

桑叶叶绿素锌钠盐的制备及其稳定性研究

张 军¹, 穆 莉¹, 刘朝良², 周淑香¹, 林青松¹, 陆翠珍³, 刘付军¹, 李诗昌¹

1(安徽农业大学生命科学学院, 安徽合肥, 230036) 2(安徽农业大学研究生院, 安徽合肥, 230036)

3(安徽农业大学生物技术中心, 安徽合肥, 230036)

摘 要 利用桑叶制备叶绿素锌钠盐溶液, 并对其稳定性进行研究。经过研究得出结论: 叶绿素锌钠盐水溶性较好, 耐热性、耐氧化还原性、pH 为 4.00~11.00 时的稳定性较好, 但光照条件下, 稳定性较差。常见的食品添加剂(蔗糖、葡萄糖、食盐、柠檬酸)和一些金属离子(Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Mg^{2+})对叶绿素锌钠盐的稳定性无影响, 而 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 对叶绿素锌钠盐的稳定性有较大的影响。

关键词 桑叶, 叶绿素锌钠盐, 制备, 稳定性

叶绿素是较早开发的一种绿色天然色素, 它广泛存在于植物的叶和其他一些器官中, 但由于叶绿素稳定性极差, 遇光、热、酸和碱等作用瞬间变色, 且不溶于水, 故给其应用带来一定的困难^[1]。如果将叶绿素制成叶绿素铜钠盐或叶绿素锌钠盐, 不但溶于水而且稳定性也得到了提高。虽然 FAO/WHO 把叶绿素铜钠盐作为一种天然食用色素, 但基于 Cu^{2+} 的毒性叶绿素铜钠盐的使用在美国、日本等发达国家禁止生产和使用^[2], 因此人们纷纷寻求将叶绿素改性的其他方法。锌是一种人体所必需的微量元素, 是人体内多种酶的组成成分^[3], 参与机体内的各种新陈代谢, 直接影响机体的免疫功能, 影响儿童的生长和智力发育, 且人体对锌的需求量远大于铜, 因此食品中添加锌制剂有重要意义。本文以桑叶为原料^[4,5], 对叶绿素锌钠盐制备工艺进行系统的研究。

1 材料与方法

1.1 主要原料、试剂和仪器

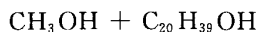
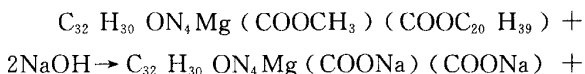
新鲜桑叶(采自安徽农业大学桑园); 无水乙醇、NaOH、石油醚、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、HCl, 均为分析纯。

TU-1800SPC 紫外可见分光光度计(北京普析通仪器有限公司), pH S-4CT 型酸度计(上海康仪器有限公司), 恒温水浴锅(北京长安科学仪器厂)。

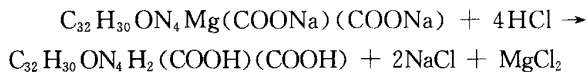
1.2 实验原理与方法

1.2.1 实验原理

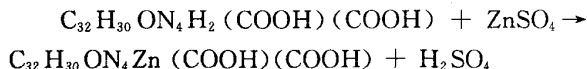
(1) 叶绿素皂化反应



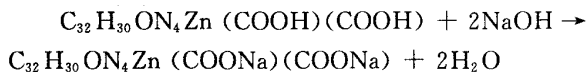
(2) 生成叶绿素酸反应



(3) 锌代反应



(4) 成盐反应



1.2.2 桑叶叶绿素锌钠盐的制备

10 g 桑叶→预处理(剪、洗、干燥、粉碎)→桑叶粉末→浸提(体积分数 95% 乙醇 100 mL)→抽滤弃渣→浸提液→皂化(质量分数 5% NaOH, 调 pH 为 11~12)→减压回收乙醇→萃取(加等体积石油醚)→皂化液→酸化(浓 HCl, 调 pH 为 2~3)→酸化液(制得叶绿素酸)→锌代反应(质量分数 20% 硫酸锌)→锌代产物: 锌叶绿素酸→溶解(体积分数 95% 乙醇 100 mL)→成盐(质量分数 5% NaOH, 调 pH 为 11~12)→抽滤干燥→桑叶叶绿素锌钠盐(绿色粉末) 0.232 g, 提取率为 2.32%, 定容至 250 mL 避光保存, 作为本实验的工作液, 桑叶粉与七水合硫酸锌质量比为 1:1.5

2 结果与分析

2.1 叶绿素锌钠盐的特征吸收光谱

用分光光度计对叶绿素锌钠盐工作液水溶液在 370~700 nm 波长间测吸光值绘制特征吸收光谱(见图 1)。由图 1 可知, 叶绿素锌钠盐工作液水溶液在 412、630 nm 波长处有 2 个吸收峰。

