

doi:10.16779/j.cnki.1003-5508.2018.02.008

高产脂思茅松松节油组分研究

李思广,付玉嫔,蒋云东,张快富,许林红*

(云南省林业科学院,云南昆明 650201)

摘要:通过测定40个高产脂思茅松无性系松脂产量及松节油化学组分,分析其在无性系间的变异,结果表明:各成分在无性系间差异极显著,且无性系遗传力为0.53~0.96,说明这些化学组分受较强遗传因素控制,选择育种潜力大,选择特定松节油化学组分无性系可取得较好的效果;产脂量与 α -蒎烯呈显著的正相关关系。

关键词:思茅松;高产脂;无性系;化学组分;松节油

中图分类号:S791.24 文献标识码:A 文章编号:1003-5508(2018)02-0033-04

A Study of Turpentine Composition of High-resin-yield *Pinus kesiya* var. *langbianensis*

LI Si-guang FU Yu-pin JIANG Yun-dong ZHANG Kuai-fu XU Lin-hong*

(Yunnan Academy of Forestry, Kunming 650201, Yunnan, China)

Abstract:To study the genetic variation of resin yield and chemical components, the resin yield and chemical components were measured and the variation and correlation among the components of 40 clones were analyzed. The analysis of variances indicated extremely significant difference in all components acid among the clones, and the heritability was 0.53 ~ 0.96, which indicated that these chemical components were controlled by strong genetic factors with strong breeding potential. The clone selection with specialty chemical composition could achieve better results through clonal selection. There was a significant positive correlation between resin yield and alpha pinene.

Key words:*Pinus kesiya* var. *langbianensis*, High resin yield, clone, Chemical Composition, Turpentine composition

思茅松(*Pinus kesiya* var. *langbianensis*),枝条每年生长2轮以上,是云南省重要的材、脂兼用性树种,具有速生、高产脂和生态适应性强等特点。在云南省主要分布区为普洱市的翠云区、宁洱县、澜沧县、景谷县、景东县、镇沅县、江城、墨江县等区县以及临沧市、景洪市、红河州的部分县。海拔分布范围为600 m~1 600 m^[1]。思茅松林面积约为56.63万hm²,其立木总蓄积量约为6 072.9万m³。中国

是世界上最大的脂松香及脂松节油生产国。2016年云南省松节油产量约3.5万t,思茅松松节油贡献了云南省松节油产量的80%左右。思茅松松节油的主要成分为 α -蒎烯、 β -蒎烯和3-蒎烯,松节油深加工产品如松油醇、树脂和蒎烷等产品在许多行业中得到了广泛的应用^[2]。很多松节油组分可以开发利用,如 α -蒎烯和柠檬烯可用做杀虫剂的原料, β -蒎烯可作为石油燃料的潜在替代品^[3]。松香主

收稿日期:2018-01-15

基金项目:国家林业局林业公益性行业科研专项(201304105)

作者简介:李思广(1972-),男,副研究员,从事营林及育种技术研究。skylinerover@163.com

*通讯作者:许林红(1977-),男,云南曲靖人,工程师。主要研究方向:森林培育、森林生态。xulinhong_hi@163.com

要成分为枞酸型和海松酸型树脂酸,主要产品有歧化松香、氢化松香、改性松香、聚合松香和松脂松香^[3]。

对思茅松松脂的遗传改良主要集中在松脂产量的改良上,通过研究松脂产量的遗传变异,选育了一批脂用思茅松优良家系和无性系^[6~7],并对部分单萜类含量进行了无性系的选择^[8~13]。国内也有对湿地松松脂化学组分遗传开展了相关研究^[14~15]。因此,利用思茅松高产脂无性系测定林,对单萜类、倍半萜组分的选择及改良,系统研究松节油化学组分在无性系间的变异以及松节油组分间的相关性,可为松脂品质的遗传改良工作提供理论参考和依据。

1 材料与方 法

1.1 田间试验设计及试验材料

15 a 生的思茅松高产脂无性系试验林,位于云南省普洱市景谷县云海村的高产脂思茅松研究基地(东经 100°02' ~ 101°07', 北纬 22°49' ~ 23°52', 海拔 1 400 m ~ 1 600 m), 年均气温 21.1 °C, 最冷月(1 月)平均气温 13.0 °C, 最热月(7 月)平均气温 24.6 °C, ≥ 10 °C 的活动积温 7 360.9 °C, 年降水量 1 235.4 mm, 5 月 ~ 10 月为雨季, 土壤主要为红壤^[1~2]。

试验林为随机区组设计, 共设 40 个高产脂思茅松无性系及 1 个商品对照共 41 个处理, 6 次重复, 6 株单列小区, 株行距 3 m × 3 m, 试验林面积 2 hm²^[1~2]。

