

# 葡萄酒酿造副产物的综合利用

## 项目一 葡萄籽油的提取技术

### 1. 知识准备

#### 1.1 葡萄籽的化学成分

葡萄籽平均占葡萄质量的 3%~4%，山葡萄含量平均占 10%左右。葡萄籽在酿酒后的果渣中占 20%~26%，葡萄籽含油率为 16%~18%，而葡萄籽仁含油率为 50%。这些葡萄籽作为酿酒的副产物，如不加以利用，不但危害环境，污染空气，而且也是一个极大的浪费。葡萄籽一般化学成分、氨基酸含量、矿质元素含量分别列于表 3-1、表 3-2 和表 3-3。由表 3-2 可见，葡萄籽中所含的氨基酸种类丰富，含有 16 种氨基酸，其中必需氨基酸有 7 种，且总氨基酸含量较高，为 7.76%。由表 3-3 可见，葡萄籽中的元素含量也十分丰富，常量元素中 K、Ca、P 元素含量较高，而 Na 元素含量低；微量元素中 Fe、Mn、Cu、Zn 等营养元素含量均较高，尤其是 Fe 元素含量几乎与常量元素相当，而 Pd、Cd 等重金属未检出。这表明葡萄籽中含有多种营养保健成分，具有较高的开发利用价值。

表 3-1 葡萄籽一般化学成分含量/%

成分	水分	灰分	粗脂肪	粗蛋白	粗纤维
含量	11.10	11.97	10.15	8.96	23.16

表 3-2 葡萄籽的氨基酸含量/mg·100mg<sup>-1</sup>

氨基酸	含量	氨基酸	含量	氨基酸	含量	氨基酸	含量
天门冬氨酸	0.63	异亮氨酸	0.36	蛋氨酸	0.01	赖氨酸	0.18
苏氨酸	0.26	亮氨酸	0.60	精氨酸	0.53	组氨酸	0.20
丝氨酸	0.40	酪氨酸	0.17	脯氨酸	0.11		
谷氨酸	2.20	苯丙氨酸	0.34	甘氨酸	0.84		
胱氨酸	0.00	氨酸	0.51	丙氨酸	0.42		

表 3-3 葡萄籽的矿质元素含量 / mg·g<sup>-1</sup>

元素	含量	元素	含量	元素	含量	元素	含量
K	2.769	Cu	8.526	Na	0.200	Mg	0.878
Ca	2.414	Zn	8.126	Fe	0.293	Al	13.290
P	2.199	Li	4.480	Mn	0.033	Si	4.771
Sr	5.584	Cd	未检出	P	未检出		

#### 1.2 葡萄籽油的化学特性及营养价值

##### (1) 葡萄籽油的化学特性

葡萄籽油色泽为淡黄绿色，色调深浅不一，含非碱化物很少，在空气中易氧化、发黏，相对密度为 0.9202~0.9350，皂化值最低 174、最高 208，含游离脂肪酸 2.3%~2.4%，其中亚麻油酸 54%，油酸 31%，碘值 94~96.5，能溶于苯及二氧化碳。

## (2) 葡萄籽油的营养价值

葡萄籽中含有 16%~18% 的油脂，营养极为丰富，主要含有酯类 48.88%，醛类 20.70%，酸类 19.26% 和醇类 8.11% 等化合物，占葡萄籽油的 96.95%。葡萄籽油中的  $\alpha$ -庚烯醛、 $\beta$ -庚烯醇、2,4-癸二烯醛、9,12-十八碳二烯酸和苯乙醇皆具有一定的生理活性，占葡萄籽油已鉴定组分质量的 36.96%。此外葡萄籽油中还含有 20 多种矿物元素，如 Mg、Ca、K、Na、Cu、Fe、Zn、Mn、Co 等，以及维生素 A、维生素 D、维生素 P、维生素 K 等多种维生素，其中维生素 E 含量达 360  $\mu$ g/g。植物甾醇（无甲基甾醇）含量可达 500mg/100g，生育三烯酚含量丰富，其中  $\alpha$ -生育三烯酚为 19~46mg/100g， $\gamma$ -生育三烯酚为 22~36mg/100g。生育酚可以治病、防病及抗衰老，对于增强体质、增黑毛发有效。葡萄籽油不皂化物中含有 6%~32% 的烃类，链长从  $C_{14}$ ~ $C_{31}$  其中含有角鲨烯和二十碳多不饱和烃。不皂化物中还存在约 7%~24% 的萜类和脂肪醇，如 20~28 个碳的直链脂肪醇、 $\beta$ -香树素、 $\alpha$ -香树素等。葡萄籽油经动物急性毒性、蓄积毒性、亚急性、致突变、致畸试验，已被证明无毒无致癌成分，宜长期食用。其具有营养神经细胞、调节植物神经、消除血清胆固醇、治疗心血管疾病，还能保护人的皮肤发育和促进皮肤的营养，使皮肤光滑细腻，具有美容功效，与洗净剂和表面活性剂有良好的配伍性，可广泛用于化妆品行业，用于头发护理、造型，赋予头发丝般光泽，并促进毛发生长。还可用于高级烹调油、调和油，提高亚油酸含量，并可作为保健食品和化妆品的基础油等。

