

文章编号:1000-582X(2004)01-0116-04

辣椒色素提取精制工艺概述*

周菁,王伯初,彭亮

(重庆大学生物工程学院 教育部生物力学及组织工程重点实验室,重庆 400030)

摘要:辣椒色素是从成熟的红辣椒果皮中提取的一种优质色素,是天然色素研究的热点,具有广阔的国内外市场和较高的应用价值。依据国内外近年来有关辣椒色素的研究资料,概述了辣椒色素的特性、提取工艺、精制技术,比较了其生产工艺流程及产品质量的特点。列举了有机溶剂萃取、柱层析和超临界CO₂流体萃取等典型的提取精制方法,比较了几种方法的优缺点,并就辣椒色素的进一步研究开发提出见解和建议,为辣椒色素的研究方向提供参考依据。

关键词:辣椒色素;提取;精制;工艺

中图分类号:TS202

文献标识码:A

天然植物色素作为着色剂的重要组成部分,广泛应用于食品加工、医药和化妆品等与人体健康紧密相关的行业。天然植物色素与人工合成色素相比,原料来源充足,对人体无毒副作用,并且天然色素大多具有一定的生理功能,如天然 β -胡萝卜素在防癌、抗癌和预防心血管疾病等方面有明显作用。随着生物技术的发展,天然植物色素的研究与开发日益受到人们的重视,其应用有着广泛的发展前景。

辣椒色素是天然色素研究的热点之一,是含有多种色素成分的混合色素,包括辣椒红素(Capsanthin)、辣椒玉红素(Capsorubiu)、隐黄素(Crgtoxabthin)等红色系色素和紫黄质、黄灵等黄色系色素^[1]。目前的辣椒色素产品主要是辣椒红色素,它属于类胡萝卜素中的复烯酮类,为辣椒红素、辣椒玉红素和 β -胡萝卜素的混合物,它安全无毒,能够被人体消化吸收,并在人体内转化为维生素A。辣椒红色素外观为深红色粘性油状液体,可任意溶于植物油、丙酮、己醚、三氯甲烷、正己烷,易溶于乙醇,稍难溶于丙三醇,不溶于水,对酸对碱稳定(在偏酸性环境中稳定性更好),在加热条件下不易被破坏,并且具有较强的着色力和良好的分散性,但耐光性、抗氧化性较差^[2],波长210~440 nm特别是285 nm紫外光可使其褪色,添加L-抗坏血酸可提高其光稳定性^[3],添加类黄酮和多元酚等物质可作为抗氧化剂。辣椒红色泽鲜艳,色价高,其显色强度为其它色素的10倍^[4]。

基于辣椒色素的上述特点,国内外学者对其进行

了大量的研究,现已形成了几种较为成熟的提取、分离方法。笔者对辣椒色素提取精制技术等方面的研究成果作简单介绍,同时展望未来辣椒色素的研究动向。

1 几种典型的辣椒色素提取精制方法

1.1 有机溶剂萃取法

根据辣椒色素的理化性质,工业上多采取以下方法进行提取:将茄科植物辣椒的成熟干燥果实之果皮粉碎后,用乙醇、丙酮、异丙醇或正己烷等抽提。考虑到天然红辣椒中含有辣椒红、辣椒素、辣椒油脂等成分,其中辣椒素即辣椒碱有辣味,高温下产生刺激性蒸气,因此在辣椒色素的精制过程中必须将其去除。从结构上看辣椒素含有酰胺键,分子中含有一个羟基,是一个极性化合物,其晶体呈现为单斜棱柱体或矩形,熔点61℃,溶于稀乙醇、己醚、丙酮、乙酸乙酯等溶剂及碱性水溶液中。考虑到辣椒红混合物和辣椒素在不同溶剂中溶解度不同,可以利用两者的溶解度差异进行脱辣处理。

贺文智等^[5]基于此原理采用正己烷萃取法,利用辣椒红色素易于溶于正己烷而辣椒素较难溶于正己烷的性质将两者进行分离,操作步骤如下:

