

紫胶红色素异常铜含量的研究^{••}

容天雨

刘智华

(基础部)

(林学院)

提 要

关于紫胶原胶的含铜情况过去尚未见报道。应用原子吸收分光光度法测出紫胶原胶的铜含量为9.45ppm。将紫胶原胶分成粗粒胶、细粒胶、粉胶和紫胶虫尸体四个级分,分别测出其铜含量为8.06ppm、13.44ppm、16.38ppm、49.66ppm。

紫胶原胶中的铜高度富集于紫胶虫尸体之中,它是引起紫胶红色素铜污染的主要污染源。从紫胶的生物来源和紫胶红色素的化学本质分析,紫胶原胶中紫胶红色素的铜污染是不可避免的。

关键词 紫胶红色素;紫胶原胶;铜食品添加剂;着色剂

引 言

紫胶又称虫胶,是由同翅目胶蚧科紫胶蚧属的一种昆虫——紫胶虫 *Laccifer lacca* Kerr,寄生于某些树种的枝条上,吮吸其树汁而分泌出来的紫红色树脂状物质。紫胶原胶是指从寄生树上采收下来,除去树枝的紫胶。主要由紫胶树脂、紫胶红色素、紫胶蜡以及被包裹于其中的紫胶虫尸体组成。

紫胶是一种重要的林产品。我国是世界上紫胶的主要生产国之一。世界上生产紫胶的国家除我国外,主要是南亚和东南亚的印度、泰国、巴基斯坦、孟加拉、斯里兰卡、越南、缅甸和老挝等。

紫胶红色素是紫胶虫新陈代谢的产物,也是紫胶加工过程中的主要副产品。它以其颜色鲜艳、无毒、水溶性等优良性能作为着色剂被广泛地应用于食品、医药、化妆品工业等领域^[9~11]。我国自70年代开始生产紫胶红色素以来,每年都批量向日本等国出口。鉴于紫胶红色素的使用日益广泛,我国于1984年制订了作为食品添加剂的国家标准^[1],其中规定铜含量必须低于15ppm的指标。但是,目前国内生产的紫胶红色素,其铜含量往往超出上述指标。铜污染严重的可高出标准几倍,甚至高达100ppm左右。不少工厂都为铜含量偏高这一问题所困扰,虽采取了一些措施,但综合效果并不理想。总之,紫胶红色素中异常铜含量的问题是一个正引起密切关注的问题。然而,目前有关这一问题的研究尚少,而且尚未深入到从生物学和化学的本质上进行研究^[7]。有关紫胶原胶的含铜情况也尚未

• 夏冠芬、吴秀灵副教授参与部分工作,高红同志参加铜含量的测定工作。谨致谢忱。

• • 本研究得到广东省林业厅科技处的资助,特此致谢。

1989年12月8日收稿。

见报道。

要研究出针对性强和行之有效的降低紫胶红色素铜含量的对策,首先必须弄清造成紫胶红色素铜污染的主要原因以及铜污染的主要途径。为此目的,笔者通过分析紫胶原胶的铜含量和了解铜在紫胶原胶中的分布情况入手,继而进一步对紫胶红色素的铜含量问题进行实质性的讨论。

试验材料、方法与结果

为使试验更具代表性,我们选择的试验材料是广为广东等地紫胶工厂作原料用的紫胶原胶。系以南岭黄檀 *Dalbergia balansae* Prain 为寄生树种,产于粤东地区的丰满厚硕,新鲜的夏代胶块。试验材料经剔除外来杂质后,按工业生产规模进行干法破碎。经破碎机及筛分设备(均采用不含铜的材料)筛选,共分出三个级分:粗粒胶级分,细粒胶级分,以及由旋风分离器回收得到的粉胶级分。此外,另将紫胶原胶用足够量的95%乙醇浸泡,然后将包裹在其中的紫胶虫尸体小心地分离出来,干燥后就成为第四个级分:虫尸体级分。

将紫胶原胶及其各个级分分别取样,磨碎,用高氯酸与硝酸的混合酸进行消化,定容后用原子分光光度法直接测定含铜量。所用仪器为Perkin-Elmer 2280型原子吸收分光光度计。紫胶原胶及其级分的形态和含铜量的数值见表1。

表1 紫胶原胶及其级分的形态和含铜量

样 品	外 观 形 态	在原胶中的含量 (%)	铜 含 量 (ppm)
紫 胶 原 胶	紫红色块状, 胶被丰硕,厚 约9~10mm	100	9.49
粗 粒 胶	紫红色粒状, 粒径1~5mm	70~75	8.06
细 粒 胶	紫红色粒状, 粒径16~60目	25~30	13.44
粉 胶	暗紫色粉状, 粒径100~150目	<1	16.38
紫 胶 虫 尸 体	深紫色扁笋卜形, 长约7~8mm 宽约1.8~2.0mm	18.5~23.1	49.66

