



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103073915 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201310049131. 4

(22) 申请日 2013. 02. 07

(73) 专利权人 湖南威嘉生物科技有限公司

地址 417700 湖南省娄底市双峰县经济开发区

(72) 发明人 肖文中 胡亮亮

(74) 专利代理机构 长沙星耀专利事务所 43205
代理人 宁星耀

(51) Int. Cl.

C09B 61/00 (2006. 01)

C07C 233/20 (2006. 01)

C07C 231/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101830822 A, 2010. 09. 15, 权利要求 3.

WO 9413743 A1, 1994. 06. 23, 全文.

JP S63258558 A, 1988. 10. 26, 全文.

CN 102070479 A, 2011. 05. 25, 全文.

周菁等. 辣椒色素提取精制工艺概述. 《重庆大学学报(自然科学版)》. 2004, 第 27 卷(第 01 期), 116-119, 127.

邓丛蕊. 柱层析法分离辣椒色素与辣椒素. 《济南大学学报(社会科学版)》. 1997, 第 7 卷(第 01 期), 81-83.

吴波等. 柱层析法分离精制辣椒红色素. 《现代食品与药品杂志》. 2006, 第 16 卷(第 02 期), 1-2.

审查员 潘成玉

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种生物酶处理提取分离辣椒红色素和辣椒碱的工艺

(57) 摘要

一种生物酶处理提取分离辣椒红色素和辣椒碱的生产工艺, 包括以下步骤: (1) 原料生物复合酶处理; (2) 有机溶剂提取; (3) 层析柱层析分离; (4) 浓缩、精制。本发明通过生物酶处理溶解细胞壁, 使辣椒红色素和辣椒碱能更好的渗透出来, 再通过渗漉提取, 有效提高了提取率, 免除超微粉碎、造粒等步骤, 而酶液可以重复使用, 可以节约能源和成本; 生物酶处理溶解除去部分果胶, 脂质等杂质, 再通过柱层析分离辣椒红色素和辣椒碱, 提高了辣椒红色素的色价和辣椒碱的纯度, 减少精制步骤, 提高了生产效率。本发明生产成本低, 设备简单, 所用溶剂均为低毒性或无毒溶剂, 基本无废气、废水、废渣排放, 是环境友好型清洁生产工程。

1. 一种生物酶处理提取分离辣椒红色素和辣椒碱的生产工艺, 包括以下步骤:

(1) 原料生物复合酶处理: 将原料干红辣椒皮粉碎, 过 20 ~ 40 目筛, 转入发酵池中, 然后加入相当于原料干红辣椒皮粉末重量 1 ~ 2 倍的含生物复合酶 0.1wt% ~ 0.3wt% 的生物复合酶溶液, 在 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 的黑暗条件下发酵 1 ~ 2 天后, 过滤, 所得滤渣即为经生物复合酶溶液处理的发酵好的辣椒皮粉末;

(2) 有机溶剂提取: 将经步骤(1)生物复合酶处理的辣椒皮粉末晾干或烘干, 然后投入渗漉装置中, 按每千克原料干红辣椒皮加入 ≥ 5.0 升的比例加入有机溶剂 A, 浸泡 2 ~ 4h, 然后加压渗漉, 收集渗漉液;

(3) 层析柱层析分离: 将步骤(2)所得的渗漉液直接通过装有硅胶的层析柱, 硅胶的重量为原料干红辣椒皮重量的 $1/5 \sim 1/2$, 过柱流出液回收用作步骤(2)中的提取有机溶剂 A, 再用由有机溶剂 A 和有机溶剂 B 混配而成的辣椒红色素洗脱液进行洗脱, 收集含辣椒红色素的洗脱组分; 根据色素流出情况, 当洗脱流出液几乎无颜色时, 再用有机溶剂 B 进行洗脱至无辣味, 收集含辣椒碱的洗脱组分;