1.2 化学组分测定

测定仪器: 美国赛默飞世尔公司(Thermo Scientific)生产的 Trace GC Ultra ITQ 900 气相色谱质谱联用仪。测试药品: 无水乙醇; 25% 四甲基氢氧化铵-甲醇溶液。样品前处理: 称取 0.05 g 松脂至样品瓶中, 加 0.5 ml 乙醇溶解, 加 50 μ l 四甲基氢氧化铵溶液反应, 反应液待测。气相色谱条件: 毛细管柱为 KB-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m); 气相色谱升温程序: 80 °C 以 3 °C · min⁻¹ 升到 180 °C, 以 10 °C · min⁻¹ 升到 280 °C; 进样口温度 250 °C; 氦气流速 1.0 ml · min⁻¹; 进样方式为分流进样, 分流比 50:1。质谱条件: 电子轰击离子源(EI); 电子能力 70 eV; 离子源温度 230 °C; 气相色谱仪与质谱仪接口温度 250 °C; 质量扫描范围 10 amu ~ 900 amu^[1~2]。

通过 Xcalibur 软件处理图谱得到相关数据, 与 NIST 谱库匹配确定未知化合物的名称及相关信息, 各组分的峰面积归一化法计算得到。

2 结果与分析

2.1 思茅松松脂中主要组分含量统计及变异分析

思茅松松节油由单萜烯类与倍半萜烯类组成, 松香主要由双萜烯类组成。通过测定 40 个思茅松无性系松节油中的主要组分的组成, 结果表明: 松节油占松脂总量的 32.93%, 松香占松脂总量的 63.07%。单萜烯类占松节油含量的 88.21%, 倍半萜类占 11.79%。

从表 1 可以看出: 单萜烯类主要组分共检测出 8 种, 以 α -蒎烯、 β -蒎烯和 β -水芹烯这 3 种成分为主, 占松节油成分含量的 78.89% 以上; 其次含量较高的还有 3-萜烯, 而茨烯、 β -水芹烯、 γ -松油烯、 β -长叶蒎烯和柠檬烯含量较低。倍半萜烯类组分仅检测出 3 种: 长叶烯、石竹烯和衣兰烯, 共占松节油总量的 7.46%。

表 1 40 个思茅松无性系松节油中主要组分含量统计和变异分析

Tab. 1 Variation analysis and statistics of main turpentine components of 40 Simao pine clones

变量	松节油中				变异系数 (%)	
	含量均值 (%)	方差	标准差	极差		
单萜	α -蒎烯	58.12	70.79	8.41	37.57	43.96
	茨烯	1.70	0.05	0.22	0.81	38.62
	β -蒎烯	13.70	34.19	5.85	16.70	129.61
	3-萜烯	2.70	8.02	2.83	13.99	317.41
	β -水芹烯	7.08	2.67	1.63	5.90	70.19
	γ -松油烯	1.15	0.27	0.52	2.73	137.02
	β -长叶蒎烯	1.64	0.17	0.42	1.49	77.66
	柠檬烯	1.85	0.12	0.35	1.52	56.42
倍半萜	长叶烯	6.10	1.69	1.30	4.85	64.62
	石竹烯	0.30	0.00	0.05	0.23	54.28
	衣兰烯	1.06	0.10	0.31	1.07	87.55

单萜烯类中 β -蒎烯、3-萜烯和 γ -松油烯的变异系数最大, 而 α -蒎烯、茨烯和柠檬烯

变异系数相对较小, 说明思茅松无性系间松节油的 β -蒎烯、3-萜烯和 γ -松油烯的相对含量差异较大, 可以进行有效选择, 例如可以选择 β -蒎烯、3-萜烯含量高的无性系。倍半萜 3 种成分的变异系数均较高。

2.2 思茅松松节油中主要组分方差分析

对 40 个思茅松无性系松节油中检出的各组分

的百分含量进行方差分析(仅对含量 > 0.5% 以上的成分做分析),并对松脂中的 8 种单萜烯类、3 个

倍半萜化学组分进行遗传力估算: $h^2 = \frac{\delta_g^2}{\delta_p^2} \times 100$ (δ_g^2 :

无性系均方差; δ_p^2 : 环境均方差)(见表 2)。从表 2 可以看出:松脂中单萜烯类、倍半萜类主要组分无性系间差异均极显著。无性系效应极显著,这为优良无性系的选择奠定了基础。

