

杜仲不同无性系叶中杜仲胶含量及 相对分子质量研究

岳 杰¹, 苏印泉¹, 李雪红², 马场健史³, 张付远¹

(1 西北农林科技大学 林学院, 陕西 杨凌 712100;

2 日本日立造船株式会社 565-0871; 3 大阪大学 656-0871)

[摘 要] 用有机溶剂法提取杜仲不同无性系叶中的杜仲胶, 对其含量进行比较, 并用高效液相凝胶渗透色谱对杜仲胶的相对分子质量及相对分子质量分布进行了分析。结果表明, 14 个杜仲无性系间杜仲胶的含量、相对分子质量及相对分子质量分布均存在极显著差异; 无性系 G3 叶中的杜仲胶含量最高, G2 中的含量最低, 无性系 G3, X18, L49 和 L1 (胶含量均在 35.00 g/kg 以上) 可以作为叶胶产量高的优良无性系; 相对分子质量较高 (M_w 在 1.550×10^5 以上) 且相对分子质量分布范围较宽 (MWD 在 13.50 以上) 的无性系 G2, L23, L33 和 G1 叶中的杜仲胶较适合用作高弹性材料, 而相对分子质量较低 (M_w 在 1.000×10^5 以下) 且相对分子质量分布范围较窄 (MWD 在 10.00 以下) 的 L45, L49 和 L9 叶中的杜仲胶更适合作为热塑性材料。

[关键词] 杜仲; 杜仲胶; 相对分子质量; 相对分子质量分布

[中图分类号] S794.908

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2006)04-0051-04

杜仲 (*Eucammia ulmoides* Oliv.) 是中国特有的名贵树种, 树体内含有丰富的杜仲胶 (*Eucammia ulmoides* Gum, EU G)。利用杜仲胶独具的橡(胶)塑(料)二重性, 可以开发出具有热塑性、热弹性和高弹性的三大功能材料^[1], 其应用前景十分广阔。而杜仲胶的相对分子质量和相对分子质量分布是决定杜仲胶用途范围的重要依据, 二者的测定对杜仲胶的产业化开发具有十分重要的意义^[2-3]。因此, 找出高产胶树种, 并研究杜仲胶这一混合体系的相对分子质量和相对分子质量分布, 是生产实践中比较关注的问题, 但目前有关这两方面的文献报道较少^[4-5]。本试验从杜仲胶的含量、相对分子质量及相对分子质量分布入手, 研究不同杜仲无性系叶中杜仲胶的差异性, 以期为高效利用杜仲胶提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

所用杜仲叶采自西北农林科技大学林学院杜仲优树汇集圃内树龄均为13年的14个杜仲无性系, 每个无性系随机抽取1株。2004-10在树体同一部位(树冠南面中部)采集杜仲叶各10片。对鲜叶立即进

行恒温减压干燥处理(干燥温度为60℃, 干燥时间12h), 之后用剪刀除去叶子中间的主叶脉, 用铝箔包严放入真空干燥器中备用。整个试验在陕西省经济植物资源开发利用重点实验室进行。

1.2 试验方法

1.2.1 有机溶剂法制备杜仲胶 (1) 液氮冷冻破碎样品。称取每个无性系样品各150.0mg(精确到0.1mg), 每个无性系重复4次, 分别装入圆筒滤纸并浸入液氮中, 用玻璃棒破碎至颗粒直径约为0.5mm, 最后将装有样品的圆筒滤纸放入干燥器内减压干燥约20min。(2) 样品中低分子物质的溶出。在完全氮气、提取温度105~120℃的条件下, 用乙醇100mL索氏提取10h, 以溶出杜仲叶中的低分子成分。然后使用离心机(3000~5000 r/min)去除残留的乙醇, 直至圆筒滤纸呈白色干燥状。(3) 杜仲胶的提取。在完全氮气、遮光、提取温度135~150℃的条件下, 使用甲苯50mL索氏提取12h, 然后使用离心机(3000~5000 r/min)回收圆筒滤纸中残留的提取液。再将全部提取液分批装入已测定过空瓶重的10mL小烧瓶中, 在35~40℃条件下, 减压浓缩至干, 得到粗的杜仲胶。(4) 杜仲胶的精制。向每10mL

· [收稿日期] 2005-09-28

[基金项目] 国家“十五”科技攻关项目(2001BA502B0403); 中日合作课题“日本ENDO项目”

