

干红辣椒中辣椒素的提取工艺研究

何国菊, 李 灿

(贵阳学院 生物与环境工程学院 生物控制与资源利用贵州省高校特色重点实验室, 贵州 贵阳 550005)

摘要: 为了优化干红辣椒中辣椒素的提取工艺, 以辣椒素提取率和纯度为指标, 采用单因素和正交试验, 探讨提取溶剂、固液比、辣椒皮粉粒径、提取时间和提取次数对干红辣椒中辣椒素提取率和纯度的影响。结果表明, 从干红辣椒中提取辣椒素的最佳辣椒皮粉粒径为 0.425~0.850 mm; 最佳提取剂为乙醇和石油醚的混合溶液, 且其乙醇体积分数为 20%; 最佳固液比为 1:3 (分 2 次提取, 第 1 次为 1:2, 第 2 次为 1:1); 最佳提取时间为 3 h。在该条件下, 干红辣椒中辣椒素的提取率可达 98.9%; 提取产物辣椒素的纯度可达 9.92%, 是普通乙醇提取法的 10 倍, 这有利于辣椒素的进一步纯化。

关键词: 辣椒; 辣椒素; 提取; 纯度

中图分类号: TS202.3 文献标志码: A 文章编号: 1004-3268(2013)09-0133-05

Study on the Extraction Process of Capsaicin from Dry Red Capsicum

HE Guo-ju, LI Can

(Key Laboratory of Pest Control & Resource Utilization, College of Biology and Engineering of Environment, Guiyang University, Guiyang 550005, China)

Abstract: To optimize the extraction process of capsaicin from dry red capsicum, the effects of extraction solvent, solid-liquid ratio, granularity of the capsicum peel, extraction time and times on the extraction rate and purity of capsaicin were studied. The results showed that the optimum granularity of the capsicum peel was between 0.425 mm and 0.850 mm; the optimum extractant was the mixture of ethanol and petroleum ether, and the ethanol volume concentration was 20%; the optimum solid-liquid ratio was 1:3 with 1:2 for the first time, 1:1 for the second time; the extraction time was 3 h. Under this condition, the extraction ratio of capsaicin was 98.9%, and the capsaicin purity was 9.92%, which was as much as 10 times of capsaicin purity using the ethanol as extractant usually and was beneficial to the further purification of capsaicin from the extract mixture.

Key words: capsicum; capsaicin; extraction; purity

红辣椒中含有多种成分, 包括辣椒素、色素、维生素、有机酸、蛋白质、糖类和矿物质等。辣椒素, 俗名辣素, 是辣椒中引起辛辣味的物质, 其含量仅万分之一时, 就可感觉到明显的辣味^[1], 其在大多数辣椒品种中的含量为 0.2%~1.0%。辣椒素是重要的生理活性物质, 具有调味、催泪、触杀、杀虫镇痛、抗炎、减肥、戒毒等作用^[12-4], 在食品、军事、农药方面

具有极其广泛的应用价值; 辣椒素也是重要的医药原料, 其对一些疾病, 如带状疱疹后遗神经痛、三叉神经痛、牛皮癣、秃发等具有显著疗效^[5]。因此, 辣椒素具有较高的应用价值。

目前, 采用溶剂法提取辣椒中辣椒素时, 选用溶剂的原则均是单一的从辣椒素提取率高低的角度考虑^[6-9], 从辣椒素提取率和纯度两方面考虑的研究尚

收稿日期: 2013-04-10

基金项目: 贵州省科技厅自然科学基金资助项目 (20102238); 贵阳市创新人才计划青年科技人才培养补助项目 (筑科合同 [2012HK] 号)

作者简介: 何国菊 (1978-), 女, 四川华蓥人, 副教授, 博士, 主要从事天然产物化学方面的研究。E-mail: heguoju78@163.com

未见报道。综合辣椒素提取率和溶剂安全性两方面,从干红辣椒中提取辣椒素的有机溶剂提取法主要为乙醇法^[8],但乙醇法提取的辣椒素纯度较低,不利于下一步的纯化操作。鉴于此,本研究以辣椒素提取率和纯度为指标,采用单因素和正交试验,探讨提取溶剂、固液比、辣椒皮粉粒径、提取时间和提取次数对干红辣椒中辣椒素提取效果的影响,以确定辣椒素的最佳提取工艺。

1 材料和方法

1.1 材料来源与预处理

干红辣椒品种黔椒 2 号购买于贵阳永辉超市。由于辣椒素主要存在于辣椒皮中^[10],因此以辣椒皮粉作为提取辣椒素的主要原料。将干红辣椒去梗除杂后,切成 8~10 mm 的小段并烘干,将辣椒皮和辣椒籽分离,然后对辣椒皮进行粉碎,得到不同粒径的辣椒皮粉,贮存待用。