第一作者: 硕士, 讲师。

收稿日期: 2007-02-27, 改回日期: 2007-04-10

表6 食品添加剂对叶绿素锌钠盐的稳定性影响

| | | 蔗糖质量分数/% | | | | |
|-----|--|-----------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| 吸光度 | | 0.288 | 0.285 | 0.285 | 0.286 | 0.285 |
| 颜色 | | 绿色 | 绿色 | 绿色 | 绿色 | 绿色 |
| | | 葡萄糖质量分数/% | | | | |
| | | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| 吸光度 | | 0.280 | 0.284 | 0.297 | 0.275 | 0.282 |
| 颜色 | | 绿色 | 绿色 | 绿色 | 绿色 | 绿色 |
| | | 食盐质量分数/% | | | | |
| | | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| 吸光度 | | 0.276 | 0.266 | 0.256 | 0.257 | 0.294 |
| 颜色 | | 绿色 | 绿色 | 绿色 | 绿色 | 绿色 |
| | | 柠檬酸质量分数/% | | | | |
| | | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| 吸光度 | | 0.213 | 0.210 | 0.215 | 0.212 | 0.215 |
| 颜色 | | 绿色 | 绿色 | 绿色 | 绿色 | 绿色 |

表7 不同金属离子对叶绿素锌钠盐的稳定性影响

| 金属离子 | 空白 | Al ³⁺ | Ca ²⁺ | Cu ²⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Fe ²⁺ |
|------|-------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
| 吸光度 | 0.285 | 0.207 | 0.276 | 0.786 | 0.277 | 0.323 | 2.97 |
| 颜色 | 绿色 | 绿色 | 绿色 | 有铜离子颜色干扰 | 绿色 | 绿色 | 蓝绿色沉淀 |

3 结论与讨论

(1)由桑叶提取制备的叶绿素锌钠盐为绿色粉末,水溶性好,在412、630 nm处有特征吸收峰。

(2)桑叶叶绿素锌钠盐的耐热性、耐氧化还原性均较好。绿素锌钠盐对浓酸和强碱的敏感度较高,不稳定。应保持在pH为10左右为好。但其耐光性仍较差,还有待于进一步研究。

(3)常见的食品添加剂蔗糖、葡萄糖、食盐、柠檬酸和金属离子Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺对叶绿素锌钠盐的稳定性基本无影响,但Cu²⁺、Fe²⁺可造成溶液造成了干扰和沉淀。所以在叶绿素锌钠盐的制备和使用过程中要注意避免接触铁制容器和铜制容器。

常见的食品添加剂对叶绿素锌钠盐的稳定性基本无影响。

2.6 常见金属离子对叶绿素锌钠盐的稳定性影响

取叶绿素锌钠盐工作液2 mL,分别配置4%的Al³⁺、Ca²⁺、Cu²⁺、Na⁺、Mg²⁺、Fe²⁺等常见金属离子的色素稀溶液,于室温暗处静置2 h,测定它们在412 nm处的吸光度,并观察颜色变化(见表7)。

从表7可知,Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺等常见金属离子对叶绿素锌钠盐无影响;而加入Cu²⁺、Fe²⁺后,溶液的吸光度增加,但Cu²⁺离子本身就有颜色,对检测造成了干扰。Fe²⁺溶液颜色由绿色变为蓝绿色并有沉淀生成,所以在叶绿素锌钠盐的制备和应用过程中要尽量避免。

(4)叶绿素锌钠盐为一种优质天然营养保健食品色素,具有色素和锌剂双重作用。

参 考 文 献

- 孙 鹤、丛培君、王榕树,等. 绿色蔬菜汁中叶绿素稳定性研究[J]. 食品科学,1997(2):9~11
- 詹沛鑫. pH值对加热绿色蔬菜中叶绿素形成的影响[J]. 食品与发酵工业,1997,23(6):50~52
- 李 静. 人体营养与营养学[M]. 北京中国轻工业出版社1993. 166~168
- 郑君秀. 叶绿素铜钠盐的制备探讨[J]. 福建林业科技,1997(1):19~21
- 王 晓,张红侠,袁清昌,等. 桑叶制取叶绿素铜钠盐的工艺研究[J]. 山东轻工业学院学报,2002(1):16~20

Study on Preparation and Stability of Sodium Zinc Chlorophyllin from Mulberry Leaves

Zhang Jun¹, Mu Li¹, Liu Chaoliang², Zhou Shuxiang¹,
Lin Qingsong¹, Lu Cuizhen³, Liu Fujun¹, Li Shichang¹

1(School of life science, Anhui Agricultural University, Hefei230036, China)

2(School of graduate, Anhui Agricultural University, Hefei230036, China)

3(Biotechnology Centre, Anhui Agricultural University, Hefei230036, China)

ABSTRACT Sodium zinc chlorophyllin was extracted from mulberry leaves and the stability of it was studied. The results showed that Sodium zinc chlorophyllin has stable character on water solubility, thermal stability, resistance to oxidation and pH(4.00—11.00), but the stability of the lighting greatly affected the stability. Common food additives (glucose, sucrose, salt, citric acid) and some metal ions (Al³⁺, Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺) had no effect on the stability of Sodium zinc chlorophyllin, but Cu²⁺, Fe²⁺ have a greater influence on the stability of zinc salt.

Key words mulberry leaves, sodium zinc chlorophyllin, preparation, stability