单萜烯类、倍半萜类组分的无性系遗传力处于较高水平,在 0.53 ~ 0.96 之间,表明这 7 个化学组分受较高的无性系遗传效应控制,可开展相关的选择。 β -蒎烯遗传力最高为 0.96, β -蒎烯是 GB2760-1996 中允许使用的香料,主要用以配制肉豆蔻和柠檬等柑橘类香精,是人工合成多种香料,樟脑,冰片、维生素 A、E、K、萜烯树脂等的重要原料。 3 -萜烯遗传力也很高达 0.90, 3 -萜烯应用于多种食用香精配方和农药、医药的合成原料,也是增塑剂、无感染性溶剂等很多化学品中不可替代的原料之一^[16]。 β -蒎烯、 3 -萜烯均具有较高的实用价值。单萜中的蒎烯对某些昆虫具有较强的拒食性^[14],在思茅松松节油中有相对较高的含量。长叶烯是合成树脂、合成香料、浮选剂和有机合成的原料,利用长叶烯生产制造出的异长叶烯,异长叶烯酮等可用于香精的调配,可代替某些价格昂贵的香料。因此,在高产脂思茅松的良种选育中,根据需要可以选育具有较高抗虫性及 β -蒎烯、 3 -萜烯含量的优良无性系。在思茅松松脂组分选择育种时,可根据生产中需要开展某一种或几种成分的选择,以获得高产脂、某种成分高含量、高抗的优良无性系或家系。

表 2 思茅松松节油中主要化学组分的方差分析与遗传力(h^2)估算

Tab. 2 Variance analysis and heritability estimation of main turpentine chemical constituents of Simao pine

	变量	F 值	h^2
单萜	α -蒎烯	5.72**	0.83
	蒎烯	2.13**	0.53
	β -蒎烯	26.85**	0.96
	3 -萜烯	10.07**	0.90
	β -水芹烯	12.89**	0.92
	γ -松油烯	10.88**	0.91
	β -长叶蒎烯	9.95**	0.90
倍半萜	柠檬烯	3.97**	0.75
	长叶烯	8.81**	0.89
	石竹烯	6.25**	0.84
	衣兰烯	16.1**	0.93

注:**表示 0.01 水平显著,*表示 0.05 水平显著。

2.3 思茅松松节油中各主要组分间相关分析

为测定思茅松松脂中松节油各主要组分之间的相关关系,对各主要组分两两组分之间分别进行线性相关性分析,查相关系数显著性检验表来确定相关系数的显著性。

从表 3 可以看出: α -蒎烯与 β -蒎烯、 β -水芹烯呈极显著的负相关关系,而与蒎烯、柠檬烯、长叶烯呈极显著正相关关系。 β -蒎烯与 β -水芹烯呈极显著正相关关系,与长叶烯、石竹烯呈极显著的负相关关系; β -水芹烯与所有倍半萜及柠檬烯呈极显著正相关关系。长叶烯与 α -蒎烯、蒎烯、 β -长叶蒎烯呈极显著正相关关系,而与 β -蒎烯、 β -水芹烯呈极显著的负相关关系。 3 -萜烯与 γ -松油烯呈极显著的正相关关系(相关系数 0.99)。产脂量与 α -蒎烯呈显著的正相关关系,可以以 α -蒎烯来辅助选择高产脂思茅松优良无性系。

表 3 思茅松产脂量及松节油中各主要组分之间的相关性分析

Tab. 3 The correlation between the resin yield of Simao pine and the main turpentine components

项目	α -蒎烯	蒎烯	β -蒎烯	3 -萜烯	β -水芹烯	γ -松油烯	β -长叶蒎烯	柠檬烯	长叶烯	石竹烯	衣兰烯	产脂量
α -蒎烯	1											
蒎烯	0.96**	1										
β -蒎烯	-0.77**	-0.77**	1									
3 -萜烯	-0.25	-0.30	0.04	1								
β -水芹烯	-0.68**	-0.64**	0.71**	0.14	1							
γ -松油烯	-0.23	-0.28	0.02	0.99**	0.17	1						
β -长叶蒎烯	0.36*	0.39*	-0.38*	-0.27	-0.33*	-0.25	1					
柠檬烯	0.44**	0.45**	-0.36*	-0.25	-0.51**	-0.23	0.29	1				
长叶烯	0.65**	0.68**	-0.68**	-0.26	-0.59**	-0.24	0.62**	0.35*	1			
石竹烯	0.31	0.37*	-0.43**	-0.29	-0.42**	-0.29	0.49**	0.08	0.66**	1		
衣兰烯	0.36*	0.33*	-0.47**	-0.25	-0.52**	-0.26	0.44**	.57**	0.49**	0.31	1	
产脂量	0.36*	0.26	-0.13	-0.09	-0.06	-0.09	0.07	-0.21	0.09	0.04	-0.09	1

