

天然辣椒红色素的研究进展*

武占省 江 英 赵晓梅

(石河子大学食品工程学院, 石河子市 832003)

摘 要:辣椒红色素是一种优质天然类胡萝卜素。广泛应用于食品、医药、保健品、化妆品及嗜好品工业中。本文综述了国内外辣椒红色素研究的理化特性、提取、分离纯化、分析测定等方法及应用前景。

关键词:辣椒红色素, 稳定性, 提取, 分离, 分析, 应用

Research Progress on Capsicum Red Pigment

Wu Zhansheng, Jiang Ying, Zhao Xiaomei

(Food Engineering College of Shihezi University, Shihezi 832003)

Abstract: Capsicum red pigment is regarded as a kind of very useful nature pigment, it has used in widely food additives, medicine, health protection products and cosmetics. In this paper, the main of methods of extraction, separation, analysis and application prosperity were presented.

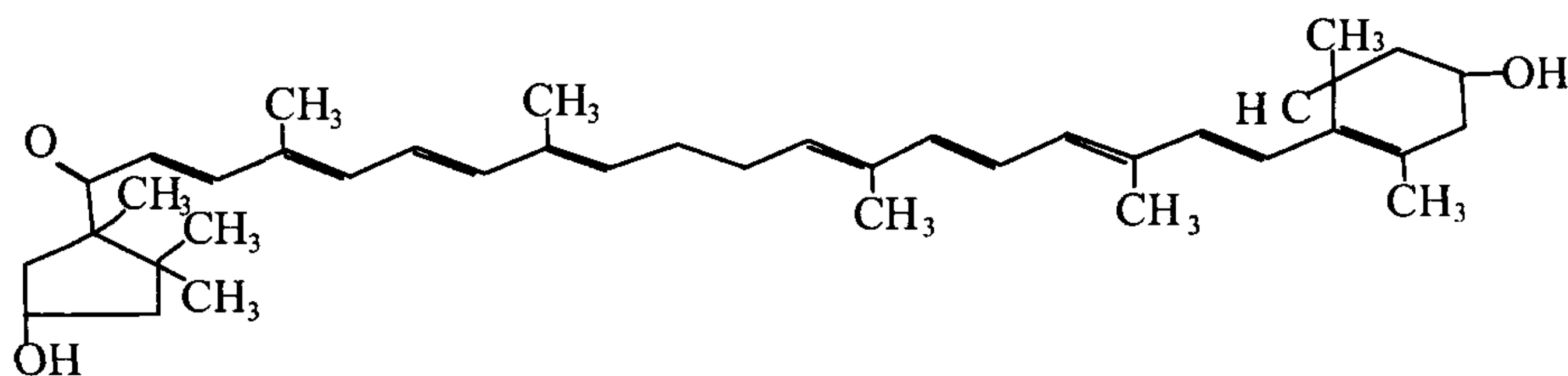
Key words: Capsicum red pigment, Stability, Extraction, Separation, Analysis, Application prosperity

1 前言

辣椒红色素是一种存在于成熟红辣椒果实中的四萜类橙红色色素。其中极性较大的红色组分主要是辣椒红素和辣椒玉红素, 占总量的 50% ~ 60%, 另一类是极性较小的黄色组分, 主要成分是