称取经去蒂、去籽、粉碎处理后的红辣椒粉末,以丙酮为萃取剂进行常压萃取操作,提取液在温度为90℃、真空度为0.09 MPa的条件下进行减压蒸馏浓缩,同时

* 收稿日期:2003-09-10

作者简介:周菁(1978-),女,重庆市人,重庆大学硕士研究生,主要从事植物制药方向研究。

回收丙酮。

用丙酮提取辣椒红的过程实质上是液固之间通过相际接触表面进行的传质过程,传质速率的快慢决定着传质设备的尺寸及操作时间。该方法为了提高传质速率,采用索氏提取器对粉末状的干红辣椒进行提取。

称取一定量的经浓缩的辣椒红粗产品用一定量的正己烷进行萃取脱辣,试验结果见表1。

色价定义为单位质量原料的提取物的吸光度。

表1 产品色价及回收率

序号	粗品重量 /g	粗品色价	精品重量 /g	精品色价	色素回 收率/%
1	8.72	39.5	4.50	61.9	80.9
2	10.00	48.2	5.96	63.0	78.0
3	10.00	48.2	6.12	62.7	79.6
平均值				62.5	79.5

该方法操作简单,色素回收率较大,产品得率高,但产品色价较小。由于色价值与辣度呈负相关性^[6],说明该方法脱辣不够彻底,对于以辣椒红为主要产品且对辣椒素含量要求不是十分苛刻的情况,可以采用此方法。

张宗恩等^[7]以丙酮为溶剂提取制备辣椒油树脂,油树脂得率高、色价大、辣素含量低,便于分离。采用pH值大于10.37的丙酮(50%)溶液进行5次以上脱辣萃取可得到口尝无辣味的红色素。该方法工艺简单、操作方便,所得色素的各项质量指标均符合FAO/WHO标准。

1.2 柱层析法

据报道,辣椒中的辣椒素即使稀释1:100 000仍能感觉到辣味,这在很大程度上限制了辣椒色素的应用。因此,去掉辣味成分就成为提取分离辣椒红色素工艺的关键步骤。用硅胶柱层析分离辣椒色素属分配层析法,是根据色素和辣素的结构差异,在束缚于硅胶上的固定相和洗脱液中的溶解度不同,因此在固定相和洗脱液之间的分配系数不同而达到分离效果。

袁庆云^[8]研究了用硅胶柱层析分离辣椒红色素,总结出以下工艺流程:辣椒→挑选→粉碎→加酶→过滤→浓缩→乙醇石油醚提取→过滤→浓缩→上硅胶柱→洗脱→浓缩→得深红色粘稠液体。操作要领有:

- 1)加酶:加酶水解使细胞中与蛋白质、脂肪、糖类相结合的色素游离出来,便于用溶剂提取。
- 2)提取:以90%乙醇和石油醚(1:1)的提取液在室温下搅拌过夜提取,经过滤后减压浓缩。
- 3)通过薄层层析寻找洗脱条件,当石油醚和食用级90%乙醇体积比=2:1时展层效果最好。
- 4)将提取的浓缩液上硅胶柱,柱直径10 cm,高100 cm,用洗脱液洗脱,收集红色洗脱部分。
- 5)将收集的洗脱部分减压浓缩。

实验所得红色粘稠液经检验水分含量0.37%,脂肪含量90.68%,色素:色阶 $E_{1\text{cm}}^{1\%}(475\text{ nm})=143$,不含辣椒素。

贺文智、索全伶等^[5]也探讨了辣椒红色素的柱层析提取精制方法:用丙酮作萃取剂从红辣椒干粉中提取出辣椒红粗品,粗品经减压蒸馏浓缩处理后进行柱层析脱辣精制操作。该试验鉴于柱层析法的优点,采用尺寸规格较大的玻璃柱进行柱层析分离,选用粒径74~152 μm 硅胶作填料,石油醚与丙酮的复配混合液(10:1)为展开剂进行柱层析。辣椒红粗品上柱淋洗分离,首先流出的是橙黄色液体(量少),其次是辣椒红色素,最后是较难洗脱的淡黄色且具有较浓辣味的液体。收集红色素产品进行减压蒸馏浓缩,用751分光光度计测定其色价 $E_{1\text{cm}}^{1\%}(460\text{ nm})=56.5$,色素回收率可达平均67.2%。