在国外，葡萄籽油主要用作婴儿和老年人的高级营养油，有的国家用葡萄籽做精制食品油专供高空作业人员食用，特别是飞行人员食用。据统计，全世界年产葡萄籽 2082 万吨，可产油 291 万吨，生产葡萄酒最多的国家如意大利、法国已有 80% 以上的葡萄籽得到了利用。我国年产葡萄 120 多万吨，其中 80% 以上用于酿酒，仅下脚料每年就可产葡萄籽 42 万吨，若充分加以利用，可得油 5880t。

### 1.3 葡萄籽油的提取

葡萄籽油的制取方法主要有以下 3 种工艺：压榨法、溶剂浸出法和超临界  $CO_2$  萃取法，压榨法制油得率低，超临界  $CO_2$  萃取法是近几年发展起来的一种新技

术，目前多采用浸出法提取葡萄籽油。

### 1.3.1 压榨法提取葡萄籽油

葡萄籽油的生产工艺流程：葡萄籽→筛选→破碎→软化→炒坯→预制饼→压榨→粗滤→毛油→过滤→水化→静置分离→脱水→碱炼→脱臭→洗涤→干燥→脱色→过滤→脱臭→加抗氧化剂→精炼油。

对葡萄籽油的精炼还可采用碱式双氧水法。其方法以市售 30% $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液（用 NaOH 调 pH 至 8~10）为精炼剂，葡萄籽油中的杂质靠  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化还原作用变成不溶物而除去，过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  在较高温度下会被加热蒸发和分解而除去，从而避免了引入其他杂质造成污染。

### 1.3.2 溶剂浸出法提取葡萄籽油

#### （1）工艺流程

葡萄籽→烘干→清理→剥壳分离→破碎→软化→轧坯→烘干→浸出→过滤→脱酸→脱色→脱臭→精制葡萄籽油

#### （2）操作条件的确定

①预处理 葡萄酿酒下脚料挤压去水后，经晒干或烘干，通过分离设备分离出籽。葡萄籽经筛选除去灰尘、磁性金属物等杂质，用剥壳机脱除 30%~60% 的硬外壳，壳可提取单宁，仁与部分壳用粉碎机破碎。含壳越少，出油率越高，因为含壳量越少，饼粕则少，因而饼粕中带走的油也就越少，出油率愈高。另外，饼粕由于含壳少纤维素大大降低，相应地蛋白质含量提高，饼粕的营养价值也提高。

葡萄经轧汁后去皮烘干的葡萄籽，经清理筛选除杂质后去破碎机破为 2~4 瓣，去软化锅软化，软化水分控制在 18%~20%，加温至 85℃，停留时间 40~45min，然后进轧坯机轧坯，坯片的厚度保证在 0.4mm，然后进平板烘干机去调节水分，使进浸出器的葡萄籽坯水分控制在 12% 以下，采用平转浸出器进行浸出提油，获得毛葡萄籽油。

②浸出 采用四号溶剂浸出技术，四号溶剂主要成分为丁烷或丁烷和丙烷按比例组成的混合物。该技术是油脂工业新兴的一项浸出制油技术，它是利用丁烷、丙烷沸点低，常温常压下是气态，降压、低温下易与物料和油脂分离的特性，从植物油料中尤其是特种植物油料或香精中萃取、分离油脂。四号溶剂浸出技术与传统的六号溶剂浸出法相比，最大的优点是常温浸出、低温脱溶，克服了传统溶剂浸出法在分离过程中需要蒸馏加热的缺点，对热敏性物质的破坏性小，防止了

