Vol.18 No.6 Dec. 2012

doi: 10.3969/j.issn.1008-5548.2012.06.015

天然辣椒素粉体的制备及物性表征

黄永鹏,钟 辉,陈 博,焦剑岚

(防化研究院,北京 102205)

摘要:以天然辣椒素和硅胶为原料和辅料,制备物理吸附物粉体和物理混合物粉体,采用高效液相色谱、扫描电镜、热重分析、差示扫描量热分析和 X 射线衍射等技术对物理吸附物粉体和物理混合物粉体的物性进行表征。结果表明,物理吸附物粉体和物理混合物粉体中,天然辣椒素分布均匀;物理混合物粉体的振实密度和松装密度小于物理吸附物粉体的,而压缩度和休止角相反,物理吸附物粉体的流动特性优于物理混合物粉体;物理吸附物粉体和物理混合物粉体的颗粒分布均匀,无团聚现象,粒径为 0.5~8.0 µm;两者热分解温度升高,分解过程发生变化;物理吸附物粉体中天然辣椒素的晶相消失,物理混合物粉体中天然辣椒素以结晶方式存在。

关键词:天然辣椒素;硅胶;物性中图分类号:TQ062*.1 文献标志码:A 文章编号:1008-5548(2012)06-0062-06

Preparation and Material Properties Characterization of Capsaicin Powders

HUAGN Yongpeng , ZHONG Hui, CHEN Bo, JIAO Jianlan

(Research Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract: Physical adsorbent powders and physical mixture powders were prepared by capsaicin and silica gel as raw materials and accessories. Material properties of physical adsorbent powders and physical mixture powders were characterized by HPLC, SEM, TG, DSC and XRD methods. The results show that capsaicin is even in physical adsorbent powders and physical mixture powders. Tap density and apparent density of physical mixture powders are smaller than those of physical adsorbent powders, while the degree of compression and the angle of repose are on the contrary. Flow characteristics of physical adsorbent powders were better than that of physical mixture powders. Particles size of physical adsorbent powders and physical mixture powders is well-distributed and has no agglomeration. The sizes of the particles are $0.5-8.0~\mu m$. Decomposition temperature of physical adsorbent powders and physical mixture powders is improved. The process of decomposition has changes. The crystal form of capsaicin disappears in physical adsorbent powders, and capsaicin exists in crystalline form in physical mixture powders.

Key words: capsaicin; silicagel; material property

收稿日期:2012-04-03,修回日期:2012-04-11。

第一作者简介:黄永鹏(1986—),男,硕士,研究实习员,研究方向为粉体技术。电话:15210572043,E-mail:xiaoxiaohyp@yahoo.com.cn。

天然辣椒素是一种从辣椒果实中提取出来的具有强烈刺激作用的生物碱,具有纯天然、低毒害、无污染等性质,广泛应用于多个领域,具有极高的经济价值。例如,在医药领域,辣椒素具有降低血压^[1]、治疗偏头疼^[2]、抗癌^[3]、减肥^[4]等作用;在化工领域,辣椒素作为海洋防污涂料,具有抗菌、趋避海洋附着生物的功能;在食品领域,把辣椒素添加到食品中可抑制细菌及真菌的生长。硅胶是一种无机吸附材料,不溶于水,无毒无味,化学性质稳定,除强碱、氢氟酸外不与任何物质发生反应。由于硅胶独特的性质,所以在多个领域被广泛应用。例如,硅胶被用于改善涂料、颜料的胶体稳定性^[6],将硅胶包覆在金属颗粒表面起到稳定作用^[7],包覆在 BaTiO₃ 表面阻止其溶解^[8],包覆在 CdS 表面起到光解保护作用^[9],包覆在羟基磷灰石表面提高生物相容性^[10]。

本文中以天然辣椒素和硅胶为原料和辅料,制备物理吸附物粉体和物理混合物粉体,研究2种粉体的均匀性、流动特性、形貌、热稳定性和晶体结构等物性。

1 试验部分

1.1 原料与仪器

主要原料包括:硅胶,粗孔(ZCX-),山东省青岛海洋化工厂分厂;改性气相法白炭黑,A-200,辽宁省沈阳化工股份有限公司;天然辣椒素,质量分数大于95.0%,实验室合成;无水乙醚,分析纯,北京化工厂。