(4) 浓缩、精制: 将步骤(3)得到辣椒红色素洗脱组分浓缩至干, 得到辣椒红色素粗品, 回收洗脱液; 然后将辣椒红色素粗品转入除臭罐中除臭, 得到辣椒红色素产品;

将步骤(3)得到辣椒碱洗脱组分浓缩至干, 得到辣椒碱粗品, 回收洗脱液; 将辣椒碱粗品用有机溶剂 A 洗涤至少 2 次, 除去部分色素后抽滤, 再加入相当于辣椒碱粗品重量 20 ~ 50 倍量的有机溶剂 C, 加热至 $40 \sim 55^\circ\text{C}$, 搅拌溶解, 过滤; 滤液转入结晶罐中, 静置冷却至 $0 \sim 30^\circ\text{C}$, 结晶 1 ~ 3 天, 过滤, 得到辣椒碱产品;

所述生物复合酶的组分质量百分比构成为: 主要组分, 纤维素酶 20% ~ 30%、半纤维素酶 10% ~ 15%、果胶酶 20% ~ 30%、脂肪酶 25% ~ 35%, 所述主要组分纤维素酶、半纤维素酶、果胶酶和脂肪酶合计占生物复合酶总重量的 94 ~ 96%; 次要组分, 淀粉酶 1 ~ 1.5%、蛋白酶 1 ~ 1.5%、 β -葡聚糖酶 1 ~ 1.5%、木聚糖酶 1 ~ 1.5%, 所述淀粉酶、蛋白酶、 β -葡聚糖酶和木聚糖酶合计占所述生物复合酶总重量的 4 ~ 6%;

所述有机溶剂 A 为选自石油醚、6# 溶剂油、120# 溶剂油、正己烷中的一种;

所述有机溶剂 B 为选自丙酮、乙酸乙酯、乙醇中的一种;

所述有机溶剂 C 为选自 6# 溶剂油、正己烷、石油醚中的一种与乙醇的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的生物酶处理提取分离辣椒红色素和辣椒碱的生产工艺, 其特征在于: 所述步骤(3), 所述辣椒红色素洗脱液中, 有机溶剂 A 和有机溶剂 B 的体积比为 10: (1 ~ 3)。

3. 根据权利要求 2 所述的生物酶处理提取分离辣椒红色素和辣椒碱的生产工艺, 其特征在于: 步骤(3)中, 有机溶剂 A 和有机溶剂 B 的体积比为 (9 ~ 5): 1。

4. 根据权利要求 3 所述的生物酶处理提取分离辣椒红色素和辣椒碱的生产工艺, 其特征在于: 步骤(3)中, 有机溶剂 A 和有机溶剂 B 的体积比为 8: 1。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的生物酶处理提取分离辣椒红色素和辣椒碱的生产工艺, 其特征在于: 步骤(3)中, 所述有机溶剂 C 中, 6# 溶剂油、正己烷或石油醚与乙醇的体积比为 (6 ~ 4): 1。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的生物酶处理提取分离辣椒红色素和辣椒碱的生产工艺, 其特征在于: 所述加压渗漉, 所施加的压力为 0-60kPa。

7. 根据权利要求 6 所述的生物酶处理提取分离辣椒红色素和辣椒碱的生产工艺,其特征在于:所述加压渗漉,所述施加的压力为 10-50kPa。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的生物酶处理提取分离辣椒红色素和辣椒碱的生产工艺,其特征在于:步骤(2)中,在渗漉装置中,按每千克原料干红辣椒皮加入 5.5 ~ 6.0 升的比例加入有机溶剂 A。

一种生物酶处理提取分离辣椒红色素和辣椒碱的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及天然产物提取分离技术领域,特别是涉及一种生物酶处理提取分离辣椒红色素和辣椒碱的工艺。

背景技术

[0002] 辣椒红色素是天然红色素的一种,作为一种天然着色剂,辣椒红色素不仅色泽鲜艳,色价高,着色力强,保色效果好,安全无毒,而且具有抗癌美容的功效,因此被广泛应用于水产品、肉类、糕点、色拉罐头、饮料等各类食品的着色,还可以有效地延长仿真食品的货架期;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、抗辐射等功能,还应用于化妆品和儿童玩具等领域。辣椒碱在医药工业上是生产镇静药、戒毒药的原料,在军事上更是生产催泪武器的原料,具有极其广泛的应用价值,有“软黄金”之誉。

