

几种木麻黄单宁含量及其分布规律研究

罗美娟¹, 黄志萍², 叶功富¹, 林益明³, 张立华³

(1. 福建省林业科学研究院, 福建 福州 350012; 2. 福建生态工程学校, 福建 福州 350008;
3. 厦门大学生命科学学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 探讨了木麻黄单宁含量与种类、年龄、部位、生态环境的关系。结果表明: 8 种木麻黄小枝总多酚含量排序为: 细枝木麻黄 (*Casuarina cunninghamina*) > 山地木麻黄 (*C. junghuhniana*) > 山神木麻黄 (*C. collia*) > 短枝木麻黄 (*C. equisetifolia*) > 鸡冠木麻黄 (*C. cristata*) > 粗枝木麻黄 (*C. glauca*) > 肥木木麻黄 (*C. obesa*) > 滨海木麻黄 (*Allocasuarina littoralis*); 不同年龄木麻黄小枝总多酚含量随着年龄的增加而增大。短枝木麻黄和细枝木麻黄总多酚、可溶性单宁、蛋白质结合缩合单宁以及纤维素结合缩合单宁含量大体上以细根 > 树皮 > 小枝。随着离海岸带距离的增加, 木麻黄小枝总多酚含量降低。木麻黄小枝蛋白质结合态缩合单宁含量非常低, 而纤维素结合态缩合单宁含量较高, 这可能与木麻黄鳞片叶退化为小枝, 纤维素含量高有关。

关键词: 木麻黄; 单宁; 含量; 分布

中图分类号: S792.930.01

文献标识码: A

文章编号: 1002-7351(2009)01-0062-05

Tannin Content of Different *Casuarina* Species and Its Distribution Law

LUO Mei-juan¹, HUANG Zhi-ping², YE Gong-fu¹, LIN Yi-ming³, ZHANG Li-hua³

(1. Fujian Academy of Forestry, Fuzhou 350012, Fujian, China; 2. Fujian Ecosystem Engineering School, Fuzhou 350008, Fujian, China; 3. College of Life Science, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Tannin contents of different *Casuarina* species and tannin distribution rules of species, ages, position and ecological environment were studied. The results showed that the total phenol of branchlet of *Casuarina* was under the order as follows: *Casuarina cunninghamina* > *C. junghuhniana* > *C. collia* > *C. equisetifolia* > *C. cristata* > *C. glauca* > *C. obesa* > *Allocasuarina littoralis*. The total phenol contents of branchlets of different years old of *Casuarina* increased with ages. The total phenol, solubility tannins, protein binding condensing tannins, fibrin binding condensing tannins contents of short and thin *Casuarina* branchlets were under the following order wholly: thin root > bark > branchlet. With the increasing of the distance from coastal belt, the total phenol of branchlet declined. The protein binding condensing tannin of *Casuarina* branchlet was very low, whereas fibrin binding condensing tannins content was highest. The reason could be the high fibrin content after *Casuarina* scale leaf degenerated to branchlet

Key words: *Casuarina*; tannin; content; distribution

植物单宁 (Vegetable tannin) 又称植物多酚 (Plant polyphenol), 是一类广泛存在于植物体内的次生代谢产物, 主要存在于维管植物的皮、根、叶、果中, 含量仅次于纤维素、半纤维素和木质素^[1]。单宁一般指的是相对分子质量为 500 ~ 3 000 的多元酚化合物, Haslam 提出了植物多酚这一术语, 它包括了单宁及相关化合物 (如单宁的前体化合物和单宁的聚合物)。根据化学结构的不同, 植物多酚分为水解单宁 (桔酸酯类多酚) 和缩合单宁 (黄烷醇类多酚或原花色素)。前者主要是糖酸及其衍生物与多元醇以酯键或醚键形成, 可细分为糖单宁和鞣花单宁。后者主要是羟基黄烷醇类单体的缩合物, 单体间以 C-C 键相连; 缩合单宁和水解单宁之间的这种结构差异导致这 2 种化合物在植物体内的功能不同^[2]。木麻黄具有较强的耐旱、抗瘠薄、耐盐碱能力, 体内单宁含量高。这类单宁分子量较大, 一般收敛性较强, 颜色较深, 主要用作制革鞣剂、木工胶粘剂、石油钻井液稀释剂等。目前, 有关木麻黄单宁含量与年龄、产地及生态环境的关系尚