主要仪器包括:YQ100型圆盘式气流粉碎机,上海赛山粉体机械有限公司;Waters600型高效液相色谱(HPLC),美国 Waters 公司;S4800型扫描电镜(SEM),日本 Hitachi 公司;BT-1000型粉体综合特性测试仪,辽宁省丹东市百特仪器有限公司;D/max-γA型 12 kW 旋转阳极 X 射线衍射(XRD)仪,日本Rigaku公司;TGA-Q500型热重分析(TG)仪、DSC-Q100型差示扫描量热(DSC)仪,美国 TA 公司;BSA5201型电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;Rotavapor R-200型旋转蒸发仪,瑞士 Buchi实验室仪器公司。

1.2 样品制备

- 1)硅胶的活化。将硅胶与改性气相法白炭黑按质量比为 995:5 均匀混合,用体积 3 倍于硅胶的甲醇和与硅胶相同体积的二氯甲烷清洗;置于铝箔纸上,放入通风橱直至溶剂挥发干净;在烘箱 40 ℃条件下烘烤 24 h 备用。试验中如无特殊说明即为活化的硅胶。
- 2)物理吸附物粉体。将天然辣椒素用无水乙醚溶解于圆底烧瓶中,超声处理 5 min,使其完全溶解;加入质量分数为 0.5% 的可溶性表面活性剂,得到天然辣椒素-活性剂混合溶液;加入一定量的硅胶,超声处理 5 min,使其与天然辣椒素充分混合,蒸干溶剂得到混合固体;用气流粉碎机粉碎混合固体,得到天然辣椒素与硅胶的物理吸附物粉体。进行 3 组试验,其中天然辣椒素与硅胶按不同质量比混合得到的 3 种粉体,分别编号为 1[#]、2[#] 和 3[#]。3 种粉体中天然辣椒素与硅胶的质量比如表 1 所示。
- 3)物理混合物粉体。将一定质量比的天然辣椒素与硅胶物理混合后,用气流粉碎机粉碎,得到物理混合物粉体,天然辣椒素与硅胶按不同质量比混合得到的3种粉体,分别编号为4[#]、5[#]和6[#]。3种粉体中天然辣椒素与硅胶的质量比如表1所示。

表 1 天然辣椒素粉体配方表

Tab. 1 Recipes table of capsaicin powders

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
天然辣椒素与硅胶的质量比	5:5	4:6	3:7	5:5	4:6	3:7

在物理吸附物和物理混合物粉碎中,气流粉碎机的参数设置一致。

1.3 物性表征

采用 HPLC 测定 6 组粉体的均匀性;采用粉体综合特性测试仪测定 6 组粉体的压缩度及休止角来分析粉体的流动特性[11];采用 SEM 观察粉体的颗粒形貌;采用 TG 仪和 DSC 仪进行 6 组粉体的热分析;采用 XRD 仪进行 6 组粉体的 XRD 分析。

2 结果与讨论

2.1 均匀性分析

从 6 组粉体中分别随机各取 5 份,用 HPLC 测试 粉体中天然辣椒素的含量,分析粉体中天然辣椒素的 均匀性。测试条件如下:C18 反相柱(250 mm×4.6 mm),颗粒粒径为 5 μm, 流动相为乙腈和水(质量比为 5:5),流速为 1.0 mL/min,检测波长为 280 nm,结果如表 2 所示。由表中的相对标准偏差可知,制备的 6 组粉体中天然辣椒素的分布较均匀,说明气流粉碎可同时实现物料的粉碎和混合[12];由平均值和天然辣椒素的用量可知,采用气流粉碎法粉碎物料时,会有一定量的原料损失,这与试验所用的气流粉碎机结构有关。

