

· 光电器件与材料 ·

叶绿素及其Cu、Zn衍生物的伪装性能研究

付天齐¹, 王向伟², 胡江华¹, 沙建军², 崔光振¹

(1. 解放军理工大学, 南京 210007; 2. 第二炮兵装备研究院, 北京 100085)

摘要: 研究了类叶绿素活性颜料在伪装应用中的光谱性能及光稳定性问题。从绿色植被的色素着手, 分析了叶绿素的性质及影响其降解的原因, 用Cu²⁺、Zn²⁺金属离子替代天然叶绿素中的Mg²⁺, 制备了叶绿素衍生物, 并通过光谱特性和光稳定性对叶绿素衍生物的特性进行了比较分析。研究表明, 从光谱性能和稳定性两方面综合考虑, Cu叶绿素更适合作为叶绿素修饰目标来提高颜料的稳定性, 从而为新型光学伪装涂料的制备提供材料基础。

关键词: 叶绿素; 叶绿素衍生物; 吸收光谱; 光稳定性

中图分类号: O657.3; E951.4

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2015)-02-0033-04

Research on Camouflage Performance of Chlorophyll and Derivatives with Cu and Zn

FU Tian-qi¹, WANG Xiang-wei², HU Jiang-hua¹, SHA Jian-jun², CUI Guang-zhen¹

(1. PLA University of Science and Technology, Nanjing 210007, China; 2. Equipment Academy of the Second Artillery Force, Beijing 100085, China)

Abstract: The spectral performances and the photo-stability of the active pigments of chlorophyll are mainly researched. According to the pigment in green plants, the characteristics of chlorophyll and its degradation factors are analyzed, and then chlorophyll derivatives are prepared by replacing Mg²⁺ in natural chlorophyll with the metal ions of Cu²⁺ and Zn²⁺, furthermore their characteristics are analyzed comparatively through the spectral characteristic and photo-stability. Research results show that Cu chlorophyll is more suitable as the target of chlorophyll modifying to improve the stability of the pigments from considering spectral characteristic and photo-stability together. Thus it provides material basis for the preparation of new optical camouflage paint.

Key words: chlorophyll; chlorophyll derivatives; absorption spectrum; photo-stability

绿色植被是野外环境中最重要和最普遍的背景地物。为达到对绿色植被光谱的精确模拟, 将植物色素作为颜料直接添加到伪装涂料中即可获得与绿色植被在可见光波段具有高度一致的反射光谱^[1-2], 体现出比常规绿更优异的光谱性能。但是, 植物色素中的主要成分叶绿素属于生物活性物质, 离开植物体后非常不稳定, 自然光照下一天内即会完全分解^[3], 所以这样的伪装涂料是难以进行工程化应用的。基于此, 采用离子置换法将叶绿素分子中

心的Mg²⁺置换为Cu²⁺、Zn²⁺, 合成相应的叶绿素衍生物, 确保在精确模拟其光谱特性的前提下, 有效提高其稳定性, 为实际伪装应用提供参考。

1 叶绿素的结构与性质

叶绿素是一类结构为一个镁和四个吡咯环上的氮结合以卟啉为骨架的绿色色素的总称, 是高等植物进行光合作用的重要物质, 同时也是绿色植物

收稿日期: 2015-01-28

基金项目: 光学仿生伪装涂料技术研究(13P3EX0445)

作者简介: 付天齐(1989-), 男, 吉林长春人, 硕士研究生, 主要从事光学伪装研究工作。

的主要色素,主要分为叶绿素 a 与叶绿素 b ,其含量之比约为3:1。叶绿素呈深绿或墨绿色油状或糊状,不溶于水,微溶于醇,属脂溶性色素。对光热酸等敏感,性质不稳定^[4-5]。其分子结构如图1所示。天然叶绿素对蓝紫光和红光有很强的选择吸收,而对绿光则很少吸收,因此叶绿素呈现绿色。叶绿素的蓝紫光吸收峰出现在433 nm处,红光吸收峰在662 nm处,其吸收光谱如图2所示。