收稿日期: 2008-06-24; 修回日期: 2008-08-13

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划 (2006BAD01A1605)、福建省林业厅科研项目“木麻黄单宁生化活性与提取利用技术研究”资助

作者简介: 罗美娟 (1975-), 女, 福建三明人, 福建省林业科学研究院高级工程师, 博士研究生, 从事沿海防护林经营研究。

无系统的分析研究。本研究旨在了解木麻黄单宁的含量及其分布规律,为合理利用和开发木麻黄单宁资源提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验地概况

1)福建省东山县赤山林场位于福建沿海南部,北纬 23°40′、东经 117°18′。属于亚热带海洋性季风气候,干、湿季节较为明显,年平均降水量 945 mm,大部分降雨集中于 5~9 月,11 月至翌年 2 月为旱季,年平均蒸发量为 1 056 mm,年平均相对湿度为 80%。年平均气温为 20.8℃,绝对最高气温为 36.6℃,绝对最低气温为 3.8℃。年平均风速 7.0 m·s⁻¹,最大风速 397.0 m·s⁻¹,年均大风日数 121 d。主要自然灾害为台风和干旱,台风多发生在 7~8 月,年平均 5.1 次。成土母岩多为花岗岩,母质类型以海积物和风积物为主,土壤主要为滨海沙土,养分缺乏,肥力较低。天然植被稀少,林下常见零星植物有鼠刺(*Spinifex littoreus*)、牡荆(*Verbena negando*)等。

2)福建省平潭国有防护林场位于北纬 25°31′、东经 119°47′。属亚热带海洋性季风气候,年均气温 19.6℃,年均降水量 1 135 mm,为本省少雨地区之一。绝对最高气温为 37.4℃,绝对最低气温为 0.8℃。年平均风速 6.7 m·s⁻¹,日照时数 1 862.2 h,台风多发生在 7~9 月,年均 5.5 次。气候温暖,霜雪罕见,但有时会出现短时间的低温。

1.2 样品采集

不同树种和不同部位木麻黄单宁测定的样品于 2007 年 7 月采自东山县赤山林场 15 年生的木麻黄新品种试验林,供试的短枝木麻黄(*Casuarina equisetifolia*)、细枝木麻黄(*C. cunninghamina*)、粗枝木麻黄(*C. glauca*)、山地木麻黄(*C. junghuhniana*)、滨海木麻黄(*Allocasuarina littoralis*)、肥木木麻黄(*C. obesa*)、鸡冠木麻黄(*C. cristata*)、山神木麻黄(*C. collia*)于 1992 年引自澳大利亚,每个样品采集 4 株以上的木麻黄冠层的中下层的小枝,并设 3 次重复。样品放入 -20℃ 冰箱保存带回实验室测定。同时采集短枝、细枝木麻黄的树皮以及 <2 mm 的细根,带回实验室进行测定。

2007 年 10 月分别采集 5 年生、15 年生、25 年生位于平潭国有防护林场基干林带的短枝木麻黄小枝,同时还采集了平潭国有防护林场距离海岸带 0 m、200 m、400 m 的短枝木麻黄小枝,每个样品采集 4 株以上的短枝木麻黄冠层的中下层的小枝,并设 3 次重复。样品放入 -20℃ 冰箱保存带回实验室测定。

1.3 试验方法

1.3.1 待测液的提取 称取 0.1 g 左右的鲜样,加入 5 mL 丙酮提取液研磨,浸提 3 次,每次用 5 mL 提取液提取 30 min,离心(5 000 r·min⁻¹,10 min)后收集上清液并定容到 50 mL,用于测定总多酚(TP)和可溶态缩合单宁(ECT);残渣以 SDS 溶解,用于测定纤维素结合态缩合单宁(FBCT)和蛋白质结合态缩合单宁(PBCT)。

1.3.2 测定方法 TP 含量的测定采用普鲁士蓝法^[3],ECT 测定以及残渣中 PBCT 和 FBCT 含量测定采用盐酸—正丁醇法^[4,5],总缩合单宁(TCT)为可溶态缩合单宁、蛋白质结合态缩合单宁和纤维素结合态缩合单宁相加计算^[5]。总多酚、可溶态缩合单宁、蛋白质和纤维素结合态缩合单宁的测定均以纯化的木麻黄小枝缩合单宁为标准物,标准物的提取和纯化方法见参考文献[6]。