表 2 物理吸附物粉体和物理混合物粉体中天然辣椒素的含量

Tab. 2 Capsaicin contents in physical adsorbent powders and physical mixture powders

样品	天然辣椒素的质量分数/%				相对标准	合成辣椒素的		
编号	1	2	3	4	5	平均值	偏差/%	质量分数/%
1#	46.29	45.70	46.01	46.12	46.54	46.13	0.68	50
2#	40.26	39.93	39.53	39.90	40.08	39.94	0.68	40
3#	31.25	31.05	30.92	31.11	31.20	31.11	0.42	30
4#	44.77	46.65	46.79	45.77	46.87	43.17	1.94	50
5#	42.60	43.03	42.74	42.71	42.05	42.63	0.84	40
6#	33.34	33.99	33.54	32.58	33.46	33.48	1.53	30

对于 YQ100 小型圆盘式气流粉碎机, 经过细化的粉体主要通过旋风分离器的分级作用被主料桶收集, 另一部分少量粉体经旋风分离器的上端被副料桶和除尘器收集。

2.2 流动特性分析

表 3 所示为物理吸附物粉体和物理混合物粉体的流动特性。由表中 1*—3* 粉体的结果可知,物理吸附物粉体的振实密度和松装密度与天然辣椒素的含量并不成正比关系,其中 2* 粉体的振实密度、松装密度比 1*、3* 粉体的大,说明 1* 粉体中天然辣椒素过量,超出硅胶的吸附能力;3 组粉体的休止角差别不大。由表中 4*—6* 粉体的结果可知,物理混合物粉体的振实密度和松装密度呈递减趋势,即随着天然辣椒素含量的减小,振实密度和松装密度也减小;3 组粉体的休止角差别不大。从整体看振实密度、松装密度和压缩度,物理混合物粉体的振实密度和松装密度小于物理吸附物粉体的,而压缩度则相反,这说明物理吸附物粉体中,天然辣椒素被硅胶的多孔结构吸附;物理混合物粉体的休止角大于物理吸附物粉体的。

表 3 物理吸附物粉体和物理混合物粉体的流动特性

Tab. 3 Flow characteristics of physical adsorbent powders and physical mixture powders

样品编号	振实密度/(g·mL ^{-l})	松装密度/(g·mL-l)	休止角/(°)	压缩度/%
1#	0.543 1	0.303 2	49.7	44.17
2#	0.654 6	0.358 9	49.3	45.17
3#	0.546 8	0.334 5	49.5	38.83
4#	0.468 2	0.240 3	54.5	48.68
5#	0.424 6	0.201 6	55.1	52.52
6#	0.385 9	0.177 5	55.6	54.00

粉体密度是粉体性能的一个重要参数,数值大小只能从侧面说明粉体的流动特性。粉体流动性主要看粉体的压缩度和休止角。当粉体的颗粒分散性好,团聚减少,形状较均匀时,粉体的压缩度小,休止角也小,粉体的自由流动性好^[13],因此物理吸附物粉体的流动特性好于物理混合物粉体的。

2.3 形貌分析

图 1 为 1* 物理吸附物粉体、4* 物理混合物粉体的扫描电镜图像,粉体未经分散直接进行测试。从图中可以看出,1*、4* 粉体的颗粒分布均匀,无明显团聚现象,粒径为 0.5~8.0 µm,颗粒为不规则多面体,2 组粉体的微观形貌差别不大。另一方面,1* 粉体比 4* 粉体的表面相对光滑,其原因可能是,在 1* 粉体中硅胶颗粒表面吸附了大量的天然辣椒素。

2.4 热重分析

将 6 组样品、硅胶和天然辣椒素进行热重分析,测试条件为在氮气气氛下,以 10° C/min 的速率由室温开始升温,结果如图 2 所示。由图(a)可知,硅胶在800 $^{\circ}$ C以下较稳定,失质量分为 2 个阶段,第一阶段在室温不超过 120° C左右,失去的是硅胶吸附的水分,失质量率为 4.57%;第二阶段在 200° 800 $^{\circ}$ C左右,轻微的持续失质量是硅胶表面硅醇键的缩水形