[0003] 辣椒是一种很有经济价值的农作物,不仅可以从中提取出用途广泛的功能性天然色素辣椒红色素,而且在提取辣椒红色素的同时,可以分离出经济附加值很高的辣椒碱。

[0004] 目前,从辣椒中提取辣椒红色素和辣椒碱的方法,大致可归为溶剂提取法、超临界CO₂流体萃取法、超声波、微波溶剂提取法、分子蒸馏提取法等方法。溶剂提取法成本低,操作简单,处理量大,在工业上应用最广,但是,目前的溶剂提取工艺,产品回收率较低,都在5~6%;超临界CO₂流体萃取法一次性投入高,运行成本高;超声波、微波溶剂提取法,分子蒸馏提取法处理量较小,难以批量生产,不利于节约生产成本。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是,克服上述现有技术的不足,提供一种提取率较高,产品质量好,所用设备简单,生产成本低的辣椒红色素和辣椒碱的提取分离工艺。

[0006] 本发明解决其技术问题采用的技术方案是,一种生物酶处理提取分离辣椒红色素和辣椒碱的生产工艺,包括以下步骤:

[0007] (1) 原料生物复合酶处理:将原料干红辣椒皮(即去籽的干红辣椒)粉碎,过20~40目筛,转入发酵池中,然后加入相当于原料辣椒皮粉末重量1~2倍含生物复合酶0.1wt%~0.3wt%的生物复合酶溶液,在40±2℃的黑暗条件下发酵1~2天后,过滤,滤液即生物复合酶溶液可重复利用,所得滤渣即为经生物复合酶溶液处理的发酵好的辣椒皮粉末;

[0008] (2) 有机溶剂提取:将经步骤(1)生物复合酶处理的辣椒皮粉末晾干或烘干,然后投入渗漉装置中,按每千克原料干红辣椒皮加入≥5.0升(优选5.5~6.0升)的比例加入有机溶剂A,浸泡2~4h,然后加压渗漉,收集渗漉液;

[0009] (3) 层析柱层析分离:将步骤(2)所得的渗漉液直接通过装有硅胶的层析柱,硅胶的重量为原料干红辣椒皮重量的1/5~1/2,过柱流出液回收用作步骤(2)中的提取有机溶剂,再用由有机溶剂A和有机溶剂B混配而成的辣椒红色素洗脱液进行洗脱,收集含辣椒红色素的洗脱组分;根据色素流出情况,当洗脱流出液几乎无颜色时,再用有机溶剂B进行洗

脱至无辣味,收集含辣椒碱的洗脱组分;

[0010] (4) 浓缩、精制:将步骤(3)得到辣椒红色素洗脱组分浓缩至干,得到辣椒红色素粗品,回收洗脱液;然后将辣椒红色素粗品转入除臭罐中除臭,得到辣椒红色素产品;

[0011] 将步骤(3)得到辣椒碱洗脱组分浓缩至干,得到辣椒碱粗品,回收洗脱液;将辣椒碱粗品用有机溶剂 A 洗涤至少 2 次,除去部分色素后抽滤,再加入相当于辣椒碱粗品重量 20 ~ 50 倍量的有机溶剂 C,加热至 40 ~ 55℃,搅拌溶解,过滤;滤液转入结晶罐中,静置冷却至 0 ~ 30℃,结晶 1 ~ 3 天,过滤,得到辣椒碱产品;