2 结果与分析

2.1 不同树种木麻黄小枝单宁含量

对短枝木麻黄、细枝木麻黄、粗枝木麻黄、山地木麻黄、滨海木麻黄、肥木木麻黄、鸡冠木麻黄、山神木麻黄等 8 种木麻黄小枝的缩合单宁进行了定量测定,见图 1。

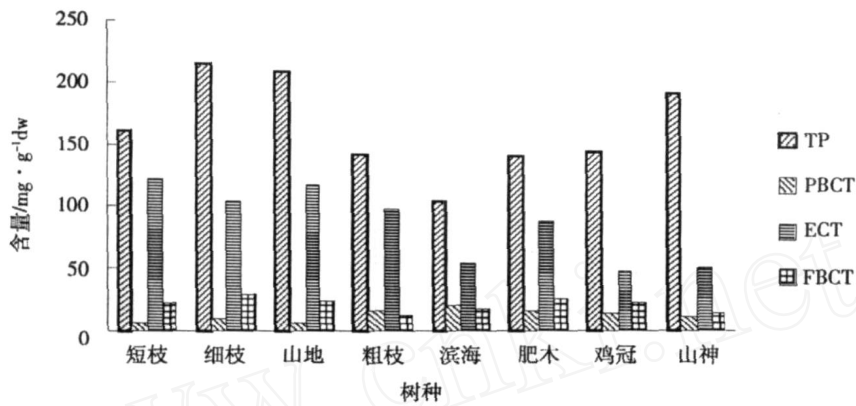


图 1 不同木麻黄树种单宁含量

从图 1 可以看出,总多酚含量以细枝木麻黄最高,排序为:细枝>山地>山神>短枝>鸡冠>粗枝>肥木>滨海;可溶性单宁含量以短枝木麻黄最高,排序为:短枝>山地>细枝>粗枝>肥木>滨海>山神>鸡冠;蛋白质结合态缩合单宁含量以滨海木麻黄最高,排序为:滨海>粗枝>肥木>鸡冠>山神>细枝>短枝>山地;纤维素结合态缩合单宁含量以细枝木麻黄最高,排序为:细枝>肥木>山地>鸡冠>短枝>滨海>山神>粗枝。

方差分析结果表明(表 1),木麻黄小枝总多酚、可溶态缩合单宁、蛋白质结合态缩合单宁、纤维素结合态缩合单宁含量在不同树种间差异极显著,可见,树种是影响木麻黄小枝单宁含量的主要因素。研究还发现,木麻黄小枝蛋白质结合态缩合单宁含量非常低,而纤维素结合态缩合单宁含量较高,这可能与木麻黄鳞片叶退化为小枝,纤维素含量高有关。

2.2 不同年龄木麻黄小枝单宁含量

对 5 年生、15 年生、25 年生木麻黄小枝的总多酚和缩合单宁进行了定量测定,结果见表 2。从表 2 可以看出,25 年生木麻黄小枝中总多酚含量最高,10 年生次之,5 年生最小,表明随着林龄的增加,木麻黄小枝总多酚含量也不断增高;可溶性单宁含量与纤维素结合态缩合单宁含量以 10 年生木麻黄小枝最大,5 年生次之,25 年生最小。

2.3 不同部位木麻黄单宁含量

对短枝木麻黄和细枝木麻黄不同部位的单宁含量进行测定(见表 3),从表 3 可以看出,短枝木麻黄和细枝木麻黄总多酚、可溶性单宁、蛋白质结合缩合单宁以及纤维素结合缩合单宁含量大体上以细根最高,树皮次之,小枝最低。

表 1 方差分析表

性状	变异因素	自由度	均方	F 值
TP	树种间	7	4488.170	18.941 **
	重复	2	356.789	
	误差	14	236.952	
	总变异	23		
ECT	树种间	7	3487.897	9.56 **
	重复	2	513.512	
	误差	14	364.842	
	总变异	23		
PBCT	树种间	7	69.848	13.303 **
	重复	2	6.389	
	误差	14	5.250	
	总变异	23		
FBCT	树种间	7	159.080	6.32 **
	重复	2	32.182	
	误差	14	25.171	
	总变异	23		