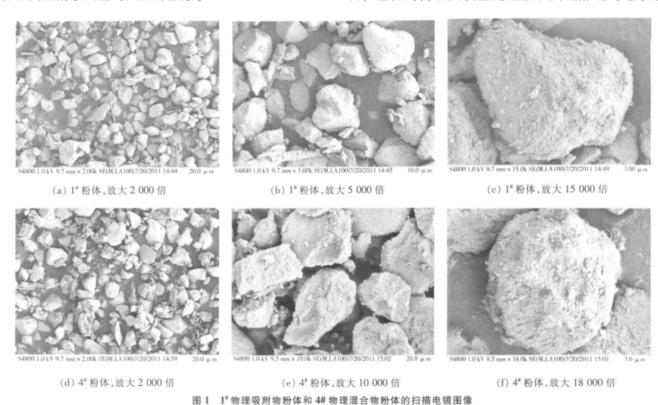


Fig. 1 SEM images of No. 1 physical adsorbent powders and No. 4 physical mixture powders

成=Si-O-Si=键的缘故^[14],最终失质量率为 6.75%。 由图 (b) 可知, 天然辣椒素的热分解过程主要在 177.55~300 ℃阶段,质量迅速减小,到 300 ℃后为稳 定相,失质量率为95.5%,其中最为激烈的分解温度 为 281.03 °C。由图(c)、(d)可知,物理吸附物粉体和物 理混合物粉体的 TG 曲线相似,而与天然辣椒素的 TG 曲线不同,且物理吸附物粉体和物理混合物粉体的最 终分解温度都在 500 ℃以上,说明与天然辣椒素相比, 物理吸附物粉体和物理混合物粉体的热稳定性有一定 改善,且分解过程发生变化;以 1*粉体为例,由图(e) 可知,其 TG 曲线分为 2 个阶段^[15],从室温到 175.5 ℃ 时,失质量缓慢,主要是粉体中的吸附水挥发所致;第 一阶段为 175.55~300 ℃,失质量较快,主要是粉体中 的天然辣椒素分解所致; 第二阶段为 300~587.51 ℃, 失质量缓慢,可能是第一阶段天然辣椒素分解时与硅 胶生成的中间产物的分解,最终失质量率为46.41%; 从失质量速率曲线可以看出,其分解的剧烈程度也明 显弱于天然辣椒素[16]。

2.5 差示扫描量热分析

将6组样品及硅胶和天然辣椒素进行差示扫描量 热分析,测试条件为在氮气气氛下以 10 ℃/min 的速率 由 40 ℃开始升温,结果如图 3 所示,其热特征数据如 表 4 所示。由图可知,天然辣椒素在 62.32 ℃附近有强 吸热峰,该峰为天然辣椒素的熔点峰,熔融吸收热为 197.300 J/g;硅胶在 86.82 ℃附近有吸热峰,且峰形较 宽,该峰为硅胶的吸附水蒸发所致;物理吸附物粉体 中,2*、3*粉体的天然辣椒素吸热峰完全消失,其 DSC 曲线与硅胶的相似,表明2#、3#物理吸附物粉体中天 然辣椒素不是以结晶方式存在,而是以无定形或分子 状态分散在硅胶中[17], 1#粉体有较弱的吸热峰,其熔 融吸收热仅为 6.845 J/g,这可能是过量的未被硅胶吸 附的天然辣椒素熔点峰;物理混合粉体中,4#—6#粉体 的天然辣椒素熔点峰都存在,且随着天然辣椒素含量 的降低,熔融吸收热减小,表明物理混合物粉体中天 然辣椒素仍以结晶的方式存在。