结论与讨论

(一) 紫胶红色素的铜污染主要来自紫胶原胶

从表1可知,紫胶原胶的铜含量较高(9.49ppm),但它究竟可以导致紫胶红色素的

铜污染到何种程度? 我们可从紫胶红色素在紫胶原胶中的含量入手进行分析。印度科学家的研究^[2]表明: 紫胶原胶中的紫胶红色素含量随寄生树的树种、产地等的不同而在一定范围内发生变化。中国林产化学工业研究所对我国若干种紫胶原胶的分析结果也得出同样结论^[3], 如表 2 所示。

表 2 几种主要紫胶原胶中的紫胶红色素含量

树 种 (产 地)	秧青 (云南)	泡火绳 (云南)	黄檀 (福建)	野柿 (福建)	三叶豆 (四川)	秧青 (四川)
紫胶红色 素含量(%)	2.7	2.4	1.8	1.5	2.1	1.7

我们研究用的紫胶原胶产自毗邻福建的粤东地区, 寄生树种为南岭黄檀, 含紫胶红色素 2%。由此计算可知: 只要紫胶原胶所含铜的总量的大约 $1/30$ 污染到紫胶红色素产品中, 后者的铜含量就将超过国家标准所规定的小于 15ppm 的要求。可见这是一个不可忽视的铜污染源。

另一方面, 在紫胶红色素的实际生产过程中, 即使严格地完全排除从辅助原料、机械设备等各个环节中引入铜的可能性, 紫胶红色素产品的铜含量也常居高不下。这也进一步说明紫胶红色素的铜污染主要来自紫胶原胶。

(二) 紫胶原胶中的铜富集于紫胶虫尸体之中

从表 1 可知, 紫胶虫尸体的铜含量大大高于紫胶原胶及其它级分。又知紫胶虫尸体在紫胶原胶中的重量百分含量约为 20%, 据此计算可知: 紫胶原胶所含的铜实际上富集于紫胶虫尸体之中。

由于干燥的紫胶虫尸体呈现脆性而易被破碎, 紫胶树脂因具有较好的抗张强度而相对地难于被破碎, 因此在紫胶原胶经干法破碎所得的粗粒胶、细粒胶和粉胶三个级分中, 紫胶虫尸体的百分含量将会依次增大, 其铜含量亦会依次递增。这与表 1 所示的结果是相符合的。

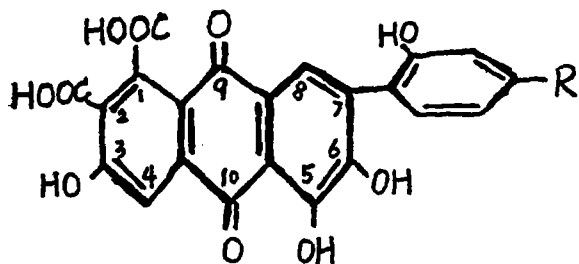
紫胶红色素与铜一样, 也是主要存在于紫胶虫尸体之中^[2]。因此, 铜将直接地对紫胶红色素产生污染。在实际生产过程中, 无论是采取直接从紫胶原胶提取紫胶红色素, 还是先将紫胶虫尸体分出然后再从后者提取紫胶红色素, 紫胶红色素的铜污染并未见有所减少。这也从另一个侧面提供了证据。

(三) 紫胶原胶中紫胶红色素的铜污染是不可避免的

1. 从紫胶的生物来源看: 紫胶是紫胶虫的分泌物。进入成虫阶段的紫胶虫大量分泌紫胶树脂使胶被增厚并把自己包裹其中, 因此紫胶虫尸体是紫胶原胶的一个正常组成部分。从生理生化的角度看, 昆虫体内都存在着多种含铜的结合蛋白质, 它们参与着昆虫整个新陈代谢过程, 因此铜元素是维持昆虫正常生命活动的必需元素。实际上, 在昆虫的血淋巴中都可以检测出铜的存在^[6], 某些昆虫的铜含量甚至可以很高。比如蜜蜂和东方蜚蠊, 其鲜体重的铜含量可分别达 20ppm 和 43ppm, 其中东方蜚蠊的含水量为 68%^[4], 据此可知它的干燥尸体的铜含量将为 134ppm, 远比干的紫胶虫尸体的铜含量 (50ppm) 为高。

由此可见，紫胶虫以及紫胶原胶的含铜现象都是正常的现象。

2. 从紫胶红色素的化学本质看：铜是一种金属元素，因此昆虫体内的铜是不能靠自身合成而必须由外界摄入。紫胶虫以吮吸寄生树的树汁为生，因此树汁中的铜是紫胶虫体内铜的供给源泉。一般说来，当铜进入昆虫体内以后，过剩的部分或者排出体外，或者在体内的新陈代谢产物之间进行转移，或者两者兼而有之。紫胶红色素是紫胶虫新陈代谢过程中产生的昆虫生物色素，主要存在于体内（脂肪体、卵、血液等）^{〔1〕}。它实际上是一种混和物，目前已从中分离出五种成分，即紫胶红色素A、B、C、D、E，其化学结构已被确定：