* :F_{0.05} = 2.76 ,F_{0.01} = 4.28。

表 2 不同年龄木麻黄小枝总多酚和缩合单宁含量

林龄/a	单宁含量/mg · g ⁻¹ dw		
	TP	ECT	FBCT
5	125.21	85.43	8.49
10	148.03	89.79	16.02
25	174.56	76.87	7.38

表 3 不同部位木麻黄单宁含量

单位:mg·g⁻¹dw

品种	部位	TP	ECT	PBCT	FBCT
短枝木麻黄	小枝	161.08	121.43	6.89	22.24
	树皮	192.61	177.10	52.33	21.89
	细根	219.91	187.78	14.51	33.90
细枝木麻黄	小枝	213.64	102.59	9.81	27.35
	树皮	218.20	127.10	22.92	36.96
	细根	248.67	219.68	36.17	41.73

2.4 离海岸带不同距离短枝木麻黄单宁含量

对距离海岸带 0 m、200 m、400 m 短枝木麻黄小枝的单宁进行测定,结果见表 4,从表中可以看出,随着离海岸带距离的增加,木麻黄小枝总多酚含量降低,这是由于海岸风沙危害严重,海岸前沿环境条件恶劣,木麻黄通过产生较高的单宁等次生代谢物质来抵御恶劣的环境。

表 4 离海岸带不同距离短枝木麻黄小枝总多酚和缩合单宁含量

离海岸带距离/ m	单宁含量/ mg·g ⁻¹ dw		
	TP	ECT	FBCT
0	175.31	64.80	11.25
200	163.39	83.06	4.40
400	155.22	83.87	5.84

3 结论与讨论

1) 植物的单宁含量随植物的种类不同而不同,具有较大的开发利用价值。植物的不同部位,单宁的含量也不同;树龄不同,单宁的含量也不同^[7]。植物种类和部位是影响多酚分布的重要因素,在许多植物中,单宁存在于某些属种,但不存在于其他属种中,也有某些科植物不含单宁,或含量甚微^[2]。热带植物比温带植物多酚种类多,多酚含量也高;多酚能够吸收紫外线,降低了紫外辐射对植物的伤害,保护植物不受光热的损害^[8]。木麻黄广泛栽培于热带亚热带地区,生长环境恶劣,是主要的鞣质植物^[9],8 种木麻黄小枝总多酚含量排序为:细枝 > 山地 > 山神 > 短枝 > 鸡冠 > 粗枝 > 肥木 > 滨海;不同年龄木麻黄小枝总多酚含量随着年龄的增加而增大。短枝木麻黄和细枝木麻黄总多酚、可溶性单宁、蛋白质结合缩合单宁以及纤维素结合缩合单宁含量大体上以细根 > 树皮 > 小枝。

2) 植物生长的环境对单宁的含量有重大影响。在强酸、贫瘠的土壤条件下,植物体内及其枯枝落叶也常含有很高的多酚类物质^[10]。单宁是植物进化过程中产生的一类起自身保护作用的次生代谢物质,对植物所处的特殊的物理环境、化学环境和生物环境等各方面都有生态适应意义^[11,12]。木麻黄小枝总多酚含量随着离海岸带距离的增加而降低。海岸前沿地带较后沿环境恶劣,风沙危害严重,较高的单宁含量在一定程度上体现出木麻黄对恶劣环境的适应性。

3) 单宁与蛋白质结合的能力称之为收敛性或涩性,是单宁最重要的特征^[1,2]。木麻黄小枝蛋白质结合态缩合单宁含量非常低,而纤维素结合态缩合单宁含量较高,这可能是与木麻黄鳞片叶退化为小枝,小枝纤维素含量高有关。

参考文献:

- [1]石碧,狄莹. 植物多酚[M]. 北京:科学出版社,2000.
- [2]孙达旺. 植物的单宁化学[M]. 北京:中国林业出版社,1992.
- [3]Graham H D. Stabilization of the prussian blue color in the determination of polyphenols[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,1992,40:801 - 805.
- [4]Terrill T H,Rowan A M,Douglas GB,et al. Determination of extractable and bound condensed tannin concentrations in forage plants,protein concentrate meals and cereal grains[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture,1992,58(3):321 - 329.
- [5]Lin Y M,Liu J W,Xiang P,et al. Tannin dynamics of propagules and leaves of *Kandelia candel* and *Bruguiera gymnorhiza* in the Jiulong River Estuary,Fujian,China[J]. Biogeochemistry,2006(78):343 - 359.
- [6]Hagerman A E. Tannin chemistry[EB/OL](2002 - 04 - 28)[2004 - 05 - 15]. <http://www.Users.muohio.edu/hagermae/>

tannin.pdf.