[作者简介] 岳 杰(1981-), 女, 河南获嘉人, 在读硕士, 主要从事植物资源开发利用研究。

[通讯作者] 苏印泉(1954-), 男, 陕西白水人, 教授, 主要从事植物资源开发利用研究。

烧瓶中滴入甲醇 2~ 3 mL, 浸泡粗胶约 5 min, 接着用装有棉签的吸管过滤甲醇溶液到废液瓶中, 然后用氯仿溶解棉签上的残留物于 10 mL 烧瓶内, 在 35~ 40 ℃ 将烧瓶内的溶液减压浓缩至干, 此过程重复 3 次。最后将烧瓶用铝箔包严放入真空干燥器中干燥 2 h, 得到白色沉淀物, 即为精制的杜仲胶。

1.2.2 杜仲胶含量的测定 将装有杜仲胶的 10 mL 小烧瓶真空干燥后精确称重, 与之前所测定的空瓶重相减, 即为精制杜仲胶的质量, 再将其与原样品质量相除即为杜仲叶中杜仲胶的含量(g/kg)。

1.2.3 杜仲胶的相对分子质量及相对分子质量分布测定 按照 1 mg/mL 的浓度将氯仿滴入装有精制杜仲胶的 10 mL 小烧瓶中, 密封并遮光使之溶解约 12 h, 过滤已完全溶解的样品溶液, 微量进样器精密吸取 70 μ L, 用装有色谱管理工作站的高效液相凝胶渗透色谱仪(Gel Permeation Chromatography, 即 GPC) 进行分析, 得到的 GPC 图谱再用工作站中的软件 SEC 480 II 直接处理, 即可输出不同杜仲无性系叶中杜仲胶的重均相对分子质量(M_w)、数均相对分子质量(M_n) 及相对分子质量分布数值和相对

分子质量分布图。其中得到的重均相对分子质量最能代表杜仲胶这一高聚物的相对分子质量且应用也最广泛。以下为测定时的色谱条件:

系统: Hitachi 7000 系列; 色谱柱: PL gel M IXED-B (10 μ m, 7.5 mm $\times$ 300 mm I.D. Polymer Laboratories); 流动相: CHCl₃; 流速: 0.8 mL/min; 柱温: 40 ℃; 检测器: 示差折光检测器(Shimadzu RID-10A); 样品注入量: 70 μ L (1 mg/mL); 标准品: Cis-1, 4-polystyrene 7 种($1 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^6$)。

2 结果与分析

2.1 不同杜仲无性系叶中杜仲胶含量的分析

由表 1 可以得出, $F_{12} = 24.39 > F_{0.01}(13, 42) = 2.59$, 说明不同杜仲无性系叶中杜仲胶含量差异极显著($P < 0.01$), 其中以无性系 G3 的杜仲胶含量最高, 达 64.04 g/kg, 然后依次为 X18, L49, L1, L9, Q9, X11, L45, L27, L33, L23, G1 和 L41, 而无性系 G2 的含量最低, 仅为 12.85 g/kg。无性系 G3, X18, L49 和 L1 的胶含量在 35.00 g/kg 以上, 可以作为叶胶产量高的优良杜仲无性系。

表1 不同杜仲无性系叶中杜仲胶的含量、相对分子质量及相对分子质量分布

Table 1 Content, M_w and MWD of *Eucammia ulmoides* gum (EUG) in different clones

无性系 Clones	杜仲胶含量/ (g · kg ⁻¹) Content of EUG	重均相对 分子质量($\times 10^5$) M_w	数均相对 分子质量($\times 10^4$) M_n	相对分子 质量分布 MWD (M_w/M_n)
G3	64.04	1.522	1.576	9.66
X18	50.33	1.001	0.875	11.44
L49	47.19	0.513	0.989	5.19
L1	35.34	1.347	1.089	12.37
L9	34.92	0.267	0.842	3.17
Q9	33.31	1.362	1.006	13.54
X11	32.99	1.079	0.966	11.17
L45	32.64	0.946	1.072	8.83
L27	32.31	0.918	0.896	10.25
L33	31.46	1.558	1.102	14.14
L23	31.35	1.608	1.009	15.94
G1	29.98	2.146	1.538	13.96
L41	24.86	1.346	1.17	11.50
G2	12.85	2.564	1.445	17.74
F1	24.39**			
F2		42.85**		
F3				13.98**

注(Notes): $F_{0.01}(13, 42) = 2.59$.