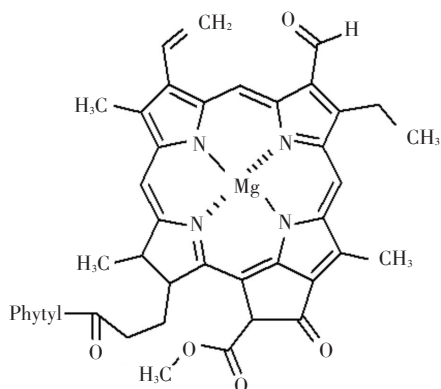


图1 叶绿素的结构

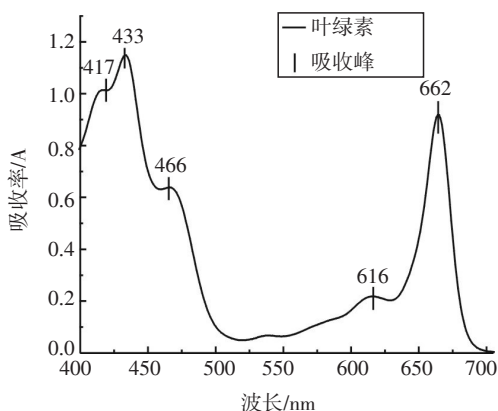


图2 叶绿素的吸收光谱曲线

2 影响叶绿素降解的因素

叶绿素是高等植物进行光合作用的重要物质,同时也是绿色植物的主要色素。绿色植被即使经历季节气候等变化,但只要其具有活性,叶绿素就不会降解。然而叶绿素一旦离开植物体就会在光的作用下分解,通常这种分解往往是不可逆的。最终可造成其光谱特性发生变化,从而失去其伪装效果^[6]。

影响叶绿素降解的因素有光、叶绿素酶、温度、

体系中的PH值,氧气浓度等。其中光是促成其降解的主要原因。离体的叶绿素通常是在叶绿素酶的作用下叶绿醇链发生脱落,生成脱植基叶绿素,在降解过程中脱植基叶绿素作为第一个中间产物,参与调节叶绿素合成与降解平衡。在脱植基叶绿素的基础上,由于光等因素的影响,失去了卟啉环结构中的镁离子,此过程是一个连续快速的反应,所以脱镁叶绿素只是叶绿素失活过程中的中间产物,同时叶绿素将进一步降解,最终失去绿色^[7-10]。

3 叶绿素提取及其衍生物的制备

叶绿素所呈现的绿色主要是由卟啉环中的 π 电子和 Mg^{2+} 所决定的,天然叶绿素稳定性不好,遇光、热、酸、碱等易分解,实际应用中常对天然叶绿素进行修饰使其变成稳定的金属卟啉结构。首先,叶绿素在酸性环境下卟啉环中心镁离子容易被氢置换而转变为暗褐色的脱镁叶绿素;其次,脱镁叶绿素在 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子溶液中置盐形成相应的叶绿素衍生物^[11-12]。

3.1 实验材料

原料:新鲜菠菜。

主要仪器设备:干燥箱、超声波振荡器、抽滤装置、离心机、恒温水浴锅、旋转蒸发仪、酸度计、移液器、滴定管以及其他常规玻璃仪器。

主要试剂:无水乙醇、丙酮、盐酸、乙酸锌、乙酸铜、纯净水等。

3.2 叶绿素的提取

叶绿素是一种脂溶性的有机色素,可溶于丙酮、乙醇和石油醚等有机溶剂。根据极性原理可通过有机溶剂萃取从自然界新鲜绿色植物中来提取天然叶绿素,常用的提取方法有溶剂萃取法、层析法、超声波辅助萃取法等^[13-16]。文中在综合考虑以上各种提取方法优缺点的基础上,根据提取时间、效率以及实际效果,采用乙醇丙酮混合液对菠菜超声波辅助萃取,并离心分层后浓缩,具体实验步骤如下:

(1)将新鲜菠菜叶去梗洗净,于干燥箱中 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干(水分含量20%左右),切碎备用。

(2)称取一定量切碎烘干的菠菜叶,放入锥形

瓶,按照料液比 1:9 的比例加入无水乙醇和丙酮 (Mol/Mol=1:1)。

(3)将锥形瓶置于超声波清洗器的浴槽中,室温下震荡萃取 30 min,离心静置,利用抽滤装置实现固液分离,收集叶绿素提取液(Chl),并用旋转蒸发器 40 °C 下浓缩。

3.3 Cu、Zn 叶绿素衍生物的制备

叶绿素在酸性环境下卟啉环中心镁离子容易被氢置换而转变为暗褐色的脱镁叶绿素,脱镁叶绿素在 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子溶液中置盐形成相应的叶绿素衍生物^[17-18],具体实验步骤如下:

(1)取叶绿素浓缩液 10 ml,用移液管缓慢滴加 PH 值为 2 的 HCl 溶液并缓慢振荡,同时用酸度计测定试管内溶液 PH 值,直至溶液 PH 值接近 3 时停止滴加;

(2)轻轻振荡试管,使试管内溶液充分混合均匀,用橡胶塞密封后静置 5 min,然后将试管固定在水浴锅中,40 °C 恒温下脱镁 30 min,得到暗褐色的脱镁叶绿素溶液;