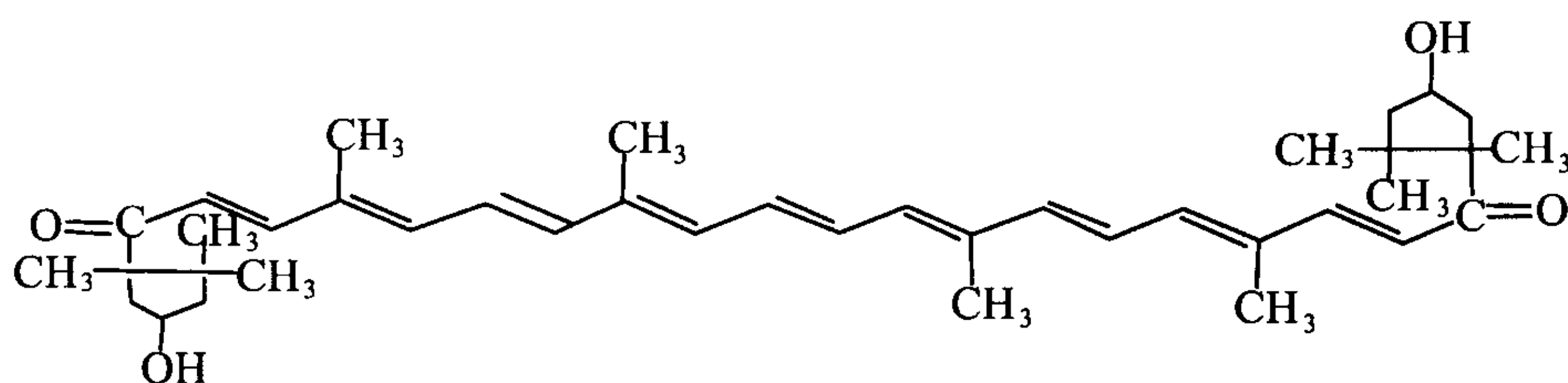
β -胡萝卜素和玉米黄质, 它们具有 V_A 活性^[1], 所以辣椒红色素不仅色泽鲜艳, 色价高, 着色力强, 保色效果好, 可以有效地延长仿真食品的货架期^[2]; 而且安全性高, 具有营养保健作用, 并被现代科学证明有抗癌功能^[3]。辣椒红素、辣椒玉红素的分子结构分别如下:

辣椒红素 ($C_{40}H_{56}O_3 = 584.85$)



* 基金项目: “十五”国家重大科技专项子课题“天然色素的检测技术研究”。

辣椒玉红素($C_{40}H_{56}O_4 = 600.85$)



由于它特有的性质和功能已经引发了世界性的研究开发热潮,目前辣椒红色素已成为公认得很有发展前途的功能性天然色素。本文从稳定性、提取分离手段、分析测定方法、应用前景等方面综述了辣椒红色素的研究进展。

2 辣椒红色素的稳定性

所谓稳定性,是指色素在各种可能的环境中是否保持原有的色泽,即是否褪色或变色。近年来,国内有不少单位研究了辣椒红色素的稳定性^[1,4-8]。

2.1 光对稳定性的影响

在室内光线下,稳定性较好,放置4周,色素无褪色现象。但当直接暴露于室外强光之下时,很容易褪色。

2.2 温度对稳定性的影响

温度对辣椒红色素有一定影响。温度愈高,色素损失愈多,主要在70℃以上加热则损失较明显。

2.3 pH 值对色素的影响

色素的耐酸、耐碱性好。在pH3~12之间,色泽稳定不变。

2.4 辣椒色素耐还原性好,耐氧化性差。

2.5 金属离子对辣椒色素的影响

Cu^{2+} , Fe^{2+} 对辣椒红色素有明显的破坏作用,而 Sn^{2+} , Al^{3+} 在浓度较高,即大于400ppm时,对色素的色价有影响,而 Fe^{3+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 均对色素影响可以忽略。

3 辣椒红色素的提取分离

辣椒红色素外观为深红色粘性油状液体或深胭脂红色针状结晶,熔点175℃左右,易溶于丙酮、三氯甲烷、植物油,不溶于甘油和水^[9]。一般来说,辣椒红色素(色价10000单位)具有如下一些平均指标:脂肪酸80%~85%,主要由亚油酸、油酸、棕榈酸、硬脂酸、肉豆蔻酸组成;维生素E(α -

生育酚)0.6%~1.0%;维生素C 0.2%~1.1%;蛋白质(总氮)140~170mg/100g样品;类胡萝卜素11.2%~15.5%,主要由辣椒红素、辣椒玉红素、 β -胡萝卜素、黄体素、玉米黄素、隐黄质等组成^[10]。根据干红辣椒中所含的辣椒红与辣椒素的性质不同,现已形成了多种辣椒红色素提取分离方法。

3.1 固液萃取

由于上述性质,可利用亲脂性有机溶剂从红辣椒干粉中提取出含油的辣椒红色素粗品。主要步骤包括:新鲜干净的红辣椒干燥粉碎;选一种有机溶剂或混合溶剂作为萃取液进行萃取;最后将萃取液进行减压蒸馏回收溶剂浓缩后的产品便为符合要求的辣椒红色素的产品。在生产过程中也可对辣椒粉末先进行碱水溶液处理,去除大部分辣素,然后用有机溶剂进行萃取操作,萃取后再经水蒸汽蒸馏得到符合要求的辣椒红精品。或者首先采用有机溶剂萃取红辣椒干粉,得到辣椒红粗产品,然后再采用溶剂萃取、碱溶液洗涤等方法进行脱辣处理,进而得到辣椒红色素精品。