2.2 不同杜仲无性系叶中杜仲胶的相对分子质量与相对分子质量分布分析

2.2.1 相对分子质量分析 由表 1 中 $F_{12} = 42.85 > F_{0.01}(13, 42) = 2.59$ 说明, 不同杜仲无性系叶中杜仲胶的重均相对分子质量差异极显著($P < 0.01$)。

以无性系 G2 的 M_w 最高, 达 2.564×10^5 , 然后依次为 G1, L23, L33, G3, Q9, L1, L41, X11, X18, L45, L27 和 L49, 而无性系 L9 的 M_w 最低, 仅为 0.267×10^5 。G2, G1, L23 和 L33 叶中的杜仲胶 M_w 在 1.550×10^5 以上, 较适合用于生产高弹性材料; L45, L27, L49

和L 9 叶中的杜仲胶 M_w 在 1.000×10^5 以下, 更适合用于生产热塑性材料; 其余无性系叶中的杜仲胶可以用作添加剂, 或者经过进一步改造用作高弹性或热塑性材料。

2.2.2 相对分子质量分布分析 由表1中 $F_3 = 13.98 > F_{0.01}(13, 42) = 2.59$ 同样可以得出, 不同杜仲无性系叶中杜仲胶的相对分子质量分布也存在极显著差异($P < 0.01$)。其中以无性系G2的相对分子质量分布范围最宽, 达 17.74 , 然后依次为L 23, L 33, G1, Q 9, L 1, L 41, X18, X11, L 27, G3, L 45和L 49, 而无性系L 9的相对分子质量分布范围最窄, 仅为 3.17 。G2, L 23, L 33, G1和Q 9叶中的杜仲胶MWD在 13.50 以上, 较适合用于生产高弹性材料; 而G3, L 45, L 49和L 9叶中的杜仲胶MWD在 10.00 以下, 更适合用于生产热塑性材料。

综合考虑生产应用中对杜仲胶的重均相对分子质量和相对分子质量分布的要求可以得出, 无性系

G2, L 23, L 33和G1叶中的杜仲胶较适合用作高弹性材料, 而L 45, L 49和L 9更适合用作热塑性材料。

另外, 由试验得出的GPC图谱可以看出, 14个杜仲无性系叶中的杜仲胶, 除L 49由于高相对分子质量峰段不明显而近似显示为单峰外, 其余各无性系均显示为双峰, 即相对分子质量为 $10^4 \sim 10^5$ 的低相对分子质量峰段和 $10^5 \sim 10^6$ 的高相对分子质量峰段, 并且低相对分子质量峰段的峰值明显偏高。这说明在杜仲胶这一混合体系中, 相对分子质量为 $10^4 \sim 10^5$ 的组分所占比例最大, 这与表1中各无性系的重均相对分子质量数值多集中在 $0.9 \times 10^5 \sim 1.6 \times 10^5$ 相吻合。以下列出了最具典型性的4个无性系G3(叶中的杜仲胶含量最高)、G2(M_w 最高且相对分子质量分布最宽)、L 9(M_w 最低且相对分子质量分布最窄)和L 49(近似显示为单峰)的相对分子质量分布图(图1), 其余各无性系的相对分子质量分布图不再一一列出。

