

辣椒精中辣椒碱类化合物的纯化方法

曹珍珍¹, 周林燕¹, 毕金峰¹, 李淑荣^{2,*}, 关云静¹

(1. 中国农业科学院农产品加工研究所/农业部农产品加工重点实验室, 北京 100193;

2. 北京农业职业学院, 北京 102442)

摘要:辣椒中辣椒红素提取后产生大量的副产物辣椒精,为提高辣椒资源的综合利用,本研究以辣椒精为原料,采用低浓度乙醇萃取-离子交换树脂纯化-重结晶联用的方法制备辣椒碱类化合物。研究采用正交实验设计对低浓度乙醇萃取法的工艺进行优化,采用单因素实验方法对D201树脂纯化法和重结晶法的工艺进行优化,最后采用气-质联用法(GC-MS)对纯化效果进行评价。研究表明低浓度乙醇萃取的最佳工艺为:乙醇浓度50%、料液比1:30、萃取时间20min;D201树脂纯化的最佳工艺为上样液浓度8.45mg/mL、上样量4倍柱体积(BV)、上样速度1.5BV/h,解吸液浓度70%乙醇、解吸液pH4、解吸速度3BV/h,解吸液用量20.5BV,得辣椒碱类化合物的解吸率为70.72%;重结晶的最佳工艺为结晶溶剂水、结晶pH11.32、结晶温度20℃。GC-MS分析结果表明,纯化后晶体中的辣椒碱类化合物含量约为原料中的2.11倍,其中辣椒碱的相对含量为62.00%、二氢辣椒碱的相对含量为34.84%。该纯化工艺获得了较好的纯化效果,并有效降低了辣椒碱类化合物的制备成本、提高产品的安全性。

关键词:辣椒碱类化合物,萃取,纯化,D201树脂,重结晶,气-质联用

Study on purification of capsaicinoids from capsicum oleoresin

CAO Zhen-zhen¹, ZHOU Lin-yan¹, BI Jin-feng¹, LI Shu-rong^{2,*}, GUAN Yun-jing¹

(1. Institute of Agro-Products Processing Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences/

Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture, Beijing 100193, China;

2. Beijing Vocational College of Agriculture, Beijing 102442, China)

Abstract: A combined method of extraction and purification of capsaicinoids from capsicum oleoresin was investigated in this study. The orthogonal experiment was used to optimize the process of extraction in low concentration ethanol, and results showed that the ideal conditions were as follows: ethanol concentration 50%, the ratio of material to solvent 1:30, extraction temperature 30℃. D201 resin was proved to be suitable to purify capsaicinoids, as the dynamic adsorption/desorption characteristic curves indicated that D201 had strong adsorption ability and a relatively high desorption rate. Further process optimization experiment demonstrated that the optimal conditions of purification by D201 resin with a desorption percentage of 70.72% were as follows: sample concentration 8.45mg/mL, sample amount 4BV, sample rate 1.5BV/h, elution concentration 70%, elution pH4, elution rate 3BV/h and elution amount 20.5BV. After purified by the D201 resin method, sample was crystallized with distilled water as crystallization solvent. And results showed that pH11.32 and temperature 20℃ were the best parameters. Finally, the purification efficiency was evaluated by the GC-MS method, indicating that concentration of capsaicinoids in crystals was as 2.11 times as in raw materials, and the relative contents of capsaicin and dihydrocapsaicin were 62.00% and 34.84%, respectively. Therefore the conclusion was obtained that the combination of extraction in low concentration ethanol, purification by ion-exchange resin and recrystallization was feasible, as it achieved the purpose of low cost and high purity.

Key words: capsaicinoids; extraction; purification; D201 resin; recrystallization; GC-MS method

中图分类号: TS255

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)06-0147-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.06.025

辣椒碱类化合物是辣椒中的辛辣成分,属于香草酰胺类生物碱。研究表明,辣椒碱类化合物是一种天然的广谱抑菌剂,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、