张书圣、李明等^[9]针对现有文献中大多介绍以红辣椒为原料提取无辣味混合色素的方法但未对混合色素作进一步分离分析的问题,提出了采用柱层析对辣椒色素中的黄色素进行分离。该方法以硅胶为固定相,丙酮、95%乙醇分别作为辣红素和辣黄素的洗脱剂,每次分离的色素量为硅胶质量的4%~2%,分离后的液体经减压蒸馏得浓缩产物。通过此过程,不但可得到辣椒色素中的主要副产品——黄色素,而且相应地提高了主要成分的纯度,得到纯度较高的红色素。

夏邦旗等^[10]曾采用柱层析分离技术,选用吸附剂X和混合洗脱液用于中试,将辣椒色素中红、橙、黄进一步分离,可以使低质量辣椒红色素的色价和色调得到较大的提高。

吴明光等^[11]采用柱层析分离技术,从辣椒果皮中分离出了游离型结晶辣椒红色素单体,其含量大于95%,这是我国辣椒红色素在剂型上的突破。

1.3 超临界CO₂流体萃取技术

由于辣椒红素的油状特性使得采用有机溶剂萃取分离得到的辣椒色素产品中有较高的溶剂残留,采取一般的洗脱剂方法产品很难达到联合国粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO,1984)规定的最新标准,极大地影响了辣椒色素的实用和出口创汇。

超临界流体萃取是一种新型的化工分离技术。该技术的关键是了解超临界流体的溶解能力及随诸多因素影响的变化规律^[12]。超临界CO₂流体萃取(SCFE-CO₂)就是使用高于临界温度、临界压力的CO₂流体作为溶媒的萃取过程。处于临界点附近的流体不仅对物质具有极高的溶解能力,而且物质的溶解度会随体系的压力或温度的变化而变化,从而通过调节体系的压力或温度就可以方便地进行选择性地萃取分离不同物质^[10]。超临界分离技术工艺简单,能耗低,萃取溶剂无毒、易回收,所得产品具有极高的纯度,残留溶剂

符合 FAO/WHO 要求。

赵亚平等^[13]采用自行设计的超临界 CO₂ 流体萃取设备进行辣椒色素提取。该设备主要由供气系统、超临界 CO₂ 流体发生系统、萃取分离系统、计量系统 4 部分组成,所有部件都国产化。实验表明,最佳萃取条件为粒度 <1.2 mm,萃取压力 15 MPa,萃取温度 50 ℃,流量 6 m³/h。在萃取过程中,根据 UV3000 紫外可见分光光度计测定 200~600 nm 的吸光度曲线判断辣椒色素与辣椒素的分离效果。用色素的丙酮溶液在 449 nm 处测定吸光度,所得值即为色素的色价。从表 2 可以看出,用该方法萃取的辣椒色素各项质量指标均超过国家标准。

表 2 辣椒色素样品的分析结果及国家标准

项目	GB10783-89 产品指标	
E _{1%¹cm} 449 nm	>20	80~140
砷/mg·kg ⁻¹	<1	<0.1
铅/mg·kg ⁻¹	<2	<0.1
灰分/%	<1	<0.1
溶剂残留量/μg·kg ⁻¹	<15	未检出
黄曲霉毒素 B1/μg·kg ⁻¹	<20	未检出

张中义、孙君社等^[14]采用瑞士 NOVA 公司制造的超临界萃取装置对辣椒色素进行分离、提纯。使产品符合 FAO/WHO 残留溶剂标准要求(己烷含量 ≤25 mg/kg)的最佳工艺参数是:萃取压力 18 MPa,萃取温度 25 ℃,萃取剂流量 2.0 L/min,萃取时间 3 h。在最佳工艺条件下产品色价可达到 342。

韩玉谦等^[15]采用超临界 CO₂ 流体萃取技术对色价 100~180,溶剂残留 30×10⁻⁶~150×10⁻⁶ 的辣椒红色素进行精制,实验结果表明:当萃取压力控制在 20MPa 以下时,辣椒红色素的色价和色调几乎不受损失,有机溶剂的残留可以降低到 2.7×10⁻⁶ 左右,但辣椒色素中的红色系色素和黄色系色素未达到完全分离。

