西北农业学报 2005, 14(1): 84~ 87
Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica

辣椒碱的研究概述

冯纪年[1], 付 健[1], 韩明理[2]
(1.西北农林科技大学植保资源与病虫害防治教育部重点实验室,陕西杨凌 712100;
2.杨凌大地化工有限公司,陕西杨凌 712100)

摘 要: 辣椒碱是辣椒果实中的主要呈辣物质,它是一种极度辛辣的香草酰胺类生物碱,因其在工农业生产上有重要的应用价值而研究非常活跃。笔者介绍了辣椒碱的理化性质、代谢生理、提取、分析测定以及抗菌杀虫作用等方面的研究现状及进展,并提出了今后的研究重点。

关键词: 辣椒碱; 生物合成; 分析测定; 抗菌杀虫作用
中图分类号: Q58 文献标识码: A 文章编号: 1004-1389(2005)01-0084-04

Research Summarization on Capsaicin

FENG Ji-nian[1], FU Jian[1] and HAN Ming-li[2]
(1. Key Laboratory of Plant Protection Resources and Pest Management, Ministry of Education, Northwest A&F University, Yangling Shaanxi 712100, China; 2. Yangling Dadi Chemical Co., Ltd, Yangling Shaanxi 712100, China)

Abstract Capsaicin is the essential pungent substance in the fruit of capsicum. It is a kind of very pungent vanilla-amide alkaloid. Because it is worthy in agriculture and industry, the research on it is flourishing. The paper was put on research summarization of capsaicin concerning its physical and chemical characteristics, biosynthesis, extraction, analysis, determination, anti-microbial and insecticidal effect. The focal point and direction in the future were also discussed.

Key words Capsaicin; Biosynthesis; Analysis and determination; Anti-microbial and insecticidal effect

辣椒碱又称辣椒素(capsaicin),是茄科植物辣椒(Capsicum frutescens)果实中的主要呈辣物质。辣椒碱长期被当作优质的调味品和理想的镇痛药物在食品行业和临床医药上使用[1~5]。1996年和1997年美国和日本先后报道了关于辣椒碱在农药方面的应用[6]。随后,国内外在辣椒碱的开发方面做了大量工作。因此,对辣椒碱的性质、特点、制取方法、分析测定方法进行深入研究将对工农业生产具有重要意义。

1 辣椒碱的理化性质

辣椒碱是一种极度辛辣的香草酰胺类生物碱[1]。其化学结构名称为: [(4羟基-3-甲氧基苯基)-甲基]-8-甲基-(反)-6-壬烯酰胺。纯品为白色片状结晶,熔点为65~66℃。易溶于甲醇、乙醇、丙酮、氯仿及乙醚中,也可溶于碱性水溶液,在高温下会产生刺激性气体[2]。它可被水解为香草基胺和癸烯酸,因其具有酚羟基而呈弱酸性,且可与斐林试剂发生呈色反应[7]。结构式见图1。

2 辣椒碱在植物体内的合成部位

辣椒碱最早由Thres[8]从辣椒果实中分离出来,并被它命名。辣椒碱在辣椒植株中的合成部位曾是一个颇具争议的问题,20世纪60年代,有的学者认为种子是辣椒碱的合成部位,也有的学者认为子房隔膜上的有些腺体细胞可以分泌辣椒素[9]。Iwai等[10]利用同位素示踪技术对辣椒碱的形成和积累部位作了详细的研究,认为辣椒碱主

⑳收稿日期: 2004-07-20 修回日期: 2004-09-23
作者简介: 冯纪年(1957-)男,教授,博士生导师,主要从事植物保护学研究。

要在果实胎座的表皮细胞的液泡中形成积累,并通过子房隔膜运输到果肉表皮细胞的液泡中积累。

辣椒碱在果实中的积累受到合成与降解的共同调节,其中辣椒碱合成酶是辣椒碱合成的关键酶,过氧化物酶(POD)则在降解过程中起主导作用。所以辣椒碱的积累与辣椒碱合成酶的活性的高低呈正相关关系[11],而与过氧化物酶呈负相关关系[12]。另外,辣椒碱的含量一般占干果果实的0.1%~0.4%,因品种、成熟程度、气候条件、栽培条件等的不同而有所差异。总的说来,辣椒碱随着辣椒成熟程度的增加而积累,其含量是评定辣椒品质的重要指标[9]。