油脂氧化、酸败，粕和油中溶剂残留低。

浸出在常温下进行，粕和混合油脱溶过程基本上也是在常温或不高于 40℃ 的条件下进行的，不会对葡萄籽粕中的低聚原花青素（OPC）和油脂中多种微量元素造成破坏。生产工艺是间歇罐组式逆流浸出，一般采用四浸，即第一、二、三遍浸出用前一罐的二、三、四遍浸出的混合油，最后一遍用新鲜溶剂浸出。第一遍浸出的混合油用泵打到混合油蒸发罐，进行蒸发，二、三、四遍混合油用泵打到下一浸出罐（或者混合油暂存罐）进行一、二、三遍浸出。每遍浸泡 30min，在浸泡当中，可以适当进行搅拌，以加速溶剂分子和油脂分子间的对流扩散，提高浸出效率，但不能搅拌太快、太频繁，以免造成料胚过多破碎，粉末度增加，影响浸出的渗透性。浸出压力 0.4~0.8MPa，温度室温，料液比按 1 : (1.3~1.5)，最后粕中残油在 1.0% 以下，最低达到 0.45%。

③湿粕脱溶 湿粕脱溶是本工艺技术的关键步骤之一，利用压力降低时四号溶剂由液态变成气态，经压缩机压缩冷凝后变成液态的性质。在溶剂挥发过程中，需吸收潜热，此过程需从外界补充一定热量，维持脱溶温度在 40℃ 左右，保证粕中 OPC 有效成分不因受热氧化而变性。

④混合油脱溶 混合油脱溶温度控制在 20~40℃，为了不使油脂中热敏性物质遭到高温破坏，脱溶加热不用蒸汽直接对蒸发设备（一般为蒸发罐）加热，而是用蒸汽加热水，再用热水通过盘管加热混合油。最终控制在 40℃ 以下。先用压缩机脱溶，随着混合油浓度升高，蒸发罐压力越来越低，待压力降到 0MPa 后，改用真空泵脱出残溶，最终毛油溶剂残留量达到 1mg/kg。

⑤精炼 葡萄籽毛油含有色素，颜色呈绿色或黄绿色，并含有脂溶性杂质和其他杂质而略显浑浊，还含有游离脂肪酸等。上述杂质直接影响着油品质量和食用价值，必须对其进行精制加工，才能得到有益于人体健康的营养油。一般采用如下工艺精制葡萄籽油：

毛油→过滤→脱酸→水洗→干燥→脱色→脱臭→精制葡萄籽油

脱酸方法为：取毛油，测定酸价，按酸价稍过量加质量分数为 4%NaOH 溶液，将毛油打进炼油锅中进行脱酸，电动搅拌，离心，清油用温水洗至 pH 值中性，加热挥发净水分即可达到脱酸的目的。脱酸后的毛油按油重加入 4%活性炭与活性白土，80~90℃ 进行保温脱色，过滤，滤液高温真空脱臭，得到浅黄色精炼葡萄籽油。

### 1.3.3 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法提取葡萄籽油

采用压榨法和溶剂浸出法提取葡萄籽油,或多或少地均存在这样或那样的弊端。超临界流体萃取技术是近年来新兴的一门食品工程高新技术,超 I 临界流体以其特有的理化性质、无可比拟的优点受到了各行各业的重视并被不断地加以应用。超临界 CO<sub>2</sub>的特殊性质决定了其在提油、萃取天然成分等非极性物质方面具有独特的优越性——速度快、产率高、油脂色泽浅,脱酸、脱色、脱蜡、脱臭等在萃取器内一次完成。现在,超临界流体技术的基础性和应用性研究正处于一个高潮,将这一技术用于油脂等非极性天然成分萃取的研究和报道已很多,但将其用于葡萄籽油萃取目前尚未实现产业化,因此,探讨葡萄籽油超临界 CO<sub>2</sub>萃取的最佳原料预处理方式及工艺参数对于葡萄籽油的开发、能源节约、环境保护将具有积极的意义。

采用超临界 CO<sub>2</sub>萃取葡萄籽油的工艺技术如下:葡萄籽经干燥、粉碎后进入萃取釜,CO<sub>2</sub>由高压泵加压至 28MPa,经过换热器加温至 35℃左右,使其成为既具有气体的扩散性而又有液体密度的超临界流体,该流体通过萃取釜萃取出葡萄籽油后,进入第一级分离柱,经减压至 10MPa,升温至 65℃,由于压力降低,CO<sub>2</sub>,流体密度减小,溶解能力降低,葡萄籽油便被分离出来。CO<sub>2</sub>流体在第二级分离釜进一步经减压,葡萄籽中的水分,游离脂肪酸便全部析出,纯 CO<sub>2</sub>由冷凝器冷凝,进入储罐后,再由高压泵加压,如此循环使用,如图 3-1 所示。超临界 CO<sub>2</sub>流体技术萃取葡萄籽油的最适条件为:粉碎度 40 目、水分含量 4.52%、湿蒸处理、萃取压力 28MPa、温度 35℃、CO<sub>2</sub>流容比 8~9、萃取时间 80min。