Jaren-Galan 等^[16]研究发现,在超临界 CO₂ 流体萃取辣椒色素的过程中使用助溶剂如 1% 的乙醇或丙酮或升高提取压力能提高辣椒色素得率。在较低压力下分离得到的辣椒色素几乎都是 β-胡萝卜素,而在较高压力下得到较大比例的红色类胡萝卜素如辣椒红色素、辣椒玉红素、玉米黄质、β-隐黄质等和少量的 β-胡萝卜素。在两步分段提取过程中,第一阶段采用分离红辣椒油和 β-胡萝卜素的技术保证了第二阶段辣椒色素提取的富集,并使辣椒红、黄色素比率达到 1.8。

胡云翔等^[17]在自行开发的多功能超临界 CO₂ 流体萃取分馏装置上对辣椒色素脱辣精制技术进行了研究,结果表明:在小于 10.0 MPa 压力下可萃取出黄色

和辣味成分,保留红色素;当压力大于 12.0 MPa 时可将红色组分萃取完全。

尽管超临界流体萃取天然色素具有很多的优点,但由于超临界设备一次性投资较大,目前我国在这一领域还未得到广泛的应用。

1.4 其它

武练增等^[18]采用两步法萃取分离红辣椒,即先用有机溶剂浸取法从干尖辣椒中萃取出含有红色素、辣椒素和焦油味臭味的辣椒浸膏,然后再用超临界 CO₂ 萃取的方法去除焦油味臭味并把红色素和辣椒素分开,从而得到不含有有机溶剂的红色素和辣椒素,产量较单纯用超临界萃取方法提高 5~7 倍,且质量远超过 FAO/WHO(1984) 标准。

姚祖凤、姜洪杰等^[19]以 6 种分离、提取方法进行 54 次实验,通过这些实验了解到:辣椒红色素的得率和质量与生产技术和工艺条件有着密切的关系。通过对比分析,可以比较这 6 种生产技术的先进性和实用性。6 种工艺的基本情况见表 3。

表 3 6 种辣椒红色素的生产技术编号

生产技术编号	辣椒红色素生产技术名称
I	二元溶剂提取分离辣椒红色素和辣味素技术
II	正己烷提取 CO ₂ 超临界流体分馏辣椒红色素技术
III	CO ₂ 超临界萃取分离辣椒红色素和辣味素技术
IV	丙酮-乙醇提取分离辣椒红色素和辣味素技术
V	丙酮-氢氧化钠溶液提取分离辣椒红色素技术
VI	乙醇提取二次分离辣椒红色素、辣味素技术

6 种生产技术生产的辣椒红色素质量检测结果列于表 4。

表 4 A 组实验辣椒红色素的质量检测结果

项目	生产技术					
	I	II	III	IV	V	VI
最大吸收波长/nm	474	462	460	459	452	461
色价 E _{1%¹cm} (459 nm)	302	271	242	156	84	152
吸光比(λ459 nm/λ454 nm)	1.056	1.063	1.118	1.106	0.966	1.046
辣素含量/%	-	-	-	-	1.00	0.65
铅(以 Pb 计 ×10 ⁻⁶)	0.10	0.12	0.08	0.24	0.09	0.25
砷(以 As 计 ×10 ⁻⁶)	0.90	1.20	1.40	0.80	0.30	0.70
溶剂残留 ×10 ⁻⁶	40	120	140	80	110	100

从表 4 可知:6 种生产技术中,技术 I 生产的辣椒红色素质量最好;技术 II、III 生产的辣椒红色素各项指标符合标准,但色价较低;显然,技术 IV、V、VI 只能提

