理尚无奖罚制度,导致许多企业缺少这一方面的自觉性。建立相关的法律制度,有利于加快副产物的有效处理,保护生态环境,提高经济和社会效益。例如西班牙近几年关于非法排放造成环境污染的罚款金额逐渐增加,2000年之前的罚款金额尚维持在3 000欧元左右,但是近几年已经涨到大约30 000欧元^[66]。我国副产物的综合利用缺少合理、高效的利用方式,造成资源浪费以及环境污染,因此我们必须重视副产物的再利用,减少环境压力,创造经济效益。

参考文献:

- [1] LECOMTE P, LOUVET G, VACHER B, et al. Survival of fungi associated with grapevine decline in pruned wood after composting[J]. *Phytopathologia Mediterranea*, 2006, 45: 127-130.
- [2] MANIOS T. The composting potential of different organic solid wastes: experience from the island of Crete[J]. *Environment International*, 2004, 29(8): 1079-1089.
- [3] 王引权, FRANK S, 张仁陟, 等. 葡萄枝条堆肥化过程中的生物化学变化和物质转化特征[J]. *果树学报*, 2005, 22(2): 115-120.
- [4] 刘小刚. 葡萄枝条木质素降解菌的筛选[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2009.
- [5] 刘佳, 李婧男, 文科军, 等. 不同堆肥条件下园林废弃物中有机碳物质的动态变化[J]. *北方园艺*, 2012(24): 174-178.
- [6] 王华, 赵现华, 刘晶, 等. 葡萄与葡萄酒生产可持续发展研究进展[J]. *中国农业科学*, 2010, 43(15): 3204-3213.
- [7] 范荣霞. 沼渣沼液在葡萄上的肥效效果[J]. *农村科技*, 2012(12): 19.
- [8] 邵志鹏. 沼液对葡萄生长和产量及抗病性的影响[J]. *黑龙江农业科学*, 2012(10): 47-48.
- [9] 董海荣, 韩春咏, 王力忠, 等. 寒冷地区农村青料贮存对产沼气的影响[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(11): 5782-5783.
- [10] 孙玉霞, 蒋锡龙, 史红梅, 等. 葡萄枝条提取物中多酚物质含量及其抗氧化活性的研究[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 2012(2): 12-15.
- [11] 郭志君, 房玉林, 马立娜. 中国野生刺葡萄冬剪枝条多酚类物质含量及其抗氧化活性研究[J]. *食品科学*, 2012, 33(19): 159-163.
- [12] 孙玉霞, 史红梅, 蒋锡龙, 等. 响应面法优化葡萄枝条中多酚化合物提取条件的研究[J]. *中国农学通报*, 2011, 27(7): 466-471.
- [13] 高园, 房玉林, 张昂, 等. 葡萄枝条中多酚类物质的超声波辅助提取[J]. *西北农林科技大学学报: 自然科学版*, 2009, 37(9): 77-82.
- [14] 张静, 高园, 万力, 等. 大孔吸附树脂分离纯化葡萄枝条中多酚类物质[J]. *西北农业学报*, 2013, 22(3): 173-177.
- [15] 薛雯, 房玉林, 孙艳, 等. 41种葡萄枝条废弃物中膳食纤维及营养成分研究[J]. *西北林学院学报*, 2012, 27(5): 139-145.
- [16] 杨星星, 谢红旗, 李清明, 等. 星点设计-效应面法优化葡萄枝蔓中白藜芦醇的提取工艺[J]. *湖南农业大学学报*, 2012, 38(3): 283-286.
- [17] AMENDOLA D, de FAVERI D M, EGÜES I, et al. Autohydrolysis and organosolv process for recovery of hemicelluloses, phenolic compounds and lignin from grape stalks[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 107: 267-274.
- [18] CORCHO-CORRAL B, OLIVARES-MARÍN M, VALDES-SÁNCHEZ E, et al. Development of activated carbon using vine shoots (*Vitis vinifera*) and its use for wine treatment[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(3): 644-650.
- [19] 敬红文, 唐淑珍, 桑断疾, 等. 葡萄藤秆资源的开发及饲养试验[J]. *饲料工业*, 2011, 32(15): 43-44.
- [20] 罗雯娟, 孟俊龙, 渠继红, 等. 葡萄枝屑栽培平菇试验[J]. *山西农业大学学报: 自然科学版*, 2010, 30(2): 146-149.