[0012] 所述生物复合酶的各组分质量百分比构成为:主要组分,纤维素酶 20%~30%、半纤维素酶 10%~15%、果胶酶 20%~30%、脂肪酶 25% ~ 35%,所述主要组分纤维素酶、半纤维素酶、果胶酶和脂肪酶合计占生物复合酶总重量的 94 ~ 96%;次要组分,淀粉酶 1 ~ 1.5%、蛋白酶 1 ~ 1.5%、 β -葡聚糖酶 1 ~ 1.5%、木聚糖酶 1 ~ 1.5%,所述淀粉酶、蛋白酶、 β -葡聚糖酶和木聚糖酶合计占所述生物复合酶总重量的 4~6%;

[0013] 所述有机溶剂 A 为选自石油醚、6# 溶剂油、120# 溶剂油、正己烷等中的一种;

[0014] 所述有机溶剂 B 为选自丙酮、乙酸乙酯、乙醇等中的一种,优选乙酸乙酯;

[0015] 所述有机溶剂 C 为选自 6# 溶剂油、正己烷、石油醚等中的一种与乙醇的混合物。

[0016] 进一步,所述辣椒红色素洗脱液中,有机溶剂 A 和有机溶剂 B 的体积比为 10:(1 ~ 3)。

[0017] 进一步,所述辣椒红色素洗脱液中,有机溶剂 A 和有机溶剂 B 的体积比优选(9 ~ 5):1。

[0018] 进一步,所述辣椒红色素洗脱液中,有机溶剂 A 和有机溶剂 B 的体积比更优选 8:1。

[0019] 进一步,所述有机溶剂 C 中,6# 溶剂油、正己烷或石油醚与乙醇的体积比为(6 ~ 4):1。

[0020] 进一步,所述加压渗漉,所施加的压力为 0-60kPa (表压)。

[0021] 进一步,所述加压渗漉,所施加的压力优选 10-50kPa (表压)。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:通过生物酶处理溶解细胞壁,使有机溶剂能更好的浸入细胞内部,辣椒红色素和辣椒碱能更好的渗透出来,再通过渗漉提取,提取率可达 6% 以上,免除超微粉碎、造粒等步骤,而生物酶混合制剂可以重复使用,可以节约能源和生产成本;生物酶处理溶解除去部分果胶、脂质等杂质,再通过柱层析分离辣椒红色素和辣椒碱,再通过适宜溶剂结晶,辣椒红色素的色价可达 200 以上,辣椒碱的纯度 \geq 95%;减少精制步骤,大大提高生产效率。

[0023] 本发明生产成本低,设备简单,所用溶剂均为低毒性或无毒溶剂,基本无废气、废水、废渣排放,对环境污染少,是环境友好型清洁的生产工程。

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对本发明进行详细描述。各实施例所述百分比均为质量百分比。

[0025] 实施例 1

[0026] (1) 将经清洗和皮籽分离处理后的干红辣椒皮粉碎,过 30 目筛,将辣椒皮粉原料 500kg 放入发酵池中,再加入 500kg 含生物复合酶 0.3% 的溶液(所述生物复合酶组成:主要组分,纤维素酶 25%、半纤维素酶 15%、果胶酶 25% 和脂肪酶 30%,次要组分,淀粉酶 1%、蛋白

酶 1%、 β -葡聚糖酶 1.5%、木聚糖酶 1.5%，充分混匀后，在温度 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 的黑暗条件下浸泡 1.5 天，然后过滤，滤液即生物复合酶溶液回收重复利用，滤渣即为经生物复合酶溶液处理的发酵好的辣椒皮粉末，晾干，备用；

[0027] (2) 将步骤(1)经生物复合酶溶液处理发酵好的辣椒皮粉末投入到渗漉罐中，加入 2700L (升) 石油醚浸泡 2h，再加压 10kPa (表压) 渗漉，收集渗漉液；

[0028] (3) 将步骤(2)所得的渗漉液直接通过装有硅胶的层析柱，硅胶的重量为原料重量的 $1/4$ ，过柱流出液回收用作提取用有机溶剂；硅胶柱超载上样饱和后，用石油醚洗脱，洗脱液回收作为渗漉提取液使用；然后用体积比为 9:1 的石油醚-丙酮溶液洗脱硅胶柱，收集从硅胶柱中洗脱出来的含辣椒红色素的组分；待流出液几乎无颜色时，再用丙酮洗脱至无辣味，收集从硅胶柱中洗脱出来的含辣椒碱的组分；