1.2 干红辣椒中辣椒素的提取

取预处理过的不同粒径的干红辣椒皮粉置于 250 mL 锥形瓶中,然后按照一定的固液比加入提取溶剂,于室温下用磁力搅拌器搅拌提取一定时间,减压抽滤后得提取液。然后将提取液进行旋转蒸发浓缩,得到深红棕色膏状物质,即为辣椒素的粗提物,一般称为辣椒油树脂,计算辣椒油树脂中辣椒素的提取率和纯度。

1.2.1 辣椒素提取的单因素试验

1.2.1.1 提取溶剂 根据辣椒素分子结构和辣椒素在水中溶解性低的性质,本研究选择有机溶剂作为干红辣椒中辣椒素的提取剂。考虑到溶剂对辣椒素的安全性,氯仿、二氯乙烷和甲醇毒性较大,无法使用,故选用乙醇、丙酮、正己烷和石油醚(沸程:30~60 ℃,下同)这 4 种溶剂,并按照固液比 1:3 加入预处理过的粒径为 0.425~0.850 mm 辣椒皮粉,搅拌提取 3 h。

1.2.1.2 乙醇体积分数 将预处理过的粒径为 0.425~0.850 mm 的辣椒皮粉按照固液比 1:3 分别加入乙醇体积分数为 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70% 的石油醚溶液,室温下搅拌提取 3 h。

1.2.1.3 辣椒皮粉粒径 将粒径分别为 8 mm、2 mm、0~0.850 mm、0~0.600 mm 和 0~0.425 mm 的辣椒皮粉按照固液比 1:3 加入到乙醇体积分数为 20% 的石油醚溶液中,搅拌提取 3 h。

1.2.1.4 固液比 将粒径为 0.425~0.850 mm 的辣椒皮粉,分别按照固液比 3:2、1:1、3:4、3:5、

1:2、1:3 加入乙醇体积分数为 20% 的石油醚溶液,搅拌提取 3 h。

1.2.1.5 提取时间 将粒径为 0.425~0.850 mm 的辣椒皮粉,按照固液比 1:2 加入到乙醇体积分数为 20% 的石油醚溶液中,分别搅拌提取 1、2、3、4、5、6 h。

1.2.2 辣椒素提取的正交试验 在单因素试验结果的基础上,对干红辣椒中辣椒素提取过程中混合溶剂中的乙醇体积分数、固液比、提取时间进行三因素三水平的 $L_9(3^3)$ 正交试验(试验设计见表 1),确定干红辣椒中辣椒素提取的最佳工艺条件。

表 1 干红辣椒中辣椒素提取条件的正交试验设计

水平	因素		
	混合溶剂中乙醇体积分数(A)/%	固液比(B)	提取时间(C)/h
1	15	1:1	1
2	20	2:3	2
3	25	1:2	3

1.2.3 提取次数的确定 在上述最优的辣椒素提取条件下,分别以固液比 1:2、1:1、1:1、1:1 进行第 1、2、3、4 次提取,测定各提取液中辣椒素的提取率及纯度,以考察提取次数对辣椒素提取效果的影响。

1.3 辣椒素质量的测定

采用紫外分光光度法(FAO 紫外双比色法)^[11]测定辣椒素质量。辣椒素提取率=辣椒油树脂中辣椒素的质量/干红辣椒中辣椒素质量×100%,辣椒素纯度=辣椒油树脂中辣椒素质量/辣椒油树脂质量×100%。

2 结果与分析

2.1 干红辣椒中辣椒素提取的单因素试验结果

2.1.1 提取溶剂对辣椒素提取效果的影响 由表 2 可知,丙酮作为提取溶剂时辣椒素提取率最大,为 81.2%,乙醇次之,正己烷和石油醚对辣椒素的提取率都较小,仅为 40% 左右。

从提取液的外观和纯度来看,丙酮、乙醇作提取剂时,提取液较粘稠,辣椒素纯度较低,说明提取剂对产物提取选择性差,其原因是浸出物中含有大量的果胶等无效成分,增加了分离提取有效成分的难度和费用,对进一步纯化辣椒素等辣椒精细产品不利。正己烷和石油醚作为辣椒素提取剂时,优点是所得提取液清亮,果胶成分较少,其对应辣椒素纯度可接近 10%,缺点是提取率低。另外,正己烷价格较高。