选取适当萃取液是影响产品纯度和收率的重要因素;目前常用萃取溶剂有95%乙醇、丙酮(95%乙醇/丙酮3:2)^[11]、正己烷^[12]、乙酸己酯^[13];不过乙醇极性较强,不但能提取出色素,也容易把辣椒中极性大的成分提取出来,从而给后面的脱辣工艺造成更大麻烦;采用丙酮,不但可获较高得率,而且所得油树脂的色值最高,油树脂中辣椒素的含量最低,便于分离^[14]。

3.2 超临界萃取

利用 CO_2 超临界萃取技术,可以直接以辣椒果皮或预处理过的辣椒果皮为原料,也可对溶剂萃取法制作的辣椒红色素产品进行萃取、分离、精制,脱掉其中的溶剂残留、辣味及特殊气味,最终获得纯度高、杂质少、溶残低、无异味、色泽更加鲜艳的辣椒红色素产品。国内有些单位^[15-16]已作了这方

面的研究,其主要工艺条件为:(1)萃取压力:22Mpa;(2)萃取温度:40℃;(3)分离 I 压力:8Mpa;(4)分离 I 温度:40℃;(5)分离 II 压力:

5.5Mpa;(6)分离 II 温度:40℃。超临界萃取基本工艺流程如图 1 所示:

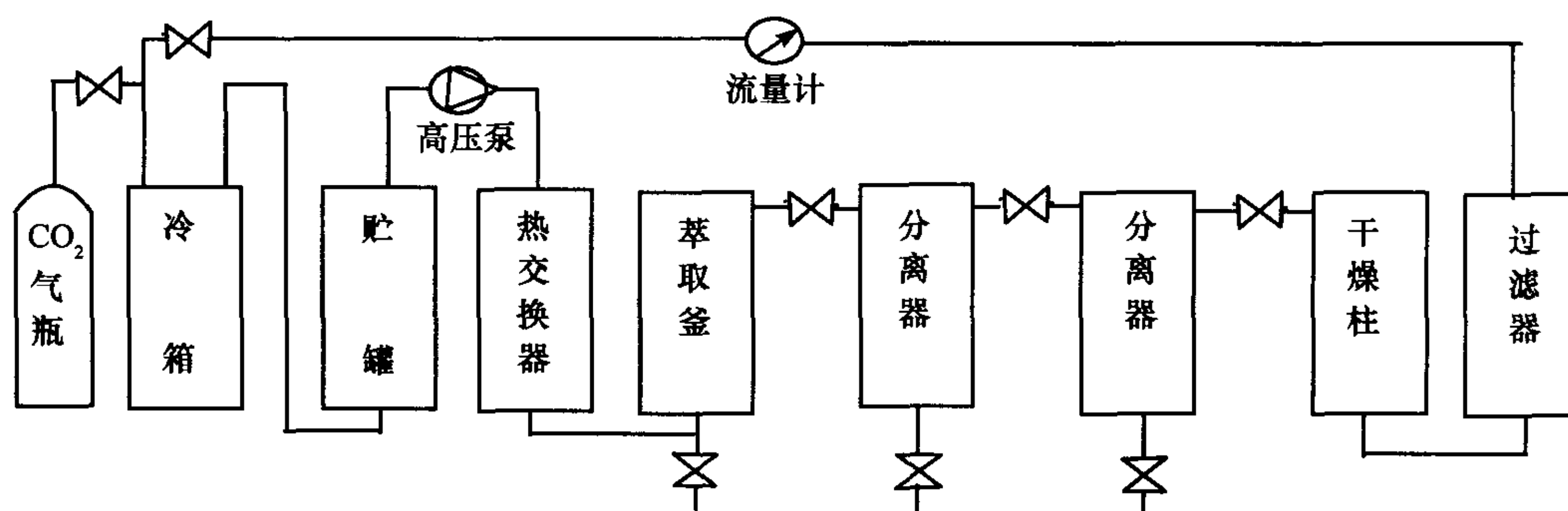


图 1 超临界 CO₂ 萃取装置基本工艺流程示意图

3.3 硅胶柱层析

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与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。这个操作简单,设备条件要求不高,分离效果很好,去除辣味完全。此柱层柱洗脱液为石油醚:乙醇(90%)=2:1 混合溶剂^[17];内蒙古工业大学^[12]也有研究,其柱层析法采用 100-200 目硅胶为填料,石油醚与丙酮(体积比为 10:1)复合液为洗脱液;色素回收率为 67.2%,而且色价较高为 65;可以形成橙黄、红色与淡黄色三条带,有利于红辣椒中有效成分的精细分离。