[0029] (4) 将收集的含辣椒红色素的组分投入浓缩罐中浓缩干，再投入除臭罐中进行除臭处理，得到天然辣椒红色素 30.43kg；

[0030] 将收集的含辣椒碱的组分投入浓缩罐中浓缩干，得到辣椒碱粗品，将辣椒碱粗品用石油醚洗涤 2 次，再蒸干溶剂，然后用相当于辣椒碱粗品体积 20 倍的正己烷-乙醇混合溶液(正己烷-乙醇混合溶液中，正己烷与乙醇的体积比为 6:1)升温至 45°C 溶解，再转入结晶罐中降温至 20°C 结晶 2 天，过滤，真空干燥，得到白色辣椒碱结晶 0.74kg。

[0031] 按 GB10783-2008 规定的方法进行检测，所得天然辣椒红色素的色价为 210；按 GB/T21266-2007 规定的方法进行检测，辣椒碱的总碱含量为 96.34wt%。

[0032] 实施例 2

[0033] (1) 将经清洗和皮籽分离处理后的干红辣椒皮粉碎，过 40 目筛，将辣椒皮粉原料 500kg 放入发酵池中，再加入 625kg 含生物复合酶 0.25% 的溶液(组成：主要组分，纤维素酶 25%、半纤维素酶 10%、果胶酶 30% 和脂肪酶 25%，次要组分，淀粉酶 1%、蛋白酶 1.5%、 β -葡聚糖酶 1%、木聚糖酶 1.5%，充分混匀后，在温度 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 的黑暗条件下浸泡 2 天，然后过滤，滤液即生物复合酶溶液回收重复利用，滤渣即为经生物复合酶溶液处理的发酵好的辣椒皮粉末，晾干或烘干，备用；

[0034] (2) 加入 2800L (升) 正己烷浸泡 3h，再加压 30kPa (表压) 渗漉，收集渗漉液；

[0035] (3) 用正己烷与乙酸乙酯体积比为 8:1 的正己烷-乙酸乙酯混合溶液洗脱硅胶柱，收集从硅胶柱中洗脱出来的含辣椒红色素的组分；待流出液几乎无颜色时，再用乙酸乙酯洗脱至无辣味，收集从硅胶柱中洗脱出来的含辣椒碱的组分；

[0036] (4) 将步骤(3)收集的含辣椒红色素的组分投入浓缩罐中浓缩干，再投入除臭罐中进行除臭处理，得到天然辣椒红色素 30.85kg；

[0037] 将步骤(3)收集的含辣椒碱的组分投入浓缩罐中浓缩干，得到辣椒碱粗品；将辣椒碱粗品用正己烷洗涤 2 次，再蒸干溶剂，加相当于辣椒碱粗品体积 30 倍的石油醚与乙醇的体积比为 5:1 的石油醚-乙醇混合溶液，升温至 50°C 溶解，再转入结晶罐中降温至 15°C 结晶 3 天，过滤，真空干燥，得到白色的辣椒碱结晶 0.78kg。

[0038] 按 GB10783-2008 规定的方法进行测定，所得天然辣椒红色素的色价为 222，按 GB/T21266-2007 规定的方法进行测定，辣椒碱的总碱含量为 95.29wt%。

[0039] 实施例 3

[0040] (1) 将经清洗和皮籽分离处理后的干红辣椒皮粉碎，过 30 目筛，将辣椒皮粉原料

500kg 放入发酵池中,再加入 750kg 含生物复合酶 0.2% 的溶液(所述生物复合酶组成:主要组分,纤维素酶 20%、半纤维素酶 15%、果胶酶 25% 和脂肪酶 35%,次要组分,淀粉酶 1.5%、蛋白酶 1.5%、 β -葡聚糖酶 1%、木聚糖酶 1% 溶液,充分混匀后,在温度 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 的黑暗条件下浸泡 1 天,然后过滤,滤液即生物复合酶溶液回收重复利用,滤渣即为经生物复合酶溶液处理的发酵好的辣椒皮粉末,晾干或烘干,备用;

