

树脂-结晶法分离纯化辣椒碱研究

朱 妞

(咸阳职业技术学院, 陕西 咸阳 712046)

摘 要:粗提的辣椒碱必须经过分离纯化才有实际意义。本文采用D201阴离子交换树脂对辣椒碱粗提物进行初步分离, 然后结合采用结晶-重结晶方法进行进一步纯化, 从而得到辣椒碱晶体。研究表明: 选择无水乙醇作为结晶溶剂, 温度0℃, 时间12h, 能够得到产量大、晶体均匀、纯度高的辣椒碱晶体, 用同样的方法进行两次重结晶, 可以得到纯度95.1%的辣椒碱晶体。

关键词: 结晶; 辣椒碱; 纯化; 高效液相色谱

中图分类号: TS264.2⁺9

文献标志码: A

文章编号: 94047-(2014)01-026-03

辣椒果实可食用, 根茎可入药。近年来随着不断地深入研究, 关于辣椒的研究已经不仅局限在辣椒的食用价值和一般的药用价值。辣椒含有的主要的活性成分就是辣椒红色素和辣椒碱, 辣椒红色素色泽鲜艳而且安全无毒, 是一种天然的红色素, 是食品添加剂红色素的很好来源和优质原料^[1]。而有关辣椒碱的提取和纯化更是受到了广泛关注, 有关的研究报道很多。辣椒碱的药用价值非常高, 并且在生化农药乃至军事等各个领域都有很大程度的应用, 相关的研究国内外报道已有很多^{[2][3]}。辣椒碱具有镇痛、消炎等多种药理作用^{[4][5][6]}, 但是辣椒碱粗提物中有一些酚类物质会降低辣椒碱的镇痛作用, 故辣椒碱粗提物在临床上不但不可以诱导神经肽的活性, 起不到药效反而加剧病痛。正因为如此, 辣椒碱的提取、纯化研究变得尤为重要。

为了拓宽辣椒碱的应用范围, 提高其经济效益和价值, 有必要对辣椒碱粗提物进行进一步分离、纯化, 从而得到高纯度的辣椒碱。本研究结合考虑树脂法和结晶法对辣椒碱进行纯化, 力求得到高纯度的辣椒碱, 为辣椒碱的推广应用提供可能。树脂法利用树脂材料和辣椒碱的结构特点进行辣椒碱粗提物质的初步纯化, 回收溶剂以后提高辣椒碱的纯度, 为结晶法创造可能。结晶的原理就是利用辣椒碱在一定的结晶溶剂中的溶解度的差异实现结晶分离, 从而得到高纯度的辣椒碱, 是辣椒碱的一种有效的纯化方法。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

辣椒碱粗提物, 实验室自制; 乙醚、石油醚、无水乙醇、正己烷、苯, 西安化学试剂厂; 蒸馏水, 实验室自制; 辣椒碱标准品, 中国药品生物制品检定所; 其它试剂为分析纯。

1.2 仪器与设备

PHS-3C型精密pH计, 上海雷磁仪器厂; 旋转蒸发仪, RE-52A, 上海亚荣生化仪器厂; 循环水多用真空泵, SHB-3, 河南省巩义市英峪仪器厂; 真空干燥箱; 高效液相色谱仪: HEWLETT PACKARD1100, 美国惠普公司; 检测器: SPD-HP1100 可见紫外检测器; 数据处理系统: HP chemstation for LC, Rev.A.05.01; 电子天平, JA5003, 上海精密科学仪器厂。

1.3 试验方法

本试验将用碱性乙醇提取法自制的辣椒碱粗提物浸膏用D201阴离子树脂初步分离后, 用不同的溶剂, 选用不同的条件对初步分离的辣椒碱进行结晶和重结晶操作。

工艺路线如下: 辣椒碱粗提物浸膏→溶解→上柱→解吸→浓缩→固形物→溶剂溶解→过滤→重结晶→晶体

2 结果与分析讨论

2.1 合适的结晶溶剂

收稿日期: 2013-12-20

作者简介: 朱妞(1983—), 女, 湖南人, 助教, 研究方向: 功能高分子材料合成、改性、机理及应用。

考虑到辣椒碱的结构特点,将经过了树脂分离纯化以后的解析液浓缩,回收有机溶剂。试剂的选择主要是正己烷、无水乙醇、石油醚和乙醚。将浓缩浸膏用上述的结晶溶剂在80℃的条件下分别溶解,充分溶解以后在在0℃的条件下进行结晶,计算辣椒碱含量,结果见表1。