3 结论与讨论

研究显示,思茅松松节油中各成分在无性系间皆差异极显著,且无性系遗传力为 0.53 ~ 0.96,说明对思茅松松脂化学组分进行遗传改良时,通过无性系选择松脂化学组分可取得较好的效果。

从思茅松树干木质部松脂中共检出 11 种松节油主要组分,测定结果表明单萜及倍半萜中 α -蒎烯含量最高(19.14%)。本研究的松脂主要化学组分及含量与其他文献的报道相类似^[8,12]。

松节油中各成分遗传力均高于 0.53 以上。这说明化学组分受中高度遗传控制,通过无性系选择,可取得较好的遗传改良效果。

α -蒎烯与 β -蒎烯呈极显著的负相关关系,此消彼长。因此如选择出高 α -蒎烯的无性系,则其 β -蒎烯含量一定很低,反之亦然。 α -蒎烯与萜烯呈极显著正相关关系,萜烯对某些昆虫具有较强的拒食性^[14],所以可选择出高 α -蒎烯含量且具有较高抗虫性能无性系。在无性系选择时,应考虑这些化学组分此消彼长的相互关系。

产脂量与 α -蒎烯呈显著的正相关关系,这与赵能等人的研究结果相类似^[17]。因此根据 α -蒎烯的含量可判断思茅松单株产脂量的高低,也可辅助选择高产脂思茅松优良无性系。

现阶段,国内对松脂遗传研究多注重松脂产量以及松香、松节油等成分上,很少涉及其主要化学组分。系统研究思茅松松节油中主要化学组分相对含量,分析其在无性系间的相关关系和遗传变异,对松脂更深层次的遗传改良和选择具有高附加值松节油化学组分的高产脂思茅松无性系具有现实意义。

参考文献:

- [1] 李思广,付玉嫔,许林红,等. 思茅松高松节油无性系选育研究[J]. 西部林业科学,2017,46(2):38~42.
- [2] 王浩浩,蒋丽红,王丽媛. 松节油的深加工研究进展[J]. 化工科技,2013,21(3):81~86.
- [3] Peralta-Yahya P P,Zhang F,del Cardayre S B,et al. Microbial engineering for the production of advanced biofuels[J]. Nature,2012,488(7411):320~328.
- [4] 陈玉湘,赵振东,李兴迪,等. 海松酸型树脂酸生物活性及应用研究进展[J]. 林产化学与工业,2008,28(4):118~122.
- [5] 李兴迪,赵振东,陈玉湘,等. 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.
- [6] 许林红,蒋云东付玉嫔,等. 思茅松高产脂非同胞家系选育[J]. 西北林学院学报,2014,29(3):109~112.
- [7] 李思广,蒋云东,何俊,等. 高产脂思茅松无性系的选育[J]. 中南林业科技大学学报,2009,27(3):45~48.
- [8] 尹晓兵,耿树香. 思茅松、云南松脂松香的物理和化学特征[J]. 南京林业大学学报(自然科学版),2004,28(2):57~60.
- [9] 李思广,付玉嫔,蒋云东,等. 40个高产脂思茅松无性系的松脂化学组成特征[J]. 西部林业科学,2008,37(2):61~65.
- [10] 耿树香,尹晓兵,马惠芬,等. 高 β -蒎烯思茅松松脂的化学特征[J]. 南京林业大学学报(自然科学版),2005,29(5):85~87.
- [11] 李思广,张快富,付玉嫔,等. 高 Δ^3 -蒎烯思茅松无性系选择研究[J]. 中南林业科技大学学报,2009,29(4):49~53.
- [12] 李思广,付玉嫔,蒋云东,等. 高 α -蒎烯思茅松无性系选择研究[J]. 福建林业科技,2008,35(2):78~81,103.
- [13] 付玉嫔,李思广,耿素香,等. 高 β -蒎烯含量思茅松松脂化学特征[J]. 氨基酸和生物资源,2008,30(4):29~33.
- [14] 李彦杰,栾启福,沈丹玉,等. 湿地松自由授粉家系松脂组分遗传变异研究[J]. 林业科学研究,2012,25(6):773~779.
- [15] 钟国华,梁忠云,沈美英,等. 广西湿地松松脂化学组成的研究[J]. 林产化学与工业,2001,21(3):29~33.
- [16] 耿树香,尹晓兵. 思茅松松脂分类加工初探[J]. 氨基酸和生物资源,2012,34(1):5~8.
- [17] 赵能,施蕊,李彪,等. 思茅松产脂力、松脂化学成分与割脂特征相关性[J]. 西部林业科学,2016,45(3):63~68.