3.4 薄层色谱

薄层色谱法分离迅速,效率高,灵敏度高,而且可用于制备和定量分析,许多天然色素都可用薄层色谱进行分析。陈连之等人^[18]用 20 * 20 硅胶(上海海洋化工研究所)自制板,在石油醚:丙酮 = 10:1 的展开剂中,上行 15 分钟;得 TLC 色谱图。主要黄色素成分集中在黄 1 ~ 黄 3,主要红色素成分集中在红 1 ~ 红 3;并得 Rf(黄 1)为 0.86, Rf(红 1)为 0.46。

4 辣椒红色素的分析鉴定

在辣椒红色素组分的分离过程中如何测定其准确含量是研究者普遍面临的难题,目前测定辣椒红色素的方法主要有以下几种:

4.1 分光光度法

辣椒红色素的组分分子结构中所有的发色团

(Chromophore)使其紫外—可见光区有着独特的吸光区,因而其深液或结晶在可见光下具有十分绚丽的红、橙或黄色。到目前为止;辣椒红色素最大的吸收峰的波长 λ_{max} 约为 460 ~ 475nm^[7];所以人们经常将样品溶解在乙醇(95%)、丙酮或正己烷中,在最大吸收波长下,用分光光度计测定溶液的吸光度,以此来确定辣椒红色素的色价及浓度,用摩尔消光系数 ϵ 来计算辣椒红色素的含量;此法操作简便,适应辣椒红色素粗提阶段的浓度测定及定性分析。

4.2 色谱法

目前应用最广也最适用于天然色素分析的是高效液相色谱(HPLC),它具有分离效能高,分析速度快,样品用量少等优点,同时又不象气相色谱受样品的沸点和热稳定性的限制,固可用于辣椒红色素的分析测定。目前已研究以反相 C18 材料为固定相来测定辣椒红色素的高效液相色谱条件^[19-23]如下:

色谱柱: NoVa - Pak C18 (4 μ m, ϕ 3.9 * 300mm) 流动相: A: 乙腈和水(9:1, V/V); B: 乙酸乙酯;洗脱条件:二元线性梯度,流动相 B 在 20 分钟内由 0% 上升到 100%

流量:1.0 毫升/分;柱温:25℃;检测波长范围:250 ~ 600nm。

Deli J 等人利用 C18 色谱柱(250 * 4.6mm i. d., Chromsyl, 6 μ m, endcapped (I) 和 Chromsyl C18, 6 μ m, not - endcapped (II))。采用的流动相:系统 1,洗脱液 A:12% 水的甲醇溶液;洗脱液 B:甲醇;洗脱液 C:30% 二氯甲烷的甲醇溶液;系

统 2:洗脱液 A:10% 水的甲醇溶液;洗脱液 B:甲醇;洗脱液 C:30% 二氯甲烷的甲醇溶液。梯度洗脱的过程:0-2 min:100% A;-10 min:to 80% A/20% B;-18 min:to 50% A/50% B;-25 min:to 100% B;-27 min:100% B;-34:to 100% C;-41 min 100% C (linear steps)。

Tomoko Hayashi 等人研究中使用的色谱柱:TOSOH TSK gel ODS-80Ts (5 μ m, 4.6 \times 150 mm);柱温:40 $^{\circ}$ C;流动相 A:乙腈-丙酮-正己烷(11:7:2);流动相 B:乙腈-水(3:1);流速:0.8 mL/min;检测波长:460nm。

用高效液相色谱分析检测辣椒红色素必须有辣椒红色素的标准品,确定它在某一流动相的保留时间,绘出浓度与峰面积的标准曲线,根据保留时间和标准曲线得出样品中辣椒红色素的含量。

5 应用前景

5.1 应用

辣椒红色素是一种很有发展前途的天然色素,颜色鲜艳,色调多样,广泛应用于医药、食品饮料及高级化妆品等中,着色力强,可以配如下色调:将乙醇以 1:15 溶解后,加量为 1:5000 时呈红色,1:8000 时呈桔红色,1:12000 时呈黄色^[7];该色素是脂溶性的,使用时须采用乳化方式使其均匀分布,可用于冷饮产品中。因此具有很重要的生产价值。而且辣椒红色素对人体无任何副作用,国际上规定 ADI(人体每日摄入量)为“不限制”。