由表可知,1*、4*、5*、6*粉体的熔点比天然辣椒

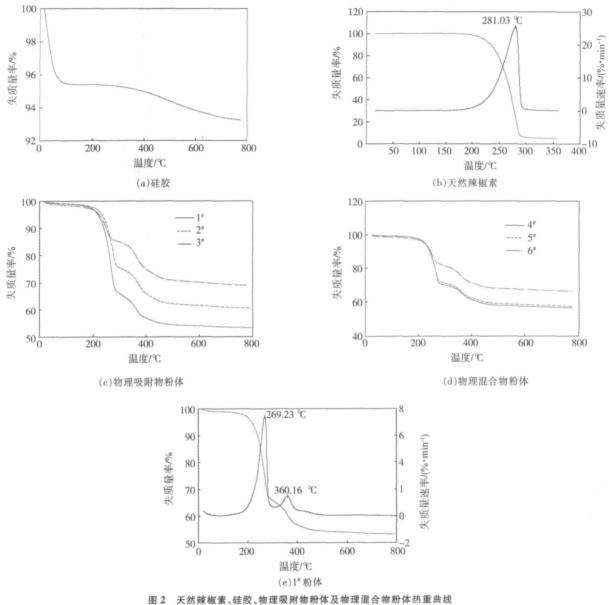


Fig. 2 TG curves of capsaicin, silica gel, physical adsorbent powders and physical mixture powders

素的熔点低,且其熔融吸收热也比天然辣椒素的小很 多,说明硅胶的存在抑制了天然辣椒素的晶化过程。

2.6 X 射线衍射分析

将 6 组样品及纯硅胶和天然辣椒素进行 X 射线 衍射分析,测试条件如下:铜靶:管电压为 40 kV:管电 流为 100 mA; 扫描范围 $2\theta=3\sim90^{\circ}$ 。结果如图 $4\sqrt{5}$ 所 示。由图可知,天然辣椒素在 $2\theta=3\sim40^\circ$ 间有强衍射峰; 硅胶在图中为一个宽化峰,表明硅胶的微观结构为无 定形相[18-19];1#—6# 样品的 XRD 谱线与硅胶的相似,表 明6个样品硅胶的拓扑结构没有发生本质的变化,机 械稳定性仍然好[20]。由图 4 可知,物理吸附物粉体的 3 个样品的 XRD 谱线与硅胶的相似,没有出现明显的 晶型衍射峰,表明物理吸附物粉体中,硅胶的存在抑 制了天然辣椒素粒子的晶化,天然辣椒素的晶相特征 峰消失[21],以无定形或分子形式分散于硅胶中,从而达 到高度分散状态。由图 5 可知,在物理混合物粉体的 XRD 中.4# 粉体有弱的 $e \ f$ 衍射峰.5# 粉体有弱的 $e \ d$ 衍射峰,其中,c,e和d、f衍射峰与天然辣椒素的a、b 衍射峰位置相同.表明4*、5*粉体中天然辣椒素以结 晶方式存在:6#粉体没有明显的晶相衍射峰。结合图 3 可知,4*-6*粉体中的天然辣椒素具有熔点峰,表明 4#--6# 粉体中的天然辣椒素部分衍射峰被硅胶的衍射 宽带所掩盖和重叠。

3 结论

- 1)在物理吸附物粉体和物理混合物粉体中,天然 辣椒素分布均匀。
- 2)物理混合物粉体的振实密度和松装密度小于 物理吸附物粉体的,而压缩度和休止角相反。物理吸 附物粉体的流动特性优于物理混合物粉体的。

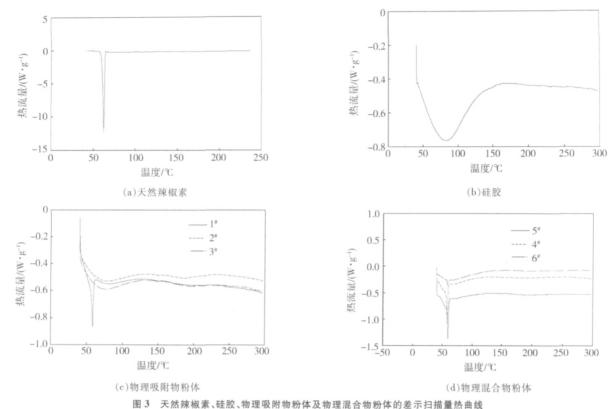


Fig. 3 DSC curves of capsaicin, silica gel, physical adsorbent powders and physical mixture powders