考虑分离难度、纯化费用、安全卫生程度等因素,拟选用乙醇和石油醚的混合溶液作为辣椒素的提取溶剂

表 2 不同提取溶剂对辣椒素提取效果的影响 %

溶剂	提取率	纯度
乙醇	75.9	0.98
丙酮	81.2	0.95
石油醚	45.1	9.56
正己烷	40.0	9.59

2.1.2 混合溶剂中乙醇体积分数对辣椒素提取效果的影响 由表 3 可知,随着乙醇体积分数的增加,辣椒素提取率先增加后略微降低,辣椒素纯度先升高后降低。当乙醇体积分数增至 20% 时,辣椒素提取率较大,达 80.5%,纯度达最大,为 9.70%;当乙醇体积分数大于 20% 小于 50% 时,辣椒素提取率增加缓慢,辣椒素纯度明显降低;当乙醇体积分数增加至 50% 时,辣椒素提取率达最大,为 81.2%,但与 20% 乙醇提取率差异不大,而此时辣椒素纯度却降低为 3.98%。综上所述,选择 20% 乙醇与 80% 石油醚的混合溶液为提取剂,既能获得较高的辣椒素提取率,又能获得相对较高的辣椒素纯度。

表 3 混合溶剂中乙醇体积分数对辣椒素提取效果的影响 %

乙醇体积分数	提取率	纯度
10	65.3	9.24
20	80.5	9.70
30	80.8	6.72
40	81.0	3.74
50	81.2	3.98
60	78.5	2.42
70	76.2	2.52

2.1.3 辣椒皮粉粒径对辣椒素提取效果的影响 从表 4 可知,辣椒皮粉粒径不仅影响辣椒素提取率,也影响辣椒素纯度。当辣椒皮粉粒径大于 0.850 mm 时,辣椒素提取率和纯度均较低;当辣椒皮粉粒径介于 0~0.850 mm 时,辣椒素提取率和纯度都接近最大值,可满足提取的需要,但粒径低于 0.425 mm 的辣椒皮粉容易堵塞滤纸,所以需预先去除。因此,选用辣椒皮粉粒径 0.425~0.850 mm 为宜。

表 4 辣椒皮粉粒径对辣椒素提取效果的影响

辣椒皮粉粒径/mm	提取率/%	纯度/%
8	52.8	6.96
2	66.8	8.86
0~0.850	79.8	9.41
0~0.600	80.6	9.44
0~0.425	80.5	9.45

2.1.4 固液比对辣椒素提取效果的影响 由表 5 可知,随着固液比的减小,辣椒素提取率和纯度均先增加后趋于平稳。当固液比为 1:2 时,辣椒素提取率最大,为 81.5%,纯度最大,为 9.44%;当固液比小于 1:2 时,辣椒素提取率和纯度趋于平稳。考虑到过小的固液比并不能提高提取率和纯度,反而会增加溶剂回收的费用,因此,固液比以 1:2 为佳。

表 5 固液比对辣椒素提取效果的影响 %

固液比	提取率	纯度
3:2	50.1	9.24
1:1	70.7	9.34
3:4	77.2	9.38
3:5	80.3	9.41
1:2	81.5	9.44
1:3	81.4	9.42

2.1.5 提取时间对辣椒素提取效果的影响 从表 6 可知,随着提取时间的增加,辣椒素提取率先增加后趋于平稳,辣椒素纯度逐渐降低。当提取时间低于 3 h 时,随着提取时间的延长,辣椒素提取率迅速增加,且辣椒素纯度下降幅度较小;当提取时间增至 3 h 时,提取率接近最大值,为 82.4%,此时辣椒素纯度略微下降,为 9.44%;当提取时间超过 3 h 时,辣椒素提取率趋于平稳,而辣椒素纯度迅速下降。综合考虑,提取时间选择 3 h。

表 6 提取时间对辣椒素提取效果的影响

提取时间/h	提取率/%	纯度/%
1	65.4	9.65
2	75.6	9.48
3	82.4	9.44
4	82.6	9.14
5	82.6	8.67
6	82.7	7.73

2.2 干红辣椒中辣椒素提取的正交试验结果

由表 7 可以看出,辣椒素提取过程中各因素对辣椒素提取率影响的主次顺序为提取时间>固液比>混合溶剂中乙醇体积分数,最优组合为混合溶剂中乙醇体积分数为 25%、固液比为 1:2、提取时间为 3 h;对辣椒素纯度影响的主次顺序为混合溶剂中乙醇体积分数>固液比>提取时间,最优组合为混合溶剂中乙醇体积分数为 20%、固液比为 2:3、提取时间为 2 h。在确定辣椒素最佳提取条件时,要综合考虑各因素对辣椒素提取率和纯度两者的影响。