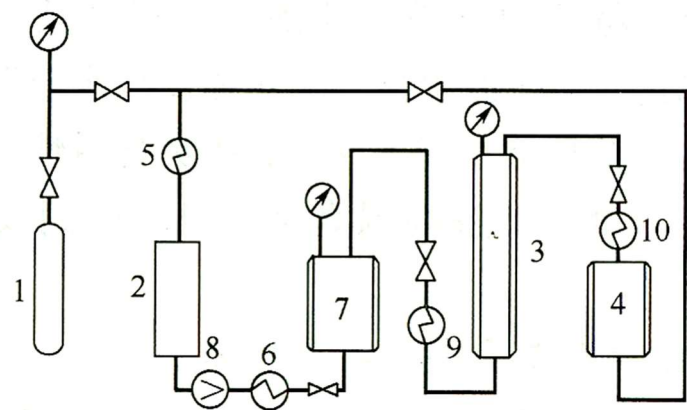


图 3-1 超临界 CO<sub>2</sub>萃取装置工艺流程图

1-CO<sub>2</sub>钢瓶; 2-储罐; 3-第一分离柱; 4-第二分离柱; 5-冷凝器; 6, 9, 10-换热器; 7-萃取釜;  
8-高压泵

1.4 葡萄籽油的质量指标

目前葡萄籽油还没有国家标准，相应的质量指标可以参考国际标准，见表3-4。

表 3-4 葡萄籽油的国际标准 / %

指 标	标 准	指 标	标 准
颜色	黄绿或黄	月桂酸	<0.5
气味	无异味	豆蔻酸	<0.3
相对密度 ( $d_{20}^{20}$ )	0.923~0.926	过氧化值	<1.0
折射率 (n)	1.473~1.477	不皂化值	<20
酸值/mg KOH · g <sup>-1</sup>	0.6	硬脂酸	3.6~6.0
碘值/g · 100g <sup>-1</sup>	130~138	油酸	12~28
皂化值/mg KOH · g <sup>-1</sup>	188~194	亚油酸	58~78
棕榈油酸	<1.2	棕榈酸	5.5~11
亚麻酸	<1.0	羰基值	12.3
花生酸	<1.0	As/mg · kg <sup>-1</sup>	<1

## 2. 任务 葡萄籽油的提取

### 2.1 目的和要求

(1) 目的 掌握葡萄籽油的提取技术，正确控制相关技术参数，能进行葡萄籽油的提取。

(2) 要求 在进入实训室后必须严格遵守实训室的相关规定，实训过程中的每一步操作都要按要求进行操作和处理，注意观察实验过程中发生的现象，并记录得到的相关数据，在实训结束后完成实训报告。

### 2.2 材料和仪器

材料：葡萄籽，乙醚等。

仪器设备：水浴锅，索氏提取器，旋转蒸发器，粉碎机，电子天平等。

### 2.3 操作方法与步骤

#### 2.3.1 工艺流程

葡萄籽→干燥→粉碎→过筛→提取→葡萄籽油粗品→称量、计算出油率。

#### 2.3.2 操作要点

(1) 原料预处理 称取适量从发酵葡萄皮渣中分离出来的葡萄籽，用粉碎机破碎后过 60 目筛，备用。用天平称取 10g 葡萄籽粉碎试样，放入滤纸筒中并用线封口。

(2) 提取 将滤纸筒放入索氏提取装置内，按料液比 1 : 8(m/v) 加入提取溶剂乙醚，于 85℃ 水浴提取 4 h，提取液经旋转蒸发除去溶剂后，即得到葡萄籽油粗品。

(3) 计算出油率 将抽提筒放入干燥器内冷却称重，并计算葡萄籽油的出油率。

#### 2.4 注意事项

(1) 葡萄籽应晾晒干燥至含水量为 5% 左右时进行粉碎。

(2) 也可采用将提取液放入 105℃ 恒温干燥箱中烘 15min 的方法使溶剂挥发除去。