表1 不同结晶溶剂的结晶效果
Table1 effects of different kinds of crystal solvents

溶剂选择	辣椒碱含量/%	结晶效果
正己烷	58.2	少,颜色偏黄
无水乙醇	75.9	较多,淡黄色
石油醚	62.1	黄色
乙醚	76.5	较多,白色

由表1可知,无水乙醇是比较理想的结晶溶剂,所得辣椒碱的晶体比较均匀,且颜色比较接近高纯度的辣椒碱,产量也较多。当然乙醚的结晶产物接近白色,且产量较高。辣椒碱的浸提浸膏需要加热溶解,乙醚溶液挥发。另外考虑到辣椒碱的应用领域和前景,考虑到所得辣椒碱的安全性问题及成本问题,我们综合确定选用无水乙醇为结晶溶剂。

2.2 适宜的结晶温度

在上述单因素试验的基础上,选用无水乙醇为结晶溶剂,考虑不同温度对结晶效果的影响,计算辣椒碱含量,结果见表2。

表2 不同温度下的结晶效果
Table2 effects of crystal under different temperatures

温度	辣椒碱含量/%	结晶效果
-5℃	77.5	产量少,淡黄色
0℃	76.1	产量大,淡黄偏白
5℃	72.3	产量一般,黄白色
20℃	--	基本无结晶

由表2可以看出,在结晶时间8h的条件下,0℃是比较理想的结晶温度。所得到的辣椒碱晶体产量比较大,而且颜色比较纯,晶体均匀,颗粒的粒度比较接近。因此,我们选择0℃为较优的结晶温度。

2.3 结晶时间的影响

选择无水乙醇为结晶溶剂,在0℃下进行结晶,考虑结晶时间长短的结晶效果,计算辣椒碱含量和产量,并进行比较,选择较优的结晶时间。时间选择分别为:3h、6h、12h、18h。计算辣椒碱含量,结果见表3。

表3 结晶时间长短的结晶效果
Table3 effects of different crystal of time

结晶时间/h	辣椒碱含量/%	结晶效果
3	57.2	产量较少
6	72.8	产量一般
12	84.6	产量较多,针状晶体
18	85.5	产量多,晶体大

结合结晶的基本原理和试验数据,我们知道结晶的时间越长结晶越充分,所以得到的辣椒碱晶体越多,晶体的辣椒碱含量也不断增加。但是随着时间的进一步延长,晶体的颗粒变大,反而没有12h的针状晶体符合产品要求,时间越长晶体越大且形态出现不规则。因此我们综合考虑选择12h为最佳的结晶时间。

2.4 pH值的影响

考虑到辣椒碱的极性特点,我们考虑到了不同pH值的无水乙醇作为结晶溶剂对结晶效果可能存在影响,选择:结晶温度0℃,结晶时间12h,调配不同pH值的无水乙醇进行结晶,比较结晶的情况,从而选择最佳的pH值,结果见表4:

表4 无水乙醇酸碱度对结晶的影响
Table4 effects of crystal of pH

无水乙醇 pH 值	晶体产量	晶体形状
5	低	针状、白色偏黄
7	高	针状、白色
9	很低	无结晶

试验也进一步验证了辣椒碱的结构,在无水乙醇为中性时候结晶效果最好,产量也比较理想。辣椒碱是弱碱性,因此在中性和偏弱酸性比较利于其呈现分子状态,也就有利于晶体的产生。因此,中性是比较理想的结晶情况,且可以不引入调节pH值的其它杂质,所以最终选择无水乙醇作为结晶溶剂,不用调节其pH值。