李斯特菌、沙门氏菌、绿脓杆菌、芽孢杆菌等常见的食品腐败菌和致病菌具有一定的抑制作用,可有效降低食品的微生物性污染^[1-5]。因此,辣椒碱类化合物

收稿日期: 2014-06-11

作者简介: 曹珍珍(1989-),女,在读硕士研究生,主要从事农产品加工与贮藏理论与技术方面的研究。

* 通讯作者: 李淑荣(1968-),女,博士,研究员,主要从事农产品贮藏理论与技术方面的研究。

基金项目: 农业部公益性(农业)行业科研专项(201303079);新疆生产建设兵团科技支疆计划(2013AB020)。

在食品保鲜方面具有一定的应用前景。

辣椒碱类化合物的提取原料以干红辣椒为主。为提高辣椒资源的综合利用和降低辣椒碱类化合物的提取成本,一些学者也尝试以辣椒红素提取的副产物辣椒精为原料提取辣椒碱类化合物。辣椒精是辣椒提取红色素后剩余的渣滓,其物质成分和含量与干红辣椒不同,因此提取方法和工艺也存在一定差异。目前辣椒碱类化合物的提取纯化方法研究已经多见报道,其中以干红辣椒为原料的提取纯化方法研究包括酸碱萃取法^[6]、有机溶剂萃取法^[7]、柱层析法^[8-10]、重结晶法^[11]、超临界CO₂流体萃取法^[12]、分子蒸馏法^[13]和高效逆流色谱法^[14]等,研究已经系统、完善;以辣椒精为原料的提取纯化方法研究包括酸碱萃取法^[15-17]、有机溶剂萃取法^[18-19]、重结晶法等,碱液及有机溶剂用量大,研究缺乏系统性,提取物不能直接用于食品保鲜,需要进一步的改进。

本研究以辣椒精为原料,采用低浓度乙醇萃取-大孔树脂纯化-重结晶法提取纯化的方法制备辣椒碱类化合物,福林-酚法测定辣椒碱类化合物含量,对提取纯化工艺进行优化,并对产品纯度进行评价,以期以最低的成本获得纯度高、安全性好的辣椒碱类化合物,为其在食品保鲜中的应用提供一定的基础。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

辣椒精(辣椒碱类化合物含量为30%~40%) 获赠于晨光生物科技集团股份有限公司;D201强碱性阴离子交换树脂材料(湿真密度:1.060~1.100g/mL,有效粒径:0.400~0.700mm,粒度范围≥95%:0.315~1.25mm,pH使用范围:1~14) 购于安徽三星树脂科技有限公司。

1.6cm×20cm玻璃层析柱 上海沪西分析仪器厂;DBS-100型自动收集器 上海沪西分析仪器厂;DHL-B型恒流泵 上海沪西分析仪器厂;RE-52AA型旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂;YP10002型电子天平 上海佑科仪器仪表有限公司;HH-4型数显恒温水浴锅 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;DHP-9140A型电热恒温鼓风干燥箱 上海一恒科学仪器有限公司;pB-10 Sartorius型普及型pH计 美国赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;GL-20G-II型高速冷冻离心机 上海安亭科学仪器厂;TU-1901型双光束紫外可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司;GC-MS-QP2010Plus型气相色谱-质谱联用仪 日本SHIMADZU公司。

1.2 实验方法

1.2.1 辣椒碱类化合物含量测定 辣椒碱类化合物含量测定参照Bajaj的方法^[20],略做修改。

1.2.1.1 辣椒碱标准曲线的制备 准确称取辣椒碱标准品10mg溶解于10mL甲醇中,得1mg/mL的辣椒碱标准溶液备用。分别量取40、60、80、100、120、140、160μL辣椒碱标准溶液置于10mL刻度试管中,依次加入0.5mL福林酚试剂和6.5mL蒸馏水,静置3min后,加入1mL饱和Na₂CO₃溶液,混匀,最后用蒸馏水定容

至10mL,静置1h后在760nm下测定吸光值。

1.2.1.2 辣椒碱类化合物含量的测定 称取一定量的样品溶解于10mL甲醇中,依次加入0.5mL福林酚试剂和6.5mL蒸馏水,静置3min后,加入1mL饱和Na₂CO₃溶液,混匀,最后用蒸馏水定容至10mL,静置1h后在760nm下测定吸光值。以辣椒碱标准曲线为标准计算含量。

1.2.2 低浓度乙醇萃取法初步纯化辣椒碱类化合物

参照董新荣等^[21]的方法,采用低浓度乙醇萃取法对辣椒精进行初步除杂。在单因素实验的基础上,采用正交实验对工艺参数进行进一步优化,以萃取剂浓度、料液比、萃取时间为考察因素,辣椒碱类化合物的萃取率为考察指标,设计L₉(3⁴)正交实验。实验中萃取温度为30℃。因素水平见表1。

表1 因素水平表
Table 1 The levels and factors table

水平	因素		
	A 萃取剂浓度(%)	B 料液比(g/mL)	C 萃取时间(min)
1	40	1:20	20
2	50	1:30	30
3	60	1:40	40