表 4 天然辣椒素、物理吸附物粉体及物理混合物粉体的热特征数据
Tab. 4 Thermal characteristics of capsaicin, physical adsorbent
powders and physical mixture powders

样品编号	熔点/℃	熔融吸热量/(J•g-l)
天然辣椒素	62.32	197.300
1#	58.58	6.845
2#	_	_
3#	_	_
4#	58.33	19.980
5#	58.74	18.070
6#	58.92	1.574

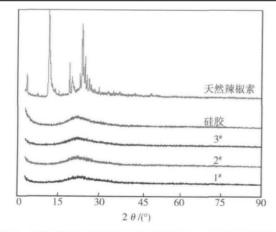


图 4 天然辣椒素、硅胶及物理吸附物粉体的 X 射线衍射谱图 Fig. 4 XRD patterns of capsaicin, silica gel and physical absorbent powders

3)物理吸附物粉体和物理混合物粉体的颗粒分布均匀,无团聚现象,粒径为 0.5~8.0 μm。

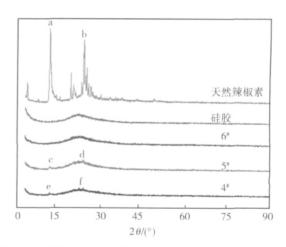


图 5 天然辣椒素、硅胶及物理混合物粉体的 X 射线衍射谱图 Fig. 5 XRD patterns of capsaicin, silica gel and physical mixture powders

- 4)物理混合物粉体和物理吸附物粉体的热分解 温度升高,分解过程发生变化。
- 5)物理吸附物粉体中天然辣椒素晶相消失,物理混合物粉体中天然辣椒素以结晶方式存在。

参考文献 (References):

- [1] KEMPAIAH R K, SRINIVASAN K. Influence of dietary spices on the fluidity of erythrocytes in hypercholesterolaemic rats[J]. British Journal of Nutrition, 2005, 93(1): 81–91.
- [2] RAPOPORT A M, BIGAL M E, TEPPER S J, et al. Intranasal medications for the treatment of migraine and cluster headache[J]. CNS Drugs, 2004, 18(10): 671–685.

(下转第70页)

- [4] 中国颗粒学会. 颗粒学学科发展报告[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2010: 87-98.
- [5] 郑水林. 无机粉体表面改性技术发展现状与趋势[J]. 无机盐工业, 2011. 43(5): 1-6.
- [6] 铁生年, 李星. 超细粉体表面改性研究进展[J]. 青海大学学报:自然科学版, 2010, 28(2):16-21.
- [7] 王宝利, 朱振峰. 无机纳米粉体的团聚与表面改性[J]. 陶瓷学报, 2006 27(1): 135-138
- [8] 段继伟, 段红珍, 蔺向阳. 闪光铝粉颜料的制备和表面改性研究进

展[J]. 山西化工, 2007, 27(2): 47-49,72.

- [9] LESSARD R B, BERGLUND K A, NOCERA D. Highly emissive lanthanide compounds in sol-gel derived materials[C]// AKSAY I A, MCVAY G L, ULRICH D R, et al. Materials research society symposium proceedings. Pittsburgh: Materials Research Society, 1989, 155; 119– 125.
- [10] 张超, 陆志强, 陈万里. 二甲基硅油生产状况及研究进展[J]. 科技信息, 2010(11): 463-464.

(上接第61页)

3 结论

- 1)颗粒的干扰沉降末速度随着颗粒密度、粒度的增大而增大,随着颗粒体积分数的增大而减小。
- 2) 随着上升水速的增大,金属的回收率随之下降,品位随之提高。
- 3)在实验范围内,给料量对液-固流化床中金属与非金属的分选效果基本无影响。

致谢:感谢河南理工大学博士基金项目(编号:

648457)对本研究的大力支持!