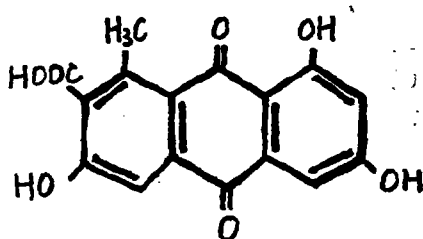


紫胶红色素A $R = -CH_2CH_2NHCOCH_3$

紫胶红色素B $R = -CH_2CH_2OH$

紫胶红色素C $R = -CH_2CNCOOH$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad NH_2$

紫胶红色素E $R = -CH_2CH_2NH_2$



紫胶红色素D

从化学本质来看，它们都是被多个羟基和羧基取代的蒽醌衍生物。值得注意的是：在它们的蒽醌环中直接相连的2位和3位碳原子都分别连接着羧基和羟基；与9位羰基相隔一个碳的8位碳原子都连接着羟基；与10位羰基相隔一个碳的5位碳原子也都连接着羟基（紫胶红色素D除外）。也就是说，它们都具备了作为以氧原子为配位原子的多齿配位体的结构条件，能与属于过渡元素的铜相互结合形成很稳定的螯合物^{〔5〕}。据此，紫胶虫所摄入的铜其中过量的部分将会转移到体内的紫胶红色素中积累下来，这大概是紫胶虫尸体高含铜量的重要原因之一。另一方面，从分子结构可以得知紫胶红色素分子存在着共轭体系，而且含有很多亲水基团。 Cu^{2+} 则是具有 d^9 电子构型的金属离子。因此，紫胶红色素与铜形成的稳定螯合物，其水溶性与紫胶红色素比较不会差异很大；在颜色方面，由于分子内电子流动性的显著增加，对光波的最大吸收将向长波方面移动，故螯合物的颜色将比紫胶红色素加深^{〔3〕}。根据螯合物形成的推断就不难解释如下的一些事实：（1）为什么用水从紫胶原胶或紫胶虫尸体中提取紫胶红色素时，铜也伴随着被大量地提取出来。（2）为什么这些溶解出来的铜按一般的常规方法不易除去，从而导致紫胶红色素产品的铜污染。（3）按国家标准在490nm波长处测定紫胶红色素的吸光度（要求 $E_{0.01\%}^{0.5cm} > 0.62$ ）时，为什么铜含量高的产品往往数值偏低，以致吸光度指标不合格。

基于上面两方面的分析，紫胶原胶中紫胶红色素的铜污染是不可避免的。诚然，由于寄生树的树汁是紫胶虫赖以生为的食物来源，树汁中的物质组成和理化性质对紫胶虫的生

长发育影响极大。不同的寄生树种、不同的气候环境等外界因素导致铜污染的程度也将是不完全相同的。至于如何在紫胶红色素的生产过程中减少以致排除铜的污染,那是值得进一步研究的问题。

引用文献

- [1] 中华人民共和国国家标准(食品添加剂·紫胶红色素)。GB4571—84
- [2] 中国农林科学院科技情报研究所。国外紫胶技术。北京:科学出版社,1976:87—102
- [3] 杨昆山。配位化学。重庆:四川大学出版社,1987:91—151
- [4] 库兹涅夫 H. Я. (钦俊德译)。昆虫生理学基础(第一卷)。北京:科学出版社,1958:19, 165
- [5] 张祥麟等。配位化学。长沙:中南工业大学出版社,1986:390—429
- [6] 罗克斯坦 M. (李绍文等译)。昆虫生物化学。北京:科学出版社,1988:158—209
- [7] 哈成勇。林产化工通讯,1988(5):23—25
- [8] 南京林产工业学院。天然树脂生产工艺学。北京:中国林业出版社,1985:311
- [9] 小畑 昌彦等。日本公开特许。60—186, 245(1985)
- [10] 奥山 源一郎等。日本公开特许。60—149, 512(1985)
- [11] Yakutaro Okajima et al., U. S. Patent 4, 333, 957(1982)

A STUDY ON THE ABNORMAL COPPER CONTENT IN LACCAIC ACID (LAC DYE)

Rong Tianyu

Liu Zhihua

(Fundamental Courses Teaching
and Research Section)

(College of Forestry)

ABSTRACT

The copper content in stick lac has not been reported. The copper content in stick lac as determined by atomic absorption spectrophotometry was 9.49 ppm. The copper content in coarse seed lac, fine seed lac, powder lac, and corpses of the lac insect, these four classified components of stick lac were 8.06 ppm, 13.44 ppm, 16.38 ppm, 49.66 ppm respectively by the same method.

The copper in stick lac existed mainly in the corpses of the lac insect and that was the main pollution source causing copper pollution in laccaic acid (lac dye). The fact that copper pollution of laccaic acid in stick lac could not be avoided was concluded after considering its biological source and chemical nature.

Key words: Laccaic acid (Lac dye); Stick lac; copper Food additive; Coloring material.