5.2 市场现状

目前世界各国均批准使用辣椒红色素,国际国内市场潜力很大,前景乐观。辣椒红是目前世界销量最大的天然色素,也是最走俏的产品。国外主要生产国有西班牙、印度等国,目前供不应求。美国一年需 4000t 天然色素,其中辣椒红色素约 1000t,日本每年需辣椒红约 500t,加拿大、澳大利亚、新加坡、西欧市场的需求量也很大。世界每年对辣椒红色素的需求量约 8000t,国际市场潜力很大^[24]。

我国辣椒资源十分丰富,供大于求,南北均有种植,我国每年大量出口韩国、日本、欧共体等。辣椒红色素国内市场需求很大,国内三资企业出口产品和婴幼儿食品生产厂、饮料厂均使用天然辣椒红色素。随着人们生活水平的不断提高,国内天然色素的需求量也将不断增加。现全国已有 20 多家生

产企业生产辣椒红色素;但生产能力和技术含量有待进一步提高,如沿用传统的有机溶剂提取工艺,产品有机溶剂和重金属超标、脱辣不彻底、青臭味严重,与国外同类产品相比质量差、缺乏竞争优势。为了解决上述问题,我们科技工作的任务就是不断改进和提高辣椒红色素的提取手段和分析方法,确定出一种合理的辣椒红素的国标检测方法。利用国内各种优势迅速使辣椒红色素的生产商品化、规模化,使其成为 21 世纪天然食品添加剂的一颗璀璨明珠。

参考文献

1. 张银良,张中义,王德亮. 影响辣椒红色素稳定性的分析,食品与机械 2002(5):34-35
2. 张甫生,庞杰,李文东. 辣椒红色素在仿真食品中的应用,广州食品工业科技 1997.13(1)
3. 郭锡铎. 抗癌食物有效成分及提取方法,中国食品与畜产科学 2002(2):79-84
4. 吴少福,徐明生等. 紫红薯色素、辣椒红色素和胭脂红色素稳定性,江西农业大学学报 2003.(3):435-438
5. 李炎,叶秀娇,陈丽云. 辣椒红色素的改性、赋性、稳定性及辣多糖提取研究,食品工业科技 2000.21(4):27-29
6. 麻明友. 茄子色素、苋菜色素和辣椒色素稳定性的比较,食品工业科技 1997(4):21-24
7. 杨本宏. 辣椒红色素稳定性,生物学杂志 1997(2):20-22
8. 沈国惠等. 生姜、红辣椒提取物的抗氧化性,无锡轻工业学院学报 1998(4):1-6
9. 张宗恩,黄丽贞. 食用天然色素辣椒红提取工艺研究,上海水产大学学报 1997.6(2)
10. 李晓双. 辣椒红色素的改性及在饲料中的应用研究,饲料研究 2001(4)
11. 彭子模,李进等. 辣椒红色素提取方法的初步研究,新疆教育学院学报 1997(3)
12. 贺文智,索全伶等. 辣椒红色素提取精制方法,内蒙古工业大学学报 2001(1)
13. 刘莹,徐北妮,于文. 辣椒红色素的制取,应用科技 1998(6)
14. 于志云,尹健. 超临界二氧化碳萃取技术在辣椒红色素精制工艺中的应用,中国食品添加剂 2001(5):63-66
15. 韩玉谦,隋晓,刘坤. 超临界 CO₂ 精制辣椒红色素的研究,中国食品添加剂 1997(3)
16. 袁庆云. 用硅胶柱层析分离辣椒红色素贵州农业科学 1997.27(6)
17. 丁来欣,陈理. 薄层色谱法分离测定辣椒红色素中的辣椒红,色谱 1995.134(4)
18. 陈连之,刘敬兰. 对辣椒色素某些性能的测试,化学研究与应用 1997(1)
19. 惠伯棣,欧阳清波,曾悦. 植物食品中类胡萝卜素的高压液

(下转 68 页)

参考文献

4 结论

酶改性大豆磷脂作为一种亲水性强的乳化剂,能有效的改善面粉的粉质特性,使面团的形成时间、稳定时间、评价值等得到改善,起到增强面筋强度和耐揉性的作用;另外,酶改性大豆磷脂的添加对提高面团的拉伸能量和拉伸阻力有明显作用。总之,酶改性大豆磷脂能有效的改善面团的流变学特性,提高小麦粉的焙烤品质。