- [7]林益明,向平,林鹏. 红树林单宁的研究进展[J]. 海洋科学,2005(3):59-62.
- [8]常朝阳,张明理. 锦鸡儿属植物幼茎及叶的解剖结构及其生态适应性[J]. 植物研究,1997,17(1):65-71.
- [9]王宗训. 中国资源植物利用手册[M]. 北京:中国科学技术出版社,1989.
- [10]Kapos V, Tanner E V J. Water relations of Jamaican upper montane rain forest trees[J]. Ecology,1985,6:241-250.
- [11]Hsu F L, Nonaka G I, Nishioka I. Tannins and related compounds. XXXI. Isolation and characterization of proanthocyanidins in *Kandelia candel*[J]. Druce Chem Pharm Bull,1985,33:3142-3152.
- [12]林鹏,傅勤. 中国红树林环境生态及经济利用[M]. 北京:高等教育出版社,1995.

(上接第 13 页)

2.5 左旋海松酸胺盐重结晶母液中树脂酸胺盐的回收

将左旋海松酸胺盐重结晶母液进行蒸馏回收乙醇溶剂,残留物主要是多种树脂酸胺盐的混合物,数量较多,可用于回收沉淀剂丁醇胺^[6]。由于丙酮溶剂法的胺盐沉淀较难过滤、洗涤,一些没有沉淀的松脂组分残留在胺盐沉淀中,在胺盐重结晶时溶解在母液中(尤其是一次重结晶母液含量较多)。将母液蒸发回收乙醇,冷却后得到一种黄褐色固体残留物,其中的树脂酸胺盐受残留松脂组分包裹,分散性差,不能与磷酸溶液充分接触反应,对丁醇胺的回收带来不利影响。

但在乙酸乙酯溶剂法中,胺盐沉淀容易过滤收集,并得到充分的洗涤和干燥,不存在不沉淀的松脂组分,其相应的重结晶母液蒸发残留物色泽较浅,分散性好,容易与磷酸溶液充分接触反应,十分有利于丁醇胺的回收。

3 小结

- 1) 乙酸乙酯可代替丙酮作为溶剂,采用丁醇胺盐沉淀法从松脂中分离左旋海松酸。
- 2) 在乙酸乙酯溶剂中,左旋海松酸与丁醇胺反应,缓慢生成规则的聚针状晶形沉淀;沉淀粘度小,易于转移、过滤、洗涤和干燥。
- 3) 与以丙酮为溶剂的传统工艺相比,新工艺中左旋海松酸胺盐和左旋海松酸的得率较高,分离操作较为简便,有利于在工业生产中应用。

参考文献:

- [1]程芝. 天然树脂生产工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,1983.
- [2]Cheung HT, Fu SL, Smal MA. Inhibition of platelet aggregation by diterpene acids from pinus massoniana resin [J]. Arzneimittel forschung,1994,44(1):17-25.
- [3]WH Schuller, RV Lawrence. Dioxide from levopimaric acid transannular peroxide:US,3 463 769. [P]. 1969-08-26.
- [4]Harris G C, Sanderson T F. Resin Acids I: An improved method of isolation of resin acids[J]. Journal American Chemical Society,1948,70:334-339.
- [5]Lloyd W. D., Hedrick G. W. Levopimaric acid[J]. Organic Synthesize,1965,45:64-67.
- [6]孙曙光. 左旋海松酸分离方法的改进[J]. 林产化工通讯,1992(3):20-21.
- [7]王琳琳,陈小鹏,刘幽燕,等. 松香树脂酸的分离与应用[J]. 化工进展,2005,24(11):1301-1305.
- [8]李兴迪,赵振东,陈玉湘. 海松酸型树脂酸的分离及应用研究进展[J]. 生物质化学工程,2008,42(3):51-54.
- [9]王箴. 化工辞典[M]. 4版. 北京:化学工业出版社,2002.
- [10]刘怡励,郑宝山. 国内外乙酸乙酯市场综述[J]. 化工技术经济,2003(1):21-23.
- [11]华中师范大学,东北师范大学,陕西师范大学. 分析化学[M]. 2版. 北京:高等教育出版社,1987:476-478.