2.5 成品鉴定

我们将所得的晶体进行了鉴定,采用HPLC法,测定其纯度。通过高效液相色谱图的比较可知,首先我们试验所得的产品确为辣椒碱成分,和标准品比较可知在15min左右都出现了一个峰,所以我们可以定性为辣椒碱。进一步对树脂法分离纯化后的辣椒碱和结晶重结晶后的辣椒碱都进行定量分析,得到其纯度分别为:51.6%和95.1%(两次重结晶产品)。

图1 辣椒碱标准品色谱图
Fig.1 chromatomap of standard capsaicin

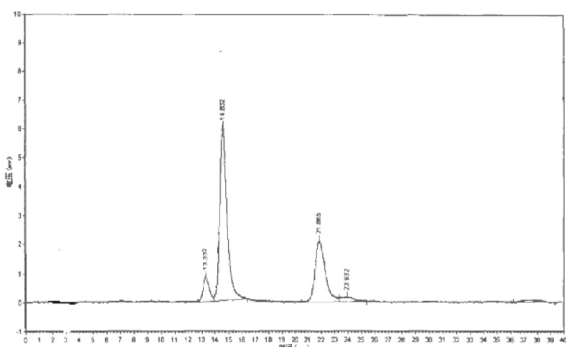
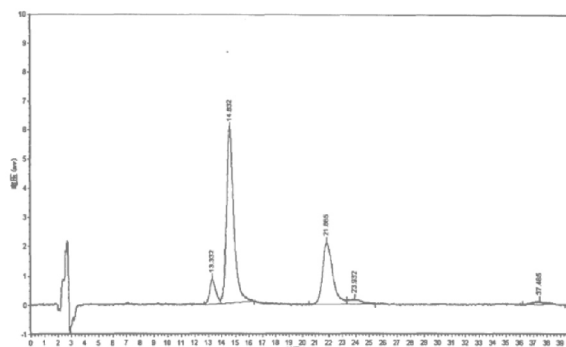


图2 试验所得辣椒碱晶体色谱图
Fig.2 chromatomap of extractive capsaicin



3 小结

本试验考虑了不同结晶溶剂、结晶温度、结晶时间以及结晶溶剂pH值对辣椒碱初纯物的结晶效果,综合考虑产品的色泽、产量、辣椒碱含量、外观形态、晶体颗粒等指标,并充分考虑安全及成本等各个因素,最终得出了辣椒碱的最佳结晶生产工艺:无水乙醇(不调节pH值)为结晶溶剂、温度0℃、结晶时间12h。在此最佳结晶工艺下,我们将用树脂法初步分离纯化后得到的解析液进行浓缩后,采用结晶溶剂进行加热溶解,在最佳温度和时间的条件下进行结晶,最终得到了接近白色、针状、均匀的辣椒碱晶体。产品经过高效液相色谱仪测定,纯度达到了84.6%,再重复上述的结晶过程进行两次

重结晶所得到的辣椒碱晶体的纯度可达95.1%。

参考文献

- [1] 卢胜,苏浓.辣椒纵横谈[J].现代农业,2004(1):12-14.
- [2] 王东,丁雪艳.值得开发的辣椒碱[J].化工中间体,2004,1(2):12-14.
- [3] 邱建生,张彦雄等.中国辣椒深加工产业的现状及发展趋势[J].中国食品添加剂,1999(3):39-48.
- [4] Ochoar Alejo N, Gomez-Peralla J E.Activity of enzymes involved in capsaicin biosynthesis in callus and fruits of Chilli pepper[J].J.Plant Physiol,1993:141-152.
- [5] 杨丹等.辣椒碱膜剂镇痛作用的研究[J].现代医药卫生,2007,23(12):1739-1740.
- [6] 刘可春等.辣椒碱的抑菌效果研究[J].山东科学,2007,20(2):38-40.

[责任编辑、校对:王军利]

Resin-Crystallization Method in Purifying Capsaicin

ZHU Niu

(Xianyang Vocational & Technical College, Xianyang 712046)

Abstract: In this paper, we try to purify capsaicin with crystallization based on partial purification with resin D201. The results show that: absolute alcohol is the best solvent, 0℃ and 12 hours may be the proper temperature and time. Finally, with recrystallization we can get 95.1% purity of capsaicin.

Key words: resin; crystallization; capsaicin; purify; HPLC