取色价较低、纯度不高的粗品,尚需进一步精制。

2 讨论及展望

现已形成了多种辣椒色素分离提纯工艺,常规生产方法有有机溶剂萃取法,水蒸气蒸馏法等,但是这些方法都不能彻底地除掉辣味,辣椒素难以回收,色素得率低,而且应用有机溶剂萃取法往往使产品中残留的有机溶剂如丙酮、二氯甲烷、丙酮、正己烷等超标,缩小了产品的适用范围。采用超临界 CO₂ 流体萃取技术能够极大地提高辣椒色素产品的质量,产品色价高,有机溶剂残留量小,没有热加工环节而保证天然物质中的原有成分不被破坏,可在室温附近实现 SCFE - CO₂ 技术操作,节省能耗,并且能够去掉辣椒产品中的异味,但是该方法操作较复杂,且设备昂贵。硅胶柱层析法操作简单,设备条件要求不高,分离效果较好,去除辣味完全,适合小规模研制和生产。另据资料提供,二元溶剂提取分离辣椒红色素和辣味素技术有很好的提取精制效果。国外有较新研究显示,在较温和的条件下,亚临界丙烷在类胡萝卜素提取方面优于超临界 CO₂^[20]。紫外可见光谱分析、薄层色谱分析、气相色谱法、高效液相色谱法等分析分离技术也被应用于指导选择辣椒红色素的生产工艺参数^[21]。

国内目前在辣椒色素产品的深度开发方面差距还很大,技术进步慢,以有机溶剂萃取分离为主要手段,由于溶剂法自身的局限性,产品质量很难提高,降低了产品的经济价值。因此辣椒色素产品的深加工研究有着极高的价值和广阔的前景。

避免或减少色素成分在初加工与贮存中的损失至关重要。提高辣椒色素的耐光性、抗氧化性与适用性,希望将脂溶性色素转变为水溶性色素,开发制剂化技术和乳化技术,这些色素制剂与加工技术的配合发展,符合开发领域与市场发展的需要。

单一组分的超临界溶剂萃取有一定的局限性,如某些物质在萃取剂中溶解度很低,或选择性不高,导致分离效果不好。应用适当的助溶剂(或夹带剂)可强烈影响超临界流体的溶解能力、选择性及 P - V - T 性质^[22]。因此,在对辣椒色素进行超临界流体萃取的研究过程中开发研制适当的助溶剂可实现更有效的分离。

改善脱辣技术的同时引入脱臭技术,将有利于辣椒色素更为广泛的应用。

基于现有辣椒色素精制工艺的研究成果,研制与开发投资小、操作简单、产品质量高的辣椒色素提取技术有着及其重要的意义。

参考文献:

[1] 陈连文. 对辣椒色素某些性能的测试[J]. 化学研究与应

用,1997,9(1):102 - 104.

- [2] 张继民. 辣椒色素提取工艺及稳定性[J]. 安徽机电学院学报,1999,14(1):21 - 25.
- [3] 黄梅丽. 食品色香味化学[M]. 北京:轻工业出版社,1984. 46.
- [4] 高文涛. 从辣椒中提取辣味剂和色素的研究[J]. 化工时刊,1995,(1):25 - 26.
- [5] 贺文智. 辣椒红色素提取精制方法[J]. 内蒙古工业大学学报,2001,20(1):10 - 13.
- [6] 熊远福. 辣椒红色素的脱辣精制研究[J]. 湖南农学院学报,1994,20(5):430 - 433.
- [7] 张宗恩. 食用天然色素辣椒红提取工艺研究[J]. 上海水产大学学报,1997,6(2):102 - 106.
- [8] 袁庆云. 用硅胶柱层析分离辣椒红色素[J]. 贵州农业科学,1999,27(6):56 - 57.
- [9] 张书圣. 用柱层析法分离分析辣椒色素中的黄色素[J]. 青岛化工学院学报,1998,19(4):347 - 350.
- [10] 夏邦旗. 国内外辣椒色素研究与开发进展[J]. 西部粮油科技,1999,24(6):36 - 39.
- [11] 吴明光. 辣椒红色素的提取分离和测定分析研究[J]. 福建分析测试,1993,(2):18 - 20.
- [12] RIZVI S S H, BCNADO A L, ZOLLWEG J A, et al. Supercritical fluid extraction: Fundamental principles and modeling methods[J]. Food Technology,1989, 6: 55.
- [13] 赵亚平. 超临界 CO₂ 流体提取辣椒精细成份的研究(1)——从干辣椒中提取辣椒色素[J]. 食品工业科技,1996,4:15 - 18.
- [14] 张中义. 超临界 CO₂ 纯化辣椒色素的研究[J]. 郑州轻工业学院学报,1996,11(4):55 - 58.
- [15] 韩玉谦. 超临界 CO₂ 精制辣椒红色素的研究[J]. 中国食品添加剂,1997,(3):8 - 11.
- [16] JAREN - GALAN M, NIENABER U, SCHWARTE S J. Paprika (Capsicum annum) oleoresin extraction with supercritical carbon dioxide[J]. J Agric Food Chem, 1999, 47(9):3 558 - 3 664.
- [17] 胡云翔. 超临界流体萃取分馏技术在食品添加剂加工中的应用[J]. 中国食品添加剂,1997,(3):14 - 17.
- [18] 武练增,朱玖玖,乔欣钢,等. 两步法萃取分离高质量辣椒红色素技术的开发(中试)[J]. 山西食品工业,1995,(4):16 - 19.
- [19] 姚祖凤. 关于辣椒红色素的研究[J]. 吉首大学学报(自然科学版),2000,21(2):48 - 51.
- [20] GNAYFEED M H, DAOOD H G, ILLES V, et al. Supercritical CO(2) and subcritical propane extraction of pungent paprika and quantification of carotenoids, tocopherols, and capsaicinoids[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(6):2 761 - 2 766.
- [21] WEISSENBERG M, SCHAEFFLER I, MENAGEM E, et al. Isocratic non - aqueous reversed - phase high - performance liquid chromatographic separation of capsanthin and capsorubin in red peppers (Capsicum annum L.), paprika and oleoresin[J]. J Chromatogr A,1997,757(1 - 2):89 - 95.
- [22] 徐海军,邓碧玉,蔡云升. 夹带剂在超临界萃取中的应用[J]. 化学工程,1991,(2):58. (下转第127页)