- [21] 邹丹荣, 陈钰. 葡萄废枝培养料栽培杏鲍菇技术[J]. *食用菌*, 2011, 11(1): 31-32.
- [22] 郭蔚, 龚黛, 杜双田, 等. 葡萄枝条栽培杏鲍菇的营养成分研究[J]. *北方园艺*, 2013(19): 144-148.
- [23] 龚黛, 郭蔚, 王华, 等. 葡萄枝条栽培白玉菇的营养成分研究[J]. *西北林学院学报*, 2013, 28(6): 121-124.
- [24] 陈娇娇, 黄日保, 张贻意, 等. 利用葡萄枝生料栽培姬菇的技术研究[J]. *食用菌*, 2013(2): 52-53.
- [25] 黄卓忠, 陈丽新, 韦仕岩, 等. 葡萄枝屑栽培毛木耳配方筛选试验[J]. *南方农业学报*, 2011, 42(8): 961-963.
- [26] 王玉民, 权辉, 马清礼. 不同葡萄枝栽培料对黑木耳商品性状影响的研究[J]. *吉林农业科学*, 2012, 37(4): 51-53; 60.

- [27] 邹磊, 魏国印, 鲁凤娟, 等. 葡萄酒副产品深度利用的研究进展[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2012, 22(2): 42-44; 58.
- [28] 陆正清, 王艳. 葡萄皮渣的综合利用[J]. 江苏食品与发酵, 2008(3): 21-23.
- [29] 李凤英, 贾文伦, 张建才. 葡萄皮渣保健醋酿造工艺研究[J]. 中国调味品, 2010, 35(6): 79-81.
- [30] 敬思群. 葡萄果醋饮料的工艺研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(12): 150-152.
- [31] TSENG A, ZHAO Yanyun. Wine grape pomace as antioxidant dietary fibre for enhancing nutritional value and improving storability of yogurt and salad dressing[J]. Food Chemistry, 2013, 138: 356-365.
- [32] MILDNER-SZKUDLARZ S, BAJERSKA J, ZAWIRSKA-WOJTASIAK R. White grape pomace as a source of dietary fibre and polyphenols and its effect on physical and nutraceutical characteristics of wheat biscuits[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2013, 93(2): 389-395.
- [33] 刘娅, 戴立勤, 颜海燕, 等. 发酵法活化葡萄皮渣膳食纤维工艺的研究[J]. 中国酿造, 2008, 27(3): 35-36.
- [34] 令博, 田云波, 吴洪斌, 等. 微生物发酵法制取葡萄皮渣膳食纤维的工艺优化[J]. 食品科学, 2012, 33(15): 178-182.
- [35] 杜彬, 李凤英, 范长军, 等. 响应面法优化葡萄皮渣中可溶性膳食纤维的酸法提取工艺[J]. 食品科学, 2011, 32(22): 128-134.
- [36] 陶妹颖, 郭晓辉, 令博, 等. 改性葡萄皮渣膳食纤维的理化特性和结构[J]. 食品科学, 2012, 33(15): 171-177.
- [37] 高昌勇. 酿酒葡萄皮渣色素提取及其稳定性测定[J]. 中国酿造, 2010, 29(4): 127-129.
- [38] 雷静, 王婷, 时家乐, 等. 超声波法提取酿酒葡萄皮渣色素的工艺研究[J]. 农产品加工, 2011(11): 74-76.
- [39] 彭丽霞, 黄彦芳, 刘翠平, 等. 酿酒皮渣的综合利用[J]. 酿酒科技, 2010(10): 93-96.
- [40] 李婷, 李胜, 张青松, 等. 葡萄不同组织部位白藜芦醇含量的比较[J]. 甘肃农业大学学报, 2009(2): 64-68.
- [41] 李婷, 李胜, 张青松, 等. 酶法提取葡萄皮渣中自藜芦醇工艺研究[J]. 食品科学, 2008, 29(12): 194-197.
- [42] 王彪, 何英姿, 王晓, 等. 广西都安酿酒葡萄皮渣中白藜芦醇的提取工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(15): 6912-6914.
- [43] AGARWAL B, BAUR J A. Resveratrol and life extension[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2011, 1215: 138-143.