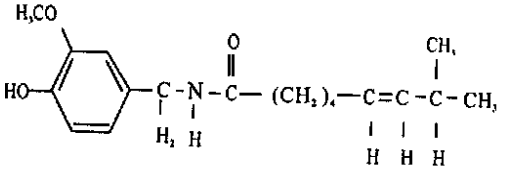


图1　辣椒碱的结构

Fig. 1　The structure of capsaicin

3　辣椒碱的提取

早期辣椒碱的提取用鲜红的干辣椒,经粉碎后用有机溶剂抽提,浓缩后得到一种红色至橙红色的油状液体。这种油状液体称辣椒油树脂(capsicumoleonsin),其中含有辣椒碱,二氢辣椒碱、正二氢辣椒碱和高二氢辣椒碱、辣椒红色素、胡萝卜素及酒石酸、苹果酸、柠檬酸等多种成份。一般占干重的15%左右。辣椒油树脂再经乙醚、稀乙醇和碱性水溶液,或用石油醚、二氯乙烷等溶剂进一步抽提后,经石油醚或正乙烷结晶可得粗辣椒碱结晶[2]。

目前,对辣椒碱的提取主要有乙醇法、丙酮法、酸碱法、超临界CO_2萃取法等方法[13]。王中秋等[14]试验了4种从干辣椒中提取辣椒素的方法,高效叶相色谱分析及定量测定辣椒素提取率表明,丙酮温浸提取法最佳。

施飞群[15,16]采用高浓度乙醇提取辣椒红色素,低浓度乙醇提取辣椒碱的方法,从干辣椒中分别提取出6%~8%的辣椒碱和3%~4%的辣椒红色素。曾仕廉等[17]用丙酮、石油醚、95%乙醇提出辣椒油树脂,再用乙醚作为结晶溶剂,得到辣椒碱结晶,经硅胶柱层析纯化,得到辣椒碱纯品。张世文等[18,3]以辣素为原料,将辣素溶于1%的NaOH溶液中,以2%的H_2SO_4酸化,正乙烷萃取并浓缩得到辣椒碱类化合物粗品,粗品溶于NaOH溶液中,用离子交换法,以乙醇-乙酸乙酯洗脱、浓缩、结晶得到辣椒碱类化合物晶体。

超临界CO_2萃取技术从20世纪40年代起逐步应用于工业生产,目前作为精细化工的一项高新技术已在化工、食品、医药、香精生产上得到了广泛应用[7,19]。周端美等[20]对红辣椒进行超临界CO_2萃取,用循环法测定了辣椒红色素及辣椒碱在超临流体中的溶解度,并对以水、乙醇、丙酮为夹带剂的萃取效果进行了比较,得出了几种夹带剂对辣椒碱溶解度增大效应及选择性作用顺序为水、乙醇、丙酮。张彦雄[24]等应用超临界CO_2萃取技术和传统有机溶剂法相结合成功地解决了辣椒碱的工业化生产问题,同时提高了产品质量,降低了生产成本。

陈猛等[21]以乙醇为萃取剂,对微波法萃取干辣椒中的辣椒素进行了研究,与萃取产率较高的乙醇室温浸取法和丙酮温浸法作了比较。表明微波萃取法产率高、萃取速度快、效率高。

据报道Albright等和Ravishankar等在利用细胞培养技术制备辣椒碱方面做了有益的尝试[6],还有Kaga[22]用化学合成方法制备辣椒碱也获得了初步成功。

4　辣椒碱的分析与测定

辣椒碱的分析与测定是辣椒碱研究中的重要环节之一,分析方法主要有柱析层法、薄层层析法(TLC)、气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC),还有对辣椒碱结晶的紫外吸收光谱(UV)、红外吸收光谱(IR)、质谱(MS)、核磁共振谱(NMR)的研究测定。

Jurenitsch[23]等用GC法分析了粗辣椒碱结晶成份,其中辣椒碱和二氢辣椒碱的含量占76%~96%。Iwai用HPLC测定辣椒果实中不同辛辣成分的含量和保留时间,在给定条件下测得4种辛辣成分,其中最主要的成分是辣椒碱68%,其次是二氢辣椒碱30.4%,它们的保留时间分别是4.50 min和4.67 min[24]。冯锋等[25]用HPLC法测定了辣椒总碱中辣椒碱和二氢辣椒碱的含量,结果表明辣椒总碱中辣椒碱和二氢辣椒碱的含量约分别为58%和30%。孙进平等[26]采用逆向高效液相色谱(RP-HPLC)法对辣椒碱样品的主要组分进行了定量测试,分析过程中,辣椒碱的组分