1.2.3 树脂预处理 将D201强碱性阴离子大孔树脂材料用蒸馏水初步清洗;之后用95%乙醇浸泡24h,初步除杂,并使其充分溶胀;然后装柱,用蒸馏水冲洗至无醇味;再用5BV的5% HCl以约6BV/h的流速清洗,并浸泡2~4h,放尽酸液,用蒸馏水冲洗至中性;最后用5BV的5% NaOH以约6BV/h的流速清洗,并浸泡2~4h,放尽碱液,用蒸馏水冲洗至中性,备用。

1.2.4 动态吸附、解吸特性分析 称取预处理后的湿树脂21.20g(20mL),湿法装柱,待其平衡,用辣椒碱类化合物浓度为4.23mg/mL的上样液以3BV/h的流速上样,收集流出液,测定不同体积流出液中的辣椒碱类化合物浓度。以流出液体积为横坐标,流出液中辣椒碱类化合物浓度为纵坐标,绘制动态吸附曲线。

吸附饱和后,用少量蒸馏水洗去树脂表面的杂质,然后用70%乙醇溶液以3BV/h的流速进行解吸,收集解吸液,测定不同体积解吸流出液中的辣椒碱类化合物浓度。以流出液体积为横坐标,流出液中辣椒碱类化合物浓度为纵坐标,绘制动态解吸曲线。

1.2.5 动态吸附条件的优化

1.2.5.1 上样液浓度对吸附效果的影响 用50%乙醇将上样贮液分别稀释、定容至原来的4.0、3.5、3.0、2.5、2.0、1.5倍,配制成辣椒碱类化合物浓度分别为4.23、4.83、5.64、6.76、8.45、11.27mg/mL的上样液。

称取预处理后的湿树脂21.20g(20mL),湿法装柱,待其平衡。然后分别用各浓度的上样液以3BV/h的流速上样,收集上样余液,用50%乙醇定容至100mL,测定辣椒碱类化合物的含量,计算不同上样液浓度下D201树脂对辣椒碱类化合物的吸附量。

1.2.5.2 上样流速对吸附效果的影响 称取预处理

后的湿树脂21.20g (20mL), 湿法装柱, 待其平衡, 用辣椒碱类化合物浓度为8.45mg/mL的上样液分别以1.5、2.25、3、3.75、4.5BV/h的流速上样, 收集上样余液, 用50%乙醇定容至100mL, 测定辣椒碱类化合物的含量, 计算不同上样流速下D201树脂对辣椒碱类化合物的吸附量。

1.2.6 动态解吸条件的优化

1.2.6.1 解吸液浓度对解吸效果的影响 称取预处理后的湿树脂21.20g (20mL), 湿法装柱, 待其平衡, 用辣椒碱类化合物浓度为8.45mg/mL的上样液以1.5BV/h的流速进行上样吸附, 收集流出液, 用50%乙醇定容至100mL, 测定辣椒碱类化合物的含量, 计算吸附量。

吸附了辣椒碱类化合物的D201树脂, 用蒸馏水冲洗至无色澄清, 分别用500mL pH4的40%、50%、60%、70%、80%、90%乙醇溶液以3BV/h的流速进行解吸, 收集解吸液, 测定辣椒碱类化合物的含量, 计算不同解吸液浓度条件下的动态解吸率。

1.2.6.2 解吸液pH对解吸效果的影响 按照1.2.6.1中的方法上样、计算吸附量。吸附了辣椒碱类化合物的D201树脂, 用蒸馏水冲洗至无色澄清, 用500mL pH分别为2、4、6、8、10的70%乙醇溶液以3BV/h的流速进行解吸, 收集解吸液, 测定辣椒碱类化合物的含量, 计算不同解析液pH条件下的动态解吸率。

1.2.6.3 解吸流速对解吸效果的影响 按照1.2.6.1中的方法上样、计算吸附量。吸附了辣椒碱类化合物的D201树脂, 用蒸馏水冲洗至无色澄清, 用500mL pH4的70%乙醇溶液分别以1.5、2.25、3、3.75、4.5BV/h的流速进行解吸, 收集解吸液, 测定辣椒碱类化合物的含量, 计算不同解析液流速条件下的动态解吸率。

1.2.7 吸附量、解吸率的计算 吸附量是指单位质量树脂吸附的被吸附物质的质量, 计算公式如下:

$$Q = \frac{(m_0 - m_1)}{m} \quad \text{式(1)}$$

解吸率是指单位质量树脂上解吸下来的物质的质量与被吸附的该物质的质量之比, 计算公式如下:

$$\eta = \frac{m_2}{(m_0 - m_1)} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