1. 青井畅之. 油化学[J]. 1999,39(1):10
2. 叙玉佩,周家春. 溶血磷脂的制备及其性能研究[J]中国食品添加剂,2000(1)38-41
3. 张守文. 面包科学与加工工艺[M]北京:中国轻工出版社,1996
4. Silaula SM et al. Rheological and sensory characteristics of bread and whole wheat flour dough[J]Cereal chem.,1989(56)486
5. 钱海风等. 不同性质乳化剂对面团性质的影响[J]无锡轻工大学学报,2003(5)42-45

(上接 25 页)

相色谱检测,中国食品添加剂 2002(5)

20. Deli J, Matus Z, Molnár P, Tóth G Separation and identification of carotenoids from different coloured paprika by reversed-phase high-performance liquid chromatography Eur Food Res Technol (2001) 213:301-305
21. Tomoko Hayashi, Kazuo Hayashi, Jiro Fujita, Masao Ono, Hisao Oka, Yuko Ito, Hiroshi Matsumoto, Naoko Ozeki, Yuko Itakura, Hiroyuki Nakazawa An HPLC method for the analysis of Paprika color in food using Capsanthin AS an indicator J.

LIQ. CHROM. & REL. TECHNOL., 24(15), 2347-2361 (2001)

22. Deli J, Molnár P Paprika Carotenoids: Analysis, Isolation, Structure Elucidation Current Organic Chemistry, 2002, 6, 1197-1219
23. Dietmar Ernst Breithaupt' Wolfgang Schwack Determination of free and bound carotenoids in paprika (Capsicum annum L.) by LC/MS Eur Food Res Technol (2000) 211:52-55
24. 戎志梅编著,生物化工新产品与新技术开发指南,北京化学工业出版社 2002.4

(上接 49 页)

[J]. Food Microbiology,2002,19:175-182.

28. M. S. Rodríguez, V. Ramos, E. Agulló. Antimicrobial Action of Chitosan against Spoilage Organisms in Precooked Pizza [J]. J. of Food Science,2003,68(1):271-274.
29. Knorr, D. Nutritional Quality, Food Processing, and Biotechnology Aspects of Chitin and Chitosan: A Review [J]. Proc. Biochem.,1986,6:90-92.
30. Weiner, M. L. An Overview of the Regulatory Status and of the

Safety of Chitin and Chitosan as Food and Pharmaceutical Ingredients In: Brine, C. J., Sandford, P. A., Zikakis, J. P. (Eds.), Advances in Chitin and Chitosan. London [J]. Elsevier,1992. 663-670.

31. KFDA,1995. Korea Food and Drug Administration. Food Additive Code.
32. Anonymous. (2001) US Food and Drug Administration. Center for Food Safety and Applied Nutrition, Office of Premarket Approval, GRAS Notices Received in 2001, <http://vm.cfsan.fda.gov>.

(上接 53 页)

油脂,2002,27(4):39-41.

4. 郁军,裘爱泳. 利用超临界 CO₂ 技术综合开发大豆胚芽 [J]. 西部粮油科技,2000,25(4):43-44.
5. 杨帆,周伯川. 我国大豆蛋白开发利用现状及对策[J]. 中国油脂,1997,22(3):6-8.
6. 金华丽. 大豆低聚糖制取与纯化工艺的研究[J]. 郑州工程学院学报,2001,22(2):35-38.
7. 孙梅君,骆炼,史长颖,钱英燕. 中国大豆制品中异黄酮含量测定和分析研究[J]. 食品与发酵工业,1999,26(5):14-18.
8. 胡学烟,王兴国. 大豆皂甙的研究进展(II)—皂甙的提

取、精制、生理功能及其应用[J]. 中国油脂,2001,26(5):81-84.

9. 宋国安. 大豆卵磷脂的开发及应用前景[J]. 中国油脂,2001,26(4):33-35.
10. 刘云. 超临界 CO₂ 萃取浓缩天然 VE 的相平衡研究[D]. 无锡:江南大学博士学位论文,2004.
11. 谷利伟,谷文英. 大豆胚芽组成成分的初步分析. 中国油脂,2000,25(6):137-140.
12. 石彦国,任莉编著. 大豆制品工艺学[M]. 中国轻工业出版社,2001.
13. 赵德安. 大豆发酵食品的营养价值. 中国调味品,2001,12(12):7-14.