与其他杂质达到基线分离,能够定量测出其总含量。

Kaga[22]对天然辣椒碱在不同溶剂中的紫外吸收光谱作了研究,紫外光谱显示出辣椒碱苯环上含有的取代基 - OH, - OCH3和 - CHNHR所固有的特征吸收,在 230 nm和 280 nm的附近有两个强吸收峰,并确定纯辣椒碱在 270 nm和 280 nm的吸收强度比值为 0.60,290 nm与 280 nm的吸收强度比值为 0.53。如果比值偏离这些常数,说明辣椒碱含有其他干扰的化学成分。Crombie等[27]对天然辣椒碱的红外光谱做了测定,图谱显示了辣椒碱类化合物分子官能团所固有的特征吸收: 3312(- NH, - OH重叠), 1682(AmideA C= O), 1556(AmideB), 1660(phⅠ) 1515(phⅡ) 968cm^{-1}(Trans- doble bond)。吴明光等[24]对辣椒碱做了 UV, MS, IR和 HPLC测定,测定结果和以上等人的结果相似。林东海等[28]对天然结晶辣椒碱的 NMR谱做了研究,用一维^{1}H NMR谱、^{1}H-^{1}H COSY谱和一维^{13}C NMR谱、DEPT谱研究辣椒碱分子和二氢辣椒碱分子及其混合物,得到^{1}H和^{13}C的化学位移,并采用^{1}H NMR谱测定了天然辣椒碱中辣椒碱和二氢辣椒碱的相对含量。

5 辣椒碱的抗菌杀虫作用

在抗菌方面,辣椒碱对蜡样芽孢杆菌(*Bacillus cereus*)及枯草杆菌(*Bacillus subtilis*)有显著的抑制作用[29]。杨海燕等[30]的研究表明: 辣椒碱能够抑制食品中主要细菌及真菌,如大肠杆菌(*Escherichia coli*)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcu saureus*)、啤酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)澳大利亚酵母(*S. ellipoideus*)等,但对霉菌类无抑制作用。辣椒碱在不同的 pH值范围内均较稳定,在中性条件下能够很好地发挥抑菌作用;它的抑菌作用在高温下也较稳定[30]。

辣椒碱对害虫的触杀作用明显,害虫与辣椒碱接触后即表现麻痹(不活动、不取食)、瘫痪最终死亡的现象;其对害虫也具有胃毒作用,害虫取食后,则抑制解毒酶系,影响消化吸收、干扰呼吸代谢,致使害虫因正常的生理活动受阻而引致生理病变,使生长发育受到抑制而死亡。

福建厦门南草坪生物工程有限公司在 2001年研制成功了以辣椒碱为原药的杀虫剂。邹华娇[6]的应用 9%辣椒碱。烟碱微乳剂防治菜青虫和菜蚜田间试验表明,辣椒碱。烟碱微乳剂对菜青虫和菜蚜均有良好的防治效果。在菜青虫和菜蚜发生期应用 9%辣椒碱。烟碱微乳剂 750~ 900 g/hm^{2}喷雾防治,防效可达 90%以上,持效期对菜青虫 7d以上,菜蚜 14 d以上。刘新等[31]对辣椒碱对桃蚜的生物活性及其于几种杀虫剂的联合作用进行了研究,结果表明,辣椒碱对桃蚜具有较强的毒力和良好的防治效果,辣椒碱与阿维菌素和三唑磷复配增效明显,而辣椒碱与高效氯氰菊酯复配,拮抗作用明显。

6 结语与展望

从目前国内外的研究实际出发,笔者认为对辣椒碱的研究应该集中以下几点。首先,加强辣椒碱的材料来源途径研究,为辣椒碱工业生产提供优质的原材料保障。加强辣椒品质的改良的研究,运用传统育种和现代植物生物技术或两者相结合的手段培育出辣椒碱含量高的优质品种;加强利用细胞培养技术制备辣椒碱的研究,包括高产细胞系的选育,培养条件的选择及优化方面的研究,得出一种或多种高产的细胞系,以及一套优良的培养方法;加强使用化学合成方法制备辣椒碱技术的研究,形成一条经济实用、辣椒碱得率高的合成途径。目前,辣椒碱主要是从辣椒果实中提取,因此对已有的提取工艺进行改良,得到可操作性强、生产成本低、产量高、质量好的提取工艺,对于降低成本、节约能源、提高产品市场竞争力大有益处。其次,加强其作为药物的制剂加工的研究,使其更能发挥它的药效。关于它的生物活性和药理性质已经有广泛的研究,已经有了较为详尽的综述[32],这方面的要求并不迫切。还有,加强辣椒碱的抗菌、杀虫活性等在农业应用方面的研究。目前,这方面报道较少,研究有待加强。

参考文献:

[1] 吴明光. 新型长效镇痛药辣椒碱研究进展[J].中国新药杂志, 1994, 3(4): 10~ 13.

[2] 张志栋. 辣椒碱的研究进展[J]. 天津药学, 1997, 9(2): 24~ 25.

[3] 张世文, 汪万法, 陈立义. 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~ 210.