(3)取一定量的乙酸铜(或乙酸锌)试样溶于乙醇中,然后将其加入到脱镁叶绿素溶液中,充分振荡混合后静置 5 min,将试管固定在水浴锅中,60 °C 恒温下置换 30 min,得到 Cu 叶绿素(Cu-Pheo)和 Zn 叶绿素(Zn-Pheo)溶液。

4 叶绿素及其 Cu、Zn 衍生物的特性分析

4.1 叶绿素及其 Cu、Zn 衍生物的光谱分析

取浓缩后的叶绿素提取液 4 滴(约 4/55 ml),加入 4 ml 无水乙醇混合后得到测试样品 1 的溶液,分别取叶绿素置换 Cu 和 Zn 后的溶液各 4 滴(约 4/55 ml),加入 4 ml 无水乙醇混合后得到测试的溶液,利用分光光度计测得其吸收光谱,如图 3 所示。

从图 3 可以看出,经过置 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 后的叶绿素衍生物与叶绿素的光谱吸收曲线变化并不明显,在绿光波段都保持着较低的吸收率,尤其是 Zn-Pheo 的吸收光谱的峰值位置与叶绿素的更为接近。由此可以说明,用 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 取代了卟啉环中心的 Mg^{2+} 后,其光谱特性并没有发生太大的变化,因此可以用叶绿素衍生物代替叶绿素来制备绿色颜料。

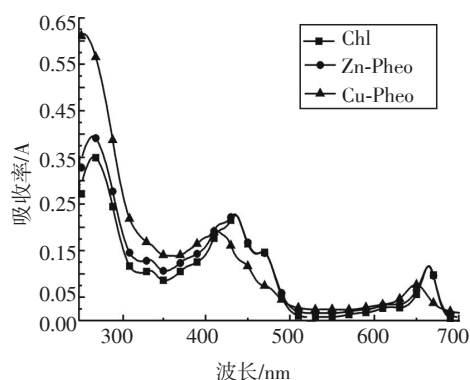


图3 Chl、Cu-Pheo、Zn-Pheo 的吸收光谱

4.2 叶绿素及其 Cu、Zn 衍生物的光稳定性分析

制备得到 Cu、Zn 叶绿素衍生物后,为了验证其稳定性,取叶绿素提取液、Cu-Pheo 和 Zn-Pheo 三种溶液各 0.5 ml,用 10 ml 乙醇溶液进行稀释后,放在阳光下照射一段时间后,再取 3 ml 无水乙醇并滴入 10 滴光照后的稀释液得到测试样品溶液,测得其吸收光谱分别如图 4~图 6 所示。