式中: Q 是树脂吸附量 (mg/g); η 是树脂解吸率 (%); m_0 、 m_1 和 m_2 分别是原液、上样余液和解吸液中辣椒碱类化合物的质量 (mg); m 是树脂质量 (g)。

1.2.8 重结晶法工艺优化 将树脂解吸液旋蒸浓缩后, 以水为结晶溶剂重结晶进一步除杂, 分别考察pH、温度等条件对结晶效果的影响。

在温度20℃条件下, 分别考察pH10.01、10.57、11.32、11.98对结晶速度、结晶量、晶体形态等因素的影响; 在pH11.32的条件下, 分别考察温度4、10、20℃对结晶速度、结晶量、晶体形态等因素的影响。

1.2.9 纯化效果的评价 参照纪良霞等^[2]的方法, 采用GC-MS方法对辣椒精及纯化后的辣椒碱类化合物晶体进行分析。实验条件如下: 色谱条件: DB-1弹性石英毛细管柱, 30m×0.25mm×0.25μm, 载气为高纯氦气, 柱前压47kPa, 分流比1:10, 进样口温度250℃,

接口温度230℃。升温程序: 120℃以5℃/min升至210℃, 再以3℃/min升至225℃, 最后以8℃/min升至270℃并保持10min。质谱条件: EI离子源, 电子能量70eV, 电子倍增器1.5kV, 溶剂延迟2min, 扫描范围33~500amu, 进样量1μL, 全扫描方式。

1.2.10 数据处理 以上所有实验重复三次, 数据处理及图表绘制采用Excel、Origin 7.5和SPSS 17.0等方法。

2 结果与分析

2.1 低浓度乙醇萃取正交实验

经单因素实验分别对萃取剂浓度、料液比、萃取时间、萃取温度、萃取次数等因素进行了考察^[2], 在此基础上, 进行正交实验对萃取剂浓度、料液比及萃取时间等因素进行进一步优化(表2)。各因素的影响顺序为A>B>C, 即萃取剂浓度>料液比>萃取时间。由K值分析得出最佳的萃取工艺条件应为A₃B₃C₃。方差分析结果表明, 因素A对萃取率有极显著的影响, 因素B对萃取率有显著性影响, 因素C对萃取率没有显著性影响(表3)。

单因素实验结果表明, 萃取剂浓度为50%时所得辣椒碱类化合物的萃取率为萃取剂浓度为60%时的77.57%, 但是萃取剂浓度为50%时, 可有效去除色素等杂质, 萃取液颜色浅, 萃取剂浓度为60%时, 辣椒红素的浸出量大, 影响后续的纯化工艺。因此选择最佳萃取工艺为A₂B₃C₃, 即乙醇浓度50%、料液比1:30、萃取时间20min。验证实验结果表明, 在最佳萃取工艺条件下, 辣椒碱类化合物的萃取率为65.75%。

表2 低浓度乙醇萃取L₉(3⁴)正交实验结果
Table 2 The results and analysis of orthogonal design experiment

实验号	A	B	C	萃取率 (%)
1	1	1	1	4.88±0.04
2	1	2	2	14.15±5.47
3	1	3	3	20.84±0.50
4	2	1	2	43.85±0.33
5	2	2	3	63.23±2.26
6	2	3	1	64.10±0.73
7	3	1	3	79.72±0.29
8	3	2	1	83.74±1.93
9	3	3	2	86.14±0.01
K ₁	39.87	128.45	152.72	
K ₂	171.18	161.12	144.14	
K ₃	249.60	171.08	163.79	
R	209.73	42.63	11.07	

表3 低浓度乙醇萃取实验方差分析结果
Table 3 The results of variance analysis

方差来源	离差平方和	自由度	MS	F值	显著性
A	7486.33	2	3743.17	485.46	p<0.01
B	331.55	2	165.78	21.50	p<0.05
C	64.68	2	32.34	4.19	p>0.05

2.2 D201树脂纯化实验

2.2.1 动态吸附曲线 以浓度为4.34mg/mL的辣椒碱类化合物上样液上样,随着上样量的增加,流出液中辣椒碱类化合物的浓度不断增加,当流出液1.5BV时,辣椒碱类化合物泄漏,泄漏点约为0.09;流出液2~4BV时,流出液中辣椒碱类化合物的浓度增加缓慢,D201树脂对辣椒碱类化合物的吸附能力强;流出液4~6BV时,流出液中辣椒碱类化合物的浓度迅速增加,D201树脂对辣椒碱类化合物的吸附能力降低(图1)。本实验中为减少上样液的浪费,在后期工艺优化过程中选择最佳上样量为4BV。