[0041] (2)加入 2900L (升)6# 溶剂油浸泡 2.5h,再加压 40kPa (表压)渗漉,收集渗漉液;

[0042] (3)用体积比为 10:1 的 6# 溶剂油-乙醇溶液洗脱硅胶柱,收集从硅胶柱中洗脱出来的含辣椒红色素的组分;待流出液几乎无颜色时再用乙醇洗脱至无辣味,收集从硅胶柱中洗脱出来的含辣椒碱的组分;

[0043] (4)将收集的含辣椒红色素的组分投入浓缩罐中浓缩干,再投入除臭罐中进行除臭处理,得到天然辣椒红色素 31.08kg;

[0044] 将收集的含辣椒碱的组分投入浓缩罐中浓缩干,得到辣椒碱粗品;将辣椒碱粗品用 6# 溶剂油洗涤 2 次,再蒸干溶剂,用相当于辣椒碱粗品 40 倍体积的 6# 溶剂油-乙醇混合溶液(6# 溶剂油-乙醇混合溶液中,6# 溶剂油与乙醇的体积比为 4:1 的)升温至 55°C 溶解,再转入结晶罐中降温至 10°C 结晶 1.5 天,过滤,真空干燥,得到白色的辣椒碱结晶 0.75kg。

[0045] 按 GB10783-2008 规定的方法进行测定,所得天然辣椒红色素的色价为 213,按 GB/T21266-2007 规定的方法进行测定,辣椒碱的总碱含量为 95.75wt%。

[0046] 实施例 4

[0047] (1)将经清洗和皮籽分离处理后的干红辣椒皮粉碎,过 30 目筛,将辣椒皮粉原料 500kg 放入发酵池中,再加入 1000kg 含生物复合酶 0.15% 的溶液(所述生物复合酶组成:主要组分,纤维素酶 30%、半纤维素酶 10%、果胶酶 25% 和脂肪酶 30%,次要组分,淀粉酶 1.5%、蛋白酶 1%、 β -葡聚糖酶 1%、木聚糖酶 1.5%) 溶液,充分混匀后,在温度 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 的黑暗条件下浸泡 1.5 天,然后过滤,滤液即生物复合酶溶液回收重复利用,滤渣即为经生物复合酶溶液处理的发酵好的辣椒皮粉末,晾干或烘干,备用;

[0048] (2)加入 3000L 120# 溶剂油浸泡 2.8h,再加压 50kPa 渗漉,收集渗漉液;

[0049] (3)用体积比为 8:1 的 120# 溶剂油-乙酸乙酯溶液洗脱硅胶柱,收集从硅胶柱中洗脱出来的含辣椒红色素的组分;待流出液几乎无颜色时再用乙酸乙酯洗脱至无辣味,收集从硅胶柱中洗脱出来的含辣椒碱的组分;

[0050] (4)将收集的含辣椒红色素的组分投入浓缩罐中浓缩干,再投入除臭罐中进行除臭处理,得到天然辣椒红色素 28.53kg;

[0051] 将收集的含辣椒碱的组分投入浓缩罐中浓缩干,得到辣椒碱粗品;将辣椒碱粗品用 120# 溶剂油洗涤 2 次,再蒸干溶剂,用 50 倍体积的体积比为 5:1 的 6# 溶剂油-乙醇混合溶液升温至 40°C 溶解,再转入结晶罐中降温至 5°C 结晶 1 天,过滤,真空干燥,得到白色的辣椒碱结晶 0.76kg。

[0052] 按 GB10783-2008 规定的方法进行测定,所得天然辣椒红色素的色价为 219,按 GB/T21266-2007 规定的方法进行测定,辣椒碱的总碱含量为 95.78wt%。