- [44] BERARDI V, RICCI F, CASTELLI M, et al. Resveratrol exhibits a strong cytotoxic activity in cultured cells and has an antiviral action against polyomavirus: potential clinical use[J]. Journal of Experimental & Clinical Cancer Research, 2011, 28: 96. doi: 10.1186/1756-9966-28-96.
- [45] 冯昕炜, 许贵善, 郎松林. 发酵葡萄渣营养成分分析及饲用价值评估[J]. 饲草与饲料, 2012(9): 82-83.
- [46] 韩树民, 王久亮. 利用葡萄酒糟生产有机复混肥研究[J]. 中国生态农业学报, 2003, 11(2): 81-83.
- [47] 柴佳, 王华, 杨继红, 等. 油料冷榨在葡萄籽加工中的应用前景[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(12): 224-227.
- [48] 何文兵, 李晓萌. 葡萄籽油的提取及其性质研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(1): 106-107; 110.
- [49] 武瑜, 樊明涛. 葡萄籽油的超声波辅助提取工艺研究[J]. 中国油脂, 2012, 37(11): 11-14.
- [50] 杨碧霞, 翠萍, 张硕. 葡萄籽多肽的制备及功能研究[J]. 山西农业大学, 2011, 31(6): 551-556.
- [51] 宋春梅, 王珍, 张岚, 等. 葡萄籽多糖的提取工艺[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(10): 63-66.
- [52] 赵利敏, 马绍英, 杨海荣, 等. 响应面分析法优化葡萄籽原花青素的提取工艺[J]. 甘肃农业大学学报, 2012, 47(2): 120-125.
- [53] 肖丽霞, 何志贵, 朱勇, 等. 葡萄籽中原花青素提取工艺[J]. 食品科学, 2011, 32(20): 89-94.
- [54] 胡启秀, 方智勇, 成涛, 等. 利用植物提取物降低卷烟主流烟气中的自由基[J]. 中国烟草学报, 2006(3): 22-26.
- [55] 许郁敏, 张无敌, 徐锐, 等. 葡萄籽提油前后发酵产沼气潜力研究[J]. 可再生能源, 2011, 29(2): 78-80.
- [56] 彭惠惠, 李吕木. 葡萄籽提取物作为肉制品保鲜剂的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(1): 128-132.
- [57] 吴宁, 金城, 黄菊, 等. 葡萄籽提取物对香菇保鲜效果的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 299-302. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201308064.
- [58] 刘霞, 李华, 杨继红, 等. 冷榨葡萄籽饼粕超微粉中主要营养物质的分析[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(1): 117-121; 128.
- [59] 刘霞, 杨继红, 王海瑞, 等. 冷榨葡萄籽饼粕超微粉对衰老小鼠内脏抗氧化功能的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(17): 299-304. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201317063.
- [60] 米思, 李华, 刘晶. 响应面法优化毛葡萄酒泥中L(+)-酒石酸提取工艺[J]. 食品科学, 2012, 33(8): 49-53.
- [61] SUNDARAM S, KHANNA S, KHANNA-CHOPRA R. Purification and characterization of thermostable monomeric chloroplastic Cu/Zn superoxide dismutase from *Chenopodium murale*[J]. Physiology and Molecular Biology of Plants, 2009, 15(3): 199-209.
- [62] AMIT R, LARAN T, AMORNRAT N T, et al. The overlapping roles of manganese and Cu/Zn SOD in oxidative stress protection[J]. Free Radical Biology & Medicine, 2009, 46: 154-162.
- [63] 杜娜, 杨学山, 韩舜愈, 等. 葡萄酒泥酵母超氧化物歧化酶分离提取工艺条件优化[J]. 食品工业科技, 2013, 34(15): 242-245.
- [64] 范寰, 夏树立, 陈龙宾, 等. 微生物发酵技术在干红葡萄酒泥饲料化中的应用研究进展[J]. 保鲜与加工, 2010, 10(5): 44-47.
- [65] 郑鹤龄, 张斌, 潘洁. 葡萄酒泥农业应用效果研究[J]. 天津农业科学, 2006, 12(3): 47-48.
- [66] DEVESA-REY R, VECINO X, VARELA-ALENDE J L, et al. Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling[J]. Waste Management, 2011, 31: 2327-2335.