[4] 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.
[5] 王剑平,张建国.辣椒碱及其工业生产方法[J].江苏科技信息, 1997,(11): 20~21.
[6] 邹华娇. 9%辣椒碱·烟碱微乳剂防治菜青虫和菜蚜效果试验[J].植物保护, 2002, 28(1): 45~47.
[7] 狄 云,蒋健箴.辣椒果实中的辣椒素类物质研究进展[J].食品科学, 1999, 20(6): 30~32.
[8] 唐胜球,董小英.辣椒素的生理功能及应用前景[J].粮油食品科技, 2002, 10(6): 25~27.
[9] 狄 云,蒋健箴,石正强.辣椒素类物质的代谢生理研究现状[J].中国蔬菜, 2000,(3): 48~50.
[10] Iwai K, Suzuki T, Fujiwake H. Formation and accumulation of pungent principle of hot pepper fruits, capsaicin and its analogues, in Capsicum annuun var. annuun cv. Karayatsubusa at different growth stages after flowering[J]. Agric Biol Chem., 1979, 43(12): 2493~2498.
[11] Ochoa-Alejo N, Gomez-Peralta J E. Activity of enzymes involved incapsaicin biosynthesis in callus tissue and fruits of chili pepper (*Capsicum annuum* L.)[J]. J Plant Physiol, 1993, 141: 147~152.
[12] Contreras-Padilla M, Yahia E M. Changes in capsaicinoids during development, maturation, and senescence of chili pepper and relation with peroxidase activity[J]. J Agric Food Chem, 1998, 46: 2075~2079.
[13] 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.
[14] 王中秋,岐 琳,刘养浩.辣椒素提取方法筛选[J].西北药学杂志, 1996, 11(2): 65~66.
[15] 施飞群.红辣椒中辣椒素和辣椒红色素的提取[J].化学世界, 1994, 35(3): 158~160.
[16] 施飞群.中药辣椒中辣椒素和辣椒红色素的提取[J].中草药, 1994, 25(5): 276.
[17] 曾仕廉,赵家俊,崇 梅.辣椒碱、辣椒色素的分离纯化及性质研究[J].中国生化药物杂志, 1993, 14(4): 51~53.
[18] 张世文,姚祖凤.萃取-结晶法制备高纯辣椒碱类化合物[J].吉林大学学报(自然科学版), 2002, 23(2): 90~92.
[19] 金晓玲,杜红岩,杜兰英,等.超临界 CO_2 萃取技术研究现状及发展趋势[J].经济林研究, 2002, 20(4): 71~74.
[20] 周端美,臧志清.超临界二氧化碳对辣椒红色素和辣素萃取分离的初步研究[J].福州大学学报(自然科学版), 1995, 23(1): 85~88.
[21] 陈 猛,袁东星,许鹏翔.微波法萃取辣椒中的辣椒素的研究[J].食品科学, 1999,(10): 25~27.
[22] Kaga H. A facile procedure for synthesis of capsaicin[J]. J Org Chem, 1984, 54(14): 3477~3478.
[23] Jurenitsch J, Leinm U R. Quanitfication of nonylic acid vanilly lamide and other capsaicinoids in the pugent priciple of capsicum fruits and preparation by gas-liquid chromatography on glass capillary colums[J]. J chromalogr, 1980, 189: 389.
[24] 吴明光,王金茅,吴 兵,等.天然结晶辣椒碱的分析测定[J].厦门大学学报(自然科学版), 1993, 32(6): 749~761.
[25] 冯 锋,柳文媛,郭青龙,等. HPLC法测定辣椒总碱中辣椒碱及二氢辣椒碱的含量[J].西北药学杂志, 2001, 16(6): 243~244.
[26] 孙进平,杨更亮,陈 义,等.辣椒碱主要组分的 RP-HPLC法测定[J].河北大学学报(自然科学版), 2002, 22(2): 145~147.
[27] Crombie L *et al*. Synthesis of capsaicin[J]. J Chem Soc, 1955, 1025~1027.
[28] 林东海,吴名光,廖新丽,等.天然辣椒碱的 NMR谱研究[J].波谱学杂志, 1998, 15(1): 31~37.
[29] 江苏新医学院.中药大辞典:下册[M].上海:上海科学技术出版社, 1977.
[30] 杨海燕,郭 丽,傅 力,等.辣椒碱的抗菌研究[J].新疆农业大学学报, 2002,(4): 63~66.
[31] 刘 新,刘 永.辣椒碱对桃蚜的生物活性及其与几种杀虫剂的联合作用[J].农药学学报, 2003, 5(2): 94~96.
[32] Stephen H Buck. The neuropharmacology of capsaicin[J]. Pharmacological Review, 1986,(38): 179~226.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n