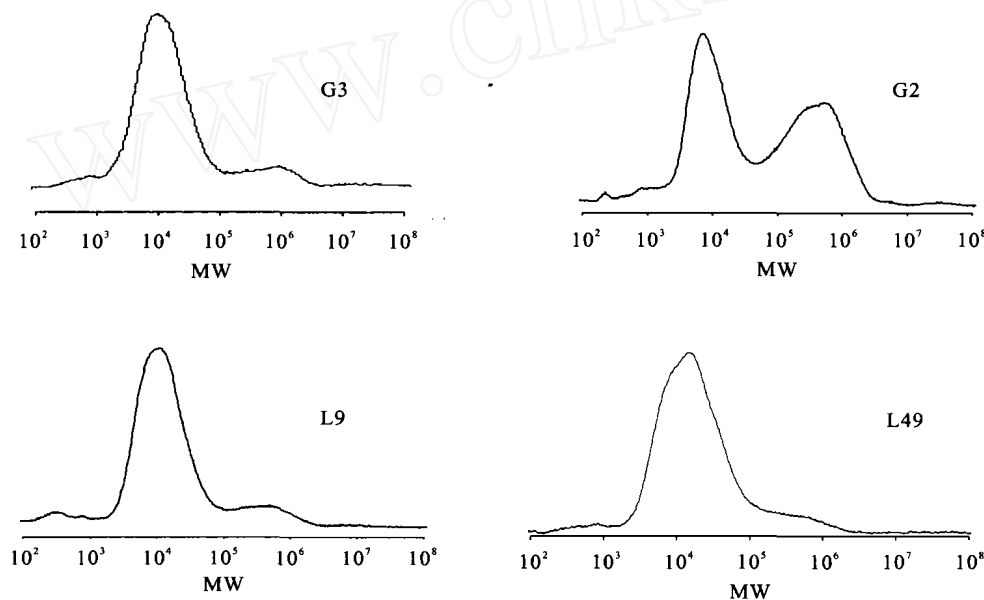


图1 杜仲无性系G3, G2, L 9和L 49的相对分子质量分布

Fig 1 MWD of G3, G2, L 9 and L 49

3 讨论

(1) 用有机溶剂法提取杜仲不同无性系叶中的杜仲胶, 得出其含量由高到低变化为G3, X18, L 49, L 1, L 9, Q 9, X11, L 45, L 27, L 33, L 23, G1, L 41和G2, 这与张康健等^[6]利用改进的碱浸法提取所得出的含量变化规律基本一致。同时可能由于提取方法和树龄不同, 从而导致个别无性系样品的试验结果与张康健等^[6]的结果有较大不同, 这还需要以后进

一步验证。

(2) 杜仲胶的相对分子质量和相对分子质量分布与杜仲胶的物理性能和使用性能密切相关, 是决定杜仲胶用途范围的重要依据。随着杜仲胶相对分子质量上升, 胶粘度逐步增大, 流动性变小, 韧性逐渐上升^[2-3]。因此, 相对分子质量高的杜仲胶用途等同于天然橡胶, 可用作“绿色轮胎”; 相对分子质量低的胶熔点低、硬性强, 可以作为医用功能材料、形状记忆材料和添加剂; 而相对分子质量相同但相对分

子质量分布范围窄的,其强度更大,塑性更强;相对分子质量分布宽的,弹性更好,更耐磨、耐热。因此,本试验中,相对分子质量较高($\overline{M}_w$ 在 1.550×10^5 以上)且相对分子质量分布范围较宽(MWD 在 13.50 以上)的无性系 G2, L23, L33 和 G1 叶中的杜仲胶较适合用作高弹性材料,而相对分子质量较低($\overline{M}_w$ 在 1.000×10^5 以下)且相对分子质量分布范围较窄(MWD 在 10.00 以下)的 L45, L49 和 L9 更适合作为热塑性材料。

(3) 树木的遗传基因决定着个体的生长发育,也是调控次生代谢产物的重要因素,因此可以通过改变基因来专门针对杜仲某个无性系叶中杜仲胶的优势进行改造,使其在生产中产品质量更易提高、工业化应用更广泛。因此,找出调控杜仲胶含量、重均相对分子质量及相对分子质量分布的基因,确定这些基因的作用机理,并对其进行改造等,都将是今后研究的重点。

[参考文献]

- [1] 严瑞芳. 一种古老而又年轻的天然高分子——杜仲胶[J]. 高分子通报, 1989(2): 39-41.
- [2] 温海波. 凝胶渗透色谱法测定顺丁橡胶分子量分布[J]. 炼油与化工, 2004, 15(3): 19-30.
- [3] 赵光贤. 橡胶结构和性能的关系[J]. 特种橡胶制品, 2005(5): 39-45.
- [4] 张 乔. 杜仲橡胶的开发与利用[J]. 橡胶工业, 1996, 43(11): 690-693.
- [5] 杜红岩, 谢碧霞, 邵松梅. 杜仲胶的研究进展与发展前景[J]. 中南林学院学报, 2003, 23(4): 95-99.
- [6] 张康健, 马希汉, 马 梅, 等. 杜仲叶次生代谢物生长积累动态的研究[J]. 林业科学, 1999, 35(2): 15-20.

Study on the content and the molecular weight of *Eucammia ulmoides* gum in different clones

YUE Jie¹, SU Yin-quan¹, LI Xue-hong², BAMBA Takeshi³, ZHANG Fu-yuan¹

(1 College of Forestry, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 Hitachi Zosen Corporation 656-0871, Japan; 3 Osaka University 565-0871, Japan)

Abstract: In order to provide some theoretical guidance for selecting high-yield clones, the paper compares the content of *Eucammia ulmoides* Gum (EUG) in different clones by using organic solvent law, a kind of EUG extraction method, and analyzes the molecular weight and molecular weight distribution with High Performance Liquid Gel Permeation Chromatography. The results show that among the 14 kinds of clones, there are significant differences in the content, molecular weight and molecular weight distribution of EUG. The content is highest in G3 and lowest in G2, and G3, X18, L49 and L1 with content higher than 35.00 g/kg can be used as high-yield clones. The EUG in G2, L23, L33 and G1 (average molecular weight and molecular weight distribution are higher than 1.550×10^5 and 13.50 respectively) is suitable for high-elasticity materials. However, the one in L45, L49 and L9 (average molecular weight and molecular weight distribution are lower than 1.000×10^5 and 10.00 respectively) is more suitable for plastic materials.

Key words: clones; EUG; molecular weight; molecular weight distribution