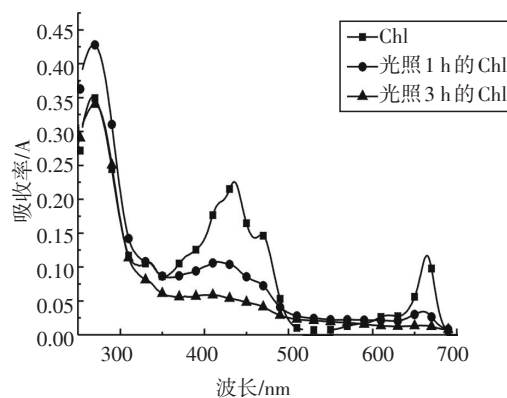


图4 Chl 光照不同时间的吸收光谱比较

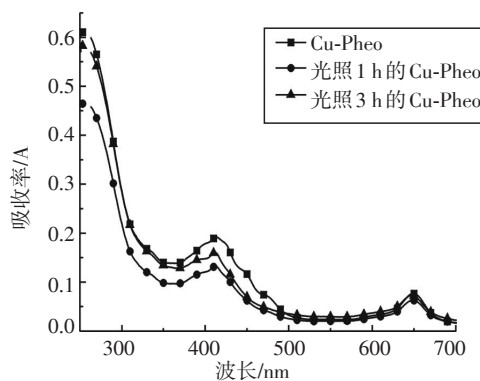


图5 Cu-Pheo 光照不同时间的吸收光谱比较

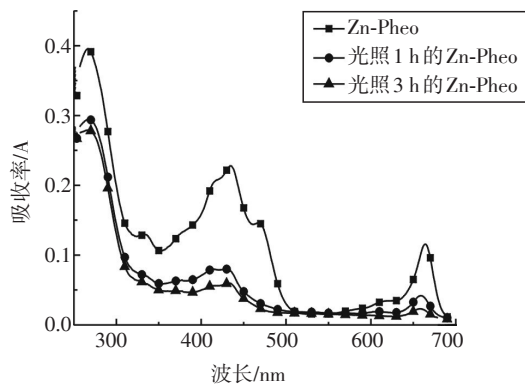


图6 Zn-Pheo光照不同时间的吸收光谱比较

从图4~图6中可以看出,天然叶绿素光照1 h后,其光谱曲线的形状已经发生了很大变化,在红光波段和蓝光波段的吸收峰也已基本消失,因此其光稳定性很差。Zn-Pheo与Cu-Pheo相比,Cu-Pheo的吸收光谱曲线与天然叶绿素的光谱吸收曲线在形状上和吸光度差异上都更为接近,所以Cu-Pheo的光稳定性要更好。这充分证明离子置换后的叶绿素衍生物在稳定性上有所提高,且不同置换离子对叶绿素衍生物的稳定性的稳定性也有所差异。

5 结论

通过实验研究,在光学波段,Zn、Cu叶绿素衍生物与天然叶绿素在光谱上虽存在一定的差异,但其可以表现出叶绿素独特的光谱特征。也就是说,Zn、Cu叶绿素衍生物与绿色植被在可见光波段具有高度一致的光谱特征,所以叶绿素衍生物可以作为仿生颜料来从光谱上实现对背景的精确模拟。而在色素的稳定性方面,叶绿素衍生物要比天然叶绿素更耐光,从不同光照时间的光谱曲线上可以看出,Cu叶绿素的光稳定性比Zn叶绿素要好。因此,在光谱特性差异并不明显的情况下,可选用Cu叶绿素作为天然叶绿素修饰的目标,从而解决活性颜料稳定存在的问题。

参考文献

[1] 刘志明,吴文建,胡碧茹. 仿叶绿体色素微胶囊的制备

及光谱性质研究[J]. 仿生伪装技术,2009(1):62.

- [2] 黄之杰,费逸伟,黄之宁. 叶绿素在绿色伪装涂料中的应用研究[J]. 现代涂料与涂装,2006(4):13-17.
- [3] 黄持都,胡小松,廖小军. 叶绿素的研究进展[J]. 食品添加剂,2007(3):114-117.
- [4] 杨玉杰,胡碧茹,吴文健. 天然叶绿素的稳定化及伪装应用[J]. 功能材料,2011(42):374-376.
- [5] 罗庆锋. 叶绿素的研究进展及叶绿素铜钠的开发利用[J]. 林产化工通讯,1995(1):32-33.
- [6] 李英华,吕秀阳,任浩明,等. 叶绿素及其衍生物的分析方法研究进展[J]. 蚕桑通报,2004(4):1-5.
- [7] 陈文峻,蒯本科. 植物叶绿素的降解[J]. 植物生理学通讯,2001(4):336-338.
- [8] 杨玉杰,胡碧茹,吴文健. 植物叶片仿生伪装材料的设计与制备[J]. 国防科技大学学报,2011(5):50-53.
- [9] 杨晓棠,张昭其,徐兰英,等. 植物叶绿素的降解[J]. 植物生理学通讯,2008(1):7-10.
- [10] 焦杰英,李赛君,陈健,等. 过渡金属叶绿素的合成和光谱研究[J]. 自然科学进展,1999(5):405-412.
- [11] 张怀斌,李怀祥,马丽英. 叶绿素锌钠盐的制备及其稳定性[J]. 化学研究,2012(9):1-4.
- [12] Milenkovi, Sanja M, Zvezdanovi, et al. The identification of chlorophyll and its derivatives in the pigment mixtures: HPLC-chromatography, visible and mass spectroscopy studies[J]. Advanced Technologies,2012(1):16-24.
- [13] 孟会娟,邓朝丽,程义伟. 叶绿素及其衍生物的制备与测试[J]. 现代仪器,2005(4).
- [14] 陈正,刘常坤. 超声波萃取菠菜叶中叶绿素的研究[J]. 化学与生物工程,2004(6):37-38.
- [15] 孟庆廷. 叶绿素提取方法及稳定性研究进展[J]. 河北化工,2009(3):1-3.
- [16] 杨建虹,陶冶. 大量分离叶绿素a和b的方法[J]. 植物生理学通讯,2002(2):156-158.
- [17] Ngo,Zhao T. Formation of zinc-chlorophyll-derivative complexes in thermally processed green pears [J]. Journal of Food Science,2007(72): C397-C404.
- [18] 赖海涛,苏国成,卢华跃. 紫菜叶绿素铜钠盐的制备及其稳定性研究[J]. 湖北农学,2013(3):639-644.