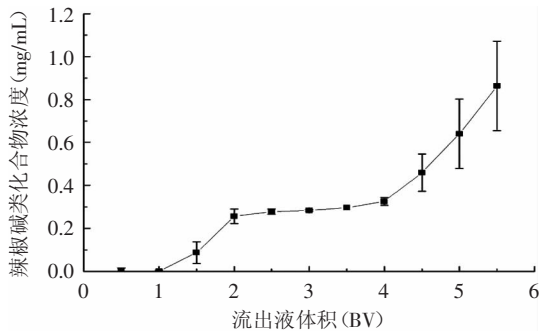


图1 D201树脂对辣椒碱类化合物的动态吸附曲线

Fig.1 Dynamic adsorption curve of D201 resin for capsaicinoids

2.2.2 动态解吸曲线 D201树脂对辣椒碱类化合物的动态解吸曲线显示,解吸液体积为0.5BV时有辣椒碱类化合物被解吸;之后随着解吸液体积的增加,解吸液中辣椒碱类化合物的浓度急剧增大,在2.5BV时增加到最大,为1.11mg/mL;之后解吸液中辣椒碱类化合物的浓度逐渐降低,20.5BV时降低到0.526mg/mL,解吸率达到67.81%(图2)。动态解吸曲线略有拖尾现象,说明D201树脂对辣椒碱类化合物的吸附能力强,而解吸液的解吸能力较弱,需通过优化解吸工艺来提高解吸率^[23-24]。同时,为增大解吸率、同时节约解吸时间,本实验后期工艺优化过程中选择最佳解吸液体积为20.5BV。

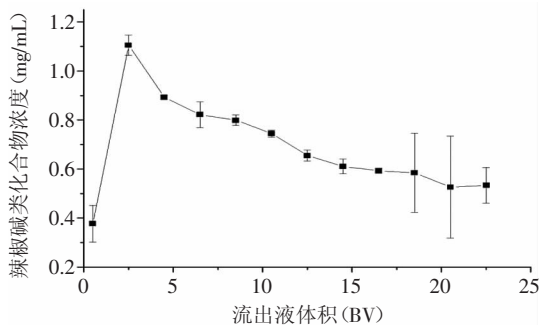


图2 D201树脂对辣椒碱类化合物的动态解吸曲线

Fig.2 Dynamic desorption curve of D201 resin for capsaicinoids

2.2.3 上样条件对上样效果的影响 随着上样液浓度的增加,上样量逐渐增加,上样液浓度为8.45mg/mL时,吸附量最大为16.07mg/g湿树脂,因此选取最佳上样液浓度为8.45mg/mL;随着上样速度的降低,上样

量逐渐增加,上样速度为1.5BV/h时,吸附量最大为16.26mg/g(如图3)。如果继续降低上样速度到1BV/h,会增加上样时间至4h,使辣椒碱类化合物与树脂材料的结合时间延长,影响后期的解吸效果,因此选择最佳上样速度为1.5BV/h。

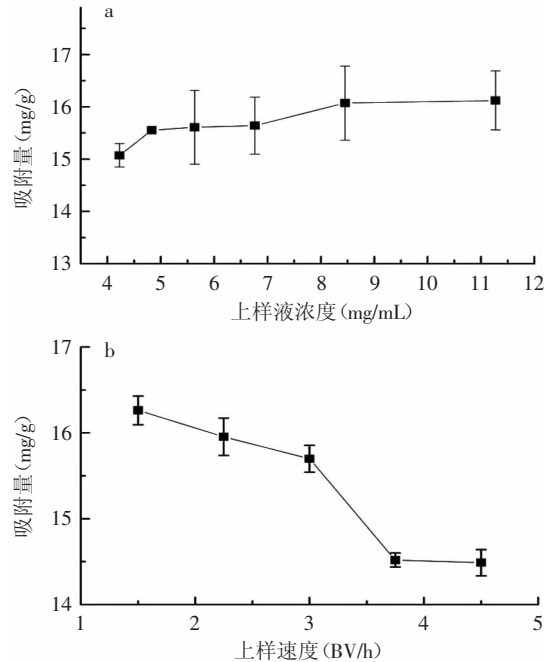


图3 上样液浓度、上样速度对吸附量的影响

Fig.3 The influence of sample concentration and sample flow rate on adsorption

2.2.4 解吸条件对解吸效果的影响 随着解吸液浓度的增加,辣椒碱类化合物的解吸率逐渐增加,当解吸液浓度为70%时,解吸率为70.72%,之后解吸率增加缓慢,且解吸液中的色素含量明显增加;随着解吸液pH的增加,辣椒碱类化合物的解吸率逐渐降低,pH2~4时解吸率下降缓慢,且pH2时辣椒红色素的解吸量明显增大;随着解吸速度的增加,辣椒碱类化合物的解吸率先增加后减小,解吸速度3BV/h时解吸率最大为70.72%(图4)。因此选择最佳解吸液浓度、解吸液pH和解吸流速分别为70%乙醇、pH4和3BV/h。