参考文献(References):

- [1] 杨玉芬, 盖国胜, 徐盛明, 等. 废印刷线路板回收利用的现状与存在的问题[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(3): 193-195.
- [2] 铁占续,焦红光,谌伦建.细粒煤液固流化床分选技术国内外研究现状分析[J].煤矿机械,2007,28(6):9-11.
- [3] 谢广元,张明旭,樊民强.选矿学[M].徐州:中国矿业大学出版社, 2001:103-110.
- [4] 李贤国,张荣曾.重力选矿原理[M].北京:煤炭工业出版社,1992: 43-47.

(上接第66页)

- [3] KIM JD, KIM JM, PYO JO, et al. Capsaicin can alter the expression of tumor forming-related genes which might be followed by induction of apoptosis of a Korean stomach cancer cell line, SNU-1[J]. Cancer Letters, 1997, 120(2): 235–241.
- [4] BARTNESS T J, SONG C K, SHI Haifei, et al. Brain-adipose tissue cross talk [J]. Proceedings of the Nutrition Society, 2005, 64 (1): 53-64.
- [5] ISHIKAWA T, MATIJEVIC E. Formation of monodispersed pure and coated spindle-type iron particles[J]. Langmuir, 1988, 4(1):26–31.
- [6] FURLONG D N, SING K S W. The precipitation of silica on titanium dioxide surfaces: preparation of coated surfaces and examination by electrophoresis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1979, 69 (3): 409–419.
- [7] MORRISON C, KIWI J. Preparation and characterization of TiO₂–SiO₂ aerosil colloidal mixed dispersions[J]. JChem Soc, 1989, 85; 1043–1047.
- [8] PHILIPSE A P, van BRUGGEN M P B, PATHMAMANOHARAN C. Magnetic silica dispersions: preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core[J]. Langmuir, 1994, 10(1): 92–99.
- [9] BORUM L, WILSON O C, Jr. Surface modification of hydroxyapatite; part : silica[J]. Biomaterials, 2003, 24(21): 3681–3688.
- [10] CORREA-DUARTE M A, GIERSIG M, LIZ-MARZÁ N L M. Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure[J]. Chemical Physics Letters, 1998, 286 (5/6): 497–501.
- [11] 三轮茂雄, 日高重助. 粉体工程试验手册[M]. 北京: 中国建筑工业

出版社, 1987.

- [12] 李凤生,姜炜,付廷明,等.药物粉体技术[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [13] 郭兴忠,杨辉,王建武,等.聚乙二醇表面改性 SIC 粉体的物性表征[J]. 材料工程,2004(3):7-10.
- [14] SALES JAA, AIROLDI C. Epoxide silylant agent ethylenediamine reaction product anchored on silica gel-thermodynamics of cationnitrogen interaction at solid-liquid interface[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2003, 330; 142–149.
- [15] WANG Jincheng, CHEN Sihao, XU Zicheng. Synthesis and properties research on the nanocapsulated capsaicin by simple coacervation method[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2008, 29: 687–695.
- [16] SAIHI D, VOROMAN I, GIRAUD S, et al. Microcapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell: part I: coacervation technique [J]. Reactive and Functional Polymers, 2005, 64 (3): 127–138
- [17] 许东晖, 王胜, 梅雪婷, 等. 聚乙烯吡咯烷酮 K30 对姜黄素的增溶作用研究[J]. 中药材, 2008, 31(3): 438-442.
- [18] 刘雅哲, 肖剑白, 盖鸿玮, 等. 硅胶微球负载钛硅分子筛 TS-1 催化剂的制备及对苯氧化合成苯酚的催化性能[J]. 应用化学, 2011, 28(6): 667-672.
- [19] 张宝泉, 张宝凤, 徐黎明, 等. 硅锆膜的制备与表征[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(3): 443-448.
- [20] 王明华. 硅胶负载酰胺-胺型螯合树脂的合成及性能研究[D]. 烟台: 鲁东大学, 2008.
- [21] 陈晓昱, 张志荣, 任科, 等. 辣椒素-羟丙基- β -环糊精包合物制备鉴定及热力学稳定性研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(4): 394-397.