从表 8 可以看出,提取剂中乙醇体积分数对辣椒素纯度影响极显著,而对提取率影响相对较小。因此,乙醇体积分数应为 20%。固液比和提取时间

对辣椒素提取率影响显著,对提取物纯度影响相对较小。因此,固液比应为 1:2;提取时间应为 3 h。

综上所述,从干红辣椒中提取辣椒素的最佳条件为:混合溶剂中乙醇体积分数 20%、固液比 1:2、提取时间 3 h。经验证,在该条件下辣椒素提取率为 84.6%,辣椒素纯度可达 9.92%,是常用乙醇提取法所得辣椒油树脂中辣椒素纯度的 10 倍,这对辣椒素的进一步纯化非常有利。

表 7 干红辣椒中辣椒素提取条件的正交试验结果

试验号	因素			提取率/%	纯度/%
	A	B	C		
1	1	1	1	52.6	8.65
2	2	2	2	66.3	9.45
3	3	3	3	80.6	4.48
4	1	2	3	70.2	9.03
5	2	3	1	65.4	9.74
6	3	1	2	60.6	5.29
7	1	3	2	64.0	9.52
8	2	1	3	70.0	8.68
9	3	2	1	60.7	5.73
$K_{\text{提取率1}}$	186.8	183.2	178.7		
$K_{\text{提取率2}}$	201.7	197.2	190.9		
$K_{\text{提取率3}}$	201.9	210.0	220.8		
$R_{\text{提取率}}$	15.1	26.8	42.1		
$K_{\text{纯度1}}$	27.20	22.62	24.12		
$K_{\text{纯度2}}$	27.87	24.21	24.26		
$K_{\text{纯度3}}$	15.50	23.74	22.19		
$R_{\text{纯度}}$	11.70	1.12	0.14		

表 8 干红辣椒中辣椒素提取条件的正交试验方差分析结果

项目	变异来源	偏差平方和	自由度	均方	F 值
提取率	A	50.0	2	25.0	12.5[*]
	B	119.8	2	59.9	30.0*
	C	312.8	2	156.4	78.2*
	误差	4	2	2	
纯度	A	16.42	2	8.21	99.51**
	B	0.17	2	0.09	1.03
	C	0.40	2	0.20	2.42
	误差	0.33	2	0.165	

注: [*]表示在 0.1 水平上差异显著,*表示在 0.05 水平上差异显著,**表示在 0.01 水平上差异极显著。

2.3 提取次数对辣椒素提取效果的影响

由表 9 可知,随着提取次数增加,辣椒素累计提取率先增加后趋于平稳,而辣椒素纯度不断下降。当提取次数为 2 次时,辣椒素累计提取率已达到 98.8%,此时纯度为 9.85%~9.92%;当提取次数

超过 2 次时,随着提取次数增加,辣椒素累计提取率趋于稳定,但纯度迅速下降。因此,提取次数以 2 次为宜,即提取辣椒素的固液比总值为 1:3,分 2 次提取,第 1 次为 1:2,第 2 次为 1:1。

表 9 不同提取次数条件下的辣椒素提取率和纯度 %

提取次数	提取率	累计提取率	纯度
第 1 次	84.6	84.6	9.92
第 2 次	14.2	98.8	9.85
第 3 次	0.8	99.6	8.21
第 4 次	0.3	99.9	7.04

3 结论与讨论

天然辣椒素在农药、医药、轻工、食品添加剂等方面具有较高的应用价值^[12]。尽管我国是辣椒的资源大国,但是,目前我国所需的高纯辣椒碱类化合物(纯度 92%以上)几乎全部依赖进口。原因是辣椒素要具有市场价值,必须具有较高的纯度。而要得到较纯的辣椒素,需要对辣椒油树脂经过多步纯化^[13],纯化步骤多,导致最后辣椒素的总收率低。辣椒素粗提物中辣椒素纯度越低,杂质越多,纯化步骤越多。若要提高干红辣椒中较纯辣椒素的总收率,从辣椒素粗提物的角度来看,不仅要有高的提取率,还要有尽可能高的辣椒素纯度。

目前,从辣椒中提取辣椒素的方法有氢氧化钠法^[14]、乙醇提取法^[15]、超临界流体萃取法^[16]和微波法^[17]。上述方法中,最适用于工业生产的是乙醇提取法。