实验得出了与张郁松^[8]、张阳等^[10]、董新荣等^[25]相似的实验结果,强碱性阴离子树脂材料对辣椒碱类化合物的吸附量大、解吸率相对较高,适用于辣椒碱类化合物的纯化。这是因为辣椒碱类化合物是弱酸性物质,容易和强碱性树脂材料结合,并容易被强酸性物质取代而解吸下来。同时树脂材料的处理量大、可再生性强、成本低、适用于工业化生产,因此适用于本研究中辣椒碱类化合物的纯化。

2.3 重结晶

将辣椒碱类化合物溶液的pH调节到12,使其充分溶解。之后调节pH,随着pH的降低,辣椒碱类化合物的结晶时间逐渐缩短、结晶量逐渐增大,而纯度逐渐降低,当pH降至10时辣椒碱类化合物溶液变浑浊、无晶体产生(表4)。综合考虑结晶速度、结晶量、晶体

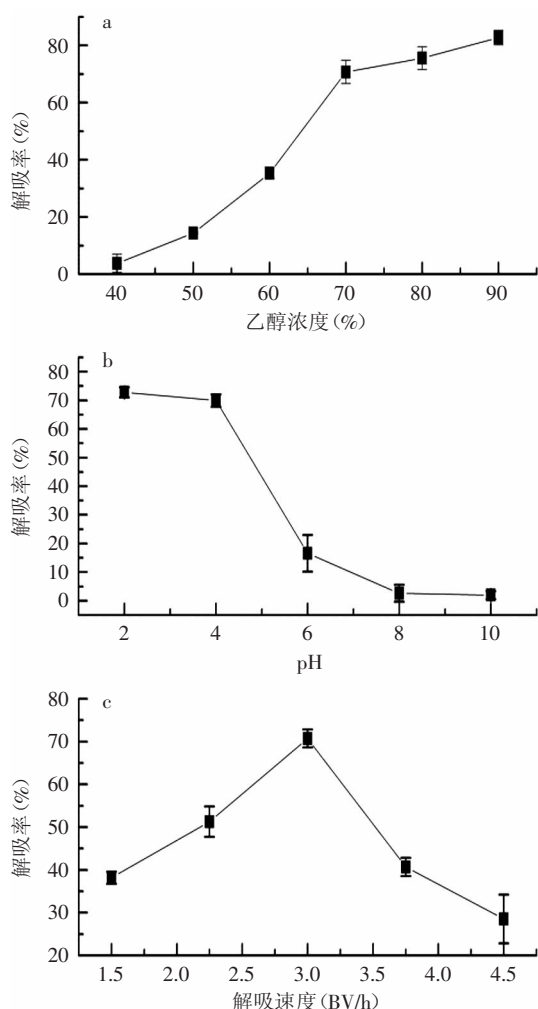


图4 乙醇体积分数、解吸液pH和解吸速度对解吸率的影响
Fig.4 The influence of ethanol volume fraction, pH value and elution flow rate on desorption percentage

形态,选取pH11.32为最佳结晶pH。

结晶温度分别为10℃和20℃时,辣椒碱类化合物的结晶时间短、结晶量大、晶体形状完整,且两种条件下结晶效果无显著性差异;当温度降到4℃时,结晶时间长、结晶量小、晶体形状不完整(表4)。这可能是由于低温时辣椒碱成核速度和结晶生长速度减慢,导致结晶时间延长、产量降低。此外,低温对结晶生长速度的影响大于对成核速度的影响,因此当温度降到4℃时,结晶为粉末状^[17]。从结晶量和能耗等方面考虑,选择接近于室温的20℃为最佳结晶

表4 辣椒碱类化合物的结晶效果评价

Table 4 Evaluation of capsaicinoids crystallization

	结晶时间	结晶量	结晶性状
pH	10.01	-	溶液浑浊,无结晶
	10.57	结晶时间很短(约1h)	结晶量大
	11.32	结晶时间短(约2h)	结晶量稍大
	11.98	结晶时间长(约12h)	结晶量小
温度(℃)	4	结晶时间长(约12h)	结晶量小 粉末状,白色
	10	结晶时间短(约1h)	结晶量大
	20	结晶时间短(约1h)	结晶量大