Biological Mass Spectrometry for Macromolecules: Approaches and Applications

WU Shi-rong^{1,2}, LI Zhi-liang^{1,2}, LI Gen-rong¹, YANG Sheng-xi¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. College of Biological Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Biological Mass Spectrometry (BioMS) has been developed to solve the analytical problems of biological substances in life sciences, especially for structural analysis of biological macromolecules such as proteins, nucleic acids, amyloses. The development of BioMS depends primarily on soft ionization techniques including electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), matrix assisted laser desorption ionization mass Spectrometry (MALDI-MS), Fast Atom Bombardment mass Spectrometry (FAB-MS), Ion Spray Ionization Mass Spectrometry (ISI-MS), Atmospheric Pressure Ionization mass spectrometry (API-MS). Among them ESI-MS and MALDI-MS was proposed to analyze biological macromolecules by Prof. Dr. John B. Fenn and Mr. Koichi Tanaka pioneered the successful application of their techniques to biological macromolecules and shared one half of the Nobel Prize in Chemistry for 2002. BioMS has become the activist field and promoted the analytical theory and testing technology. Some approaches and applications of BioMS were briefly introduced and properly discussed in the structural analysis of proteins, nucleic acids, amyloses and biomacromolecules and some other complexmolecules, which are useful for genomics, proteomics, glycomics and other bioomics and chemomics.

Key words: biological mass spectrometry (BioMS); biomacromolecule; biomics; nobel prize in chemistry; protein; nucleic acid; amylose

(编辑 吕赛英)

(上接第 119 页)

An Outline on the Extraction Technology of Chilli Pigment

ZHOU Jing, WANG Bo-chu, PENG Liang

(Key Laboratory of Chinese Education Ministry for Biomechanics and Tissue - engineering, College of Bioengineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Chilli pigment is a kind of substance drawn from the rind of the ripe chilli. As a hot point of the research of natural pigment, it has a high-applied value and a good market in home and abroad. The character of chilli pigment, extracting technics, purifying technology are outlined based on the accomplishments in recent years, and the flow of technics and the quality of products are compared. Some typical methods are enumerated such as organic solvent extraction, column chromatography and Supercritical CO₂ fluid extraction. Furthermore, the viewpoint and suggestion on the farther study of chilli pigment are put forward and they will provide reference for the research.

Key words: chilli pigment; extraction; purifying; technics

(编辑 李胜春)