本研究仍采用易实现工业化应用的溶剂法从干红辣椒中提取辣椒素,以辣椒油树脂中辣椒素提取率和纯度为指标,选出合适的提取溶剂。通过提取溶剂的单因素试验发现,单一溶剂很难同时满足辣椒素提取的上述 2 个指标,极性相对大一些的溶剂有利于得到提取率较高的辣椒素,乙醇对应的提取率可达 75.9%,丙酮对应的提取率可达 81.2%,但两者的缺陷是所得辣椒油树脂中辣椒素纯度相对较低;而极性相对小一些的溶剂有利于获得纯度较高的辣椒素,石油醚和正己烷分别对应的辣椒油树脂中辣椒素纯度为 9.56%、9.59%,但缺点是辣椒素提取率低。因此,本研究在满足溶剂具有较高安全性的前提下,考虑将某个极性相对较高的溶剂与某个极性相对较低的溶剂混溶,在某个比例下,可能能够兼顾辣椒素提取率和纯度 2 个指标。考虑到乙醇在成本和安全性方面均优于丙酮,且石油醚的成本远低于正己烷以及乙醇与石油醚能以任意比例混

溶,故选择用乙醇与石油醚的混合物作为从干红辣椒中提取辣椒素的溶剂。

通过对提取剂中乙醇体积分数、辣椒皮粉粒径、固液比、浸取时间、提取次数进行单因素和正交试验,以乙醇和石油醚的混合溶剂提取干红辣椒中辣椒素的优化参数为辣椒皮粉粒径 0.425 ~ 0.850 mm、乙醇体积分数 20%、固液比 1:3(分2次提取,第1次为1:2,第2次为1:1)、提取时间3 h,在该条件下,干红辣椒中辣椒素的提取率可达 98.9%;提取产物辣椒素的纯度可达 9.92%,是普通乙醇提取法的 10 倍,这有利于提高下一步对辣椒油脂中辣椒素的纯化效率和辣椒素产品的总收率。

参考文献:

- [1] 朱书平. 红辣椒中辣椒素的提取纯化及其检测方法研究[D]. 长沙:湖南师范大学,2006.
- [2] 黎万寿,陈幸. 辣椒的研究进展[J]. 中国中医药信息杂志,2002,9(3):82-84.
- [3] Henderson D E, Slickman A M. Quantitative HPLC determination of the antioxidant activity of capsaicin on the formation of lipid hydroperoxides of linoleic acid: A comparative study against BHT and melatonin[J]. J Agric Food Chem,1999,47(7):2563-2570.
- [4] Yoshioka M, Matsuo T. Effects of capsaicin in abdominal fat and serum free-fatty acids in exercise-trained rats [J]. J Nutr Res,2000,20(7):1040-1045.
- [5] Epstein J B, Marcoe J H. Topical application of capsaicin for treatment of oral neuropathic pain and trigeminal neuralgia[J]. Oral Surg Oral Med Oral Pathol,1994,77(2):135-140.
- [6] 陈来同. 41 种生物化学产品生产技术[M]. 北京:金盾出版社,1994:258-260.
- [7] Neil L. A high yield method for the extraction and purification of capsaicin[J]. J Agric Food Chem,1997,25(6):149.
- [8] 董新荣,刘仲华,庄杨,等. 辣椒中辣椒素与色素提取的优化研究[J]. 化学与生物工程,2006,23(2):28-30.
- [9] 孙平,唐小华,卜庆珍,等. 辣椒素提取工艺的比较[J]. 食品科学,2008,29(8):238-239.
- [10] 高彦祥. 食用天然色素超临界二氧化碳提取的研究[J]. 中国食品添加剂,1995(2):13-17.
- [11] 高蓝,李浩明,赵爱云,等. 从辣椒精中分离辣味物质方法的研究[J]. 西北植物学报,1997,17(3):387-391.
- [12] Watts J L. Anti-fouling coating composition containing capsaicin:US,5397385[P]. 1995-03-14.
- [13] Paprika O. Specification for identify and purity of certain food additives[J]. FAO Food and Nutrition Paper,1990,49:52-56.
- [14] 赵爱云. 辣椒精中辣椒碱的提取工艺[J]. 食品与发酵工业,2002(28):7-9.
- [15] 施飞群. 红辣椒中辣椒碱和辣椒红色素的提取[J]. 化学世界,1994,35(3):158-160.
- [16] 张彦雄,邱建生. 辣椒碱类化合物及脱色辣椒精生产技术研究[J]. 贵州林业科技,2001,29(4):1-8,18.
- [17] 陈猛,袁东星,许鹏翔. 微波法萃取辣椒中的辣椒碱的研究[J]. 食品科学,1999(10):25-27.