温度。因此,最佳结晶工艺条件为pH11.32、温度20℃。在此工艺条件下,辣椒碱类化合物的回收率为86.91%。

2.4 纯化效果评价

将辣椒精和经过低浓度乙醇萃取、D201树脂和重结晶法纯化后的辣椒碱类化合物晶体分别进行GC-MS分析。结果如图5所示,纯化产品中的色素、油脂等杂质含量明显降低,辣椒碱类化合物的含量明显提高、约为原料中含量的2.11倍。通过标准谱库检索对各色谱峰相应的质谱图进行定性分析,并采用不做校正的峰面积归一化法得出各组分的相对含量,结果如表5所示。纯化前后辣椒碱类化合物各单体的种类没有变化,其中辣椒碱的相对含量为62.00%、二氢辣椒碱的相对含量为34.84%。这与纪良霞等^[22]测得的辣椒油树脂中的成分存在较大差别,可能是由原料不同、不同萃取剂对物质的萃取能力不同等原因造成的。

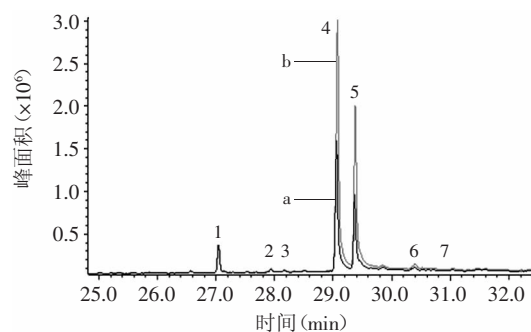


图5 辣椒碱类化合物的GC-MS谱图

Fig.5 The GC-MS spectra of capsaicinoids

注:a:纯化前,b:纯化后;1:2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4甲基)苯酚;2:壬酰香荚兰胺;3:降二氢辣椒碱;4:辣椒碱;5:二氢辣椒碱;6:高辣椒碱;7:高二氢辣椒碱。

3 结论

低浓度乙醇萃取辣椒碱类化合物,可有效去除辣椒精中的脂类及色素类物质,起到了初步纯化的效果,萃取的最佳工艺为:乙醇浓度50%,料液比1:30,萃取时间20min;D201树脂纯化辣椒碱类化合物可进一步去除色素等杂质,解吸液呈无色或淡黄色,吸附量为16.07mg/g湿树脂,解吸率为70.72%,最佳纯化工艺为:上样液浓度8.45mg/mL、上样量4BV、上样速度1.5BV/h,解吸液浓度70%乙醇、解吸液

表5 纯化前后样品的GC-MS分析结果
Table 5 The results of capsaicinoids samples before and after purification

名称	保留时间 (min)	分子式	峰面积		相对含量(%)	
			纯化前	纯化后	纯化前	纯化后
2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基)苯酚 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)- 4-methyl]Phenol-	27.114	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	186597.30±71005.98	136424.00±24067.18	2.51±0.40	0.35±0.01
壬酰香荚兰胺Nonyl Vanillylamide	28.015	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃	76879.33±24495.47	185432.70±39071.45	0.83±0.05	0.47±0.03
降二氢辣椒碱Nordihydrocapsaicin	28.581	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃	21331.33±4980.04	90174.67±27257.98	0.33±0.09	0.23±0.04
辣椒碱Capsaicin	29.137	C ₁₈ H ₂₇ NO ₃	5811686.00±2084179.00	19663117.00±2968932.00	61.86±0.80	62.00±0.31
二氢辣椒碱Dihydrocapsaicin	29.439	C ₁₈ H ₂₉ NO ₃	3209799.00±1062322.00	18383437.00±2432391.00	34.39±0.62	34.84±0.54
高辣椒碱Homocapsaicin	30.476	C ₁₉ H ₂₉ NO ₃	44236.33±19521.15	594082.00±145017.10	0.46±0.07	1.50±0.13
高二氢辣椒碱Homodihydrocapsaicin	30.8	C ₁₉ H ₃₁ NO ₃	9516.667.00±6106.80	246249.30±64197.85	0.10±0.03	0.62±0.06

pH4, 解吸速度3BV/h; 以水为结晶溶剂结晶两次得白色、针状辣椒碱类化合物晶体, 最佳工艺为: 结晶溶剂pH11.32, 结晶温度20℃。

GC-MS的分析结果表明纯化后辣椒碱类化合物的含量明显提高, 约为原料中含量的2.11倍; 纯化前后辣椒碱类化合物各单体的种类没有变化, 其中辣椒碱的相对含量为62.00%、二氢辣椒碱的相对含量为34.84%。

参考文献

- [1] 魏西玉, 帅莉, 郭道森, 等. 辣椒碱的抑菌活性研究[J]. 食品科学, 2006, 27(8): 76-78.
- [2] 郭丽, 王巧珍, 朱林, 等. 辣椒碱抗病原菌活性及其在番茄酱防腐中的应用[J]. 合肥工业大学学报, 2006, 29(1): 117-121.
- [3] 安中立. 辣椒制品辣度分级及辣椒碱的抑菌研究[D]. 重庆: 西南大学, 2008.
- [4] 刘可春, 韩利文, 党立, 等. 辣椒碱的抑菌效果研究[J]. 山东科学, 2007, 20(2): 38-40.
- [5] Jones N L, Shabib S, Sherman P M. Capsaicin as an inhibitor of the growth of the gastric pathogen *Helicobacter pylori* [J]. FEMS Microbiology Letters, 1997, 146(2): 223-227.
- [6] 胡震, 张利, 于海莲. 辣椒碱的提取工艺[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(6): 87-90.
- [7] 张郁松. 碱性乙醇法提取辣椒碱的工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(1): 70-73.
- [8] 张郁松. 大孔树脂法纯化辣椒碱的工艺[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(2): 31-34.
- [9] 张世文, 汪万法. 离子交换法制备高纯辣椒碱类化合物[J]. 集美大学学报: 自然科学版, 2002, 7(3): 208-211.
- [10] 张阳, 王立升, 周永红, 等. 离子交换纤维柱分离纯化辣椒碱类化合物[J]. 精细化工, 2011, 28(2): 130-134.
- [11] 张世文, 姚祖凤. 萃取-结晶法制备高纯辣椒碱类化合物[J]. 吉首大学学报: 自然科学版, 2002, 23(2): 90-92.
- [12] 邓传波. 辣椒碱绿色萃取技术研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2012.
- [13] 陶红, 蒋林, 郑锡康, 等. 响应曲面法优化辣椒油树脂分离条件及分离产物的抗氧化活性测定[J]. 食品科学, 2013, 34(20): 87-93.
- [14] 朱妞, 訾荣禄. 高速逆流色谱法分离纯化辣椒碱研究[J]. 中国调味品, 2012, 37(1): 77-79.
- [15] 罗春丽, 张鹏. 酸碱-萃取法制备辣椒碱类化合物工艺探讨[J]. 食品工业科技, 2007, 28(5): 156-158.
- [16] 赵爱云, 滕大为. 辣椒精中辣椒碱的提取工艺[J]. 食品与发酵工业, 2002, 28(7): 82-83.
- [17] 艾秀珍. 辣椒碱类化合物及辣椒碱单体的提取与纯化[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [18] 任召言, 张慧. 辣椒精的精制及辣椒素的HPLC测定[J]. 中国食品添加剂, 2002(1): 75-76.
- [19] 张晓旭, 崔波, 孙菲菲. 从辣椒精中超声提取辣椒碱[J]. 食品工业, 2011(1): 91-94.
- [20] Bajaj K L, Kaur G. Colorimetric determination of capsaicin in Capsicum fruits with the Folin - Ciocalteu reagent[J]. Microchimica Acta, 1979, 71(1-2): 81-86.
- [21] 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.
- [22] 纪良霞, 王立升, 乔红运, 等. 广西指天椒辣椒油树脂成分的GC-MS分析[J]. 云南化工, 2005, 32(3): 24-26.
- [23] 张立华, 张元湖, 安春艳, 等. 石榴皮提取物的大孔树脂纯化及其抗氧化性能[J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 142-147.
- [24] Xiong C, Zhu S, Yao C, et al. Adsorption behavior of Pd(II) from aqueous solutions by D201 resin[J]. Rare Metals, 2011, 30(5): 470-476.
- [25] 董新荣, 刘仲华, 郭德音, 等. 大孔吸附树脂对辣椒素类物质的富集[J]. 应用化学, 2007, 11(24): 1245-1249.

(上接第146页)

heat gelation of casein glycomacropptide - β - lactoglobulin mixtures as affected by interactions in the aqueous phase[J]. International Dairy Journal, 2010, 20(9): 580-588.

[14] Spotti M J, Martinez M J, Pilosof A M R, et al. Rheological properties of whey protein and dextran conjugates at different

reaction times[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 38: 76-84.

[15] 钟芳. 方便(即冲即凝)豆腐花的制备及大豆蛋白速凝机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2001.

[16] 韩丽英. 大豆蛋白凝胶特性对豆腐品质影响研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2008.