

以数量为基准的橡胶粒子粒径多样性及年度变化研究

王 越¹, 桂 涌², 胡彦师^{1,3}, 周世俊³, 曾 霞^{1,3*}

1. 中国热带农业科学院橡胶研究所, 海南海口 571101; 2. 云南农业大学热带作物学院, 云南普洱 665099; 3. 国家橡胶种质资源圃, 海南儋州 571737

摘 要: 橡胶粒子是胶乳中的重要组分, 对胶乳稳定性、橡胶生物合成和加工性能等方面具有重要影响, 但橡胶粒子的大小和分布在不同种质间的差异及其年变化尚无系统研究。本研究以国家橡胶种质资源圃种植的 486 份巴西橡胶野生种和栽培种为研究对象, 于 2020—2021 年割胶期间每月采割胶乳, 应用激光散射粒度分布分析仪, 对橡胶粒子平均径 (Da)、中径 (Di)、中径/平均径 (Di/Da)、粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 的橡胶粒子频度、粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 的橡胶粒子频度进行分析研究。结果表明: (1) 不同种质 Da 范围为 0.313~0.439 μm , 变异系数为 0.008~0.206; Di 范围为 0.209~0.366 μm , 变异系数为 0.009~0.235; Di/Da 为 58.3%~84.9%, 变异系数为 0.015~0.123; 粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 的橡胶粒子频度范围为 31.1%~61.8%, 变异系数为 0.013~0.322; 粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 的橡胶粒子频度范围为 17.6%~46.4%, 变异系数为 0.018~0.588, 且 5 项指标在不同种质间均达到极显著差异, 适宜作为胶乳特性指标。(2) 对 5 项指标进行相关性分析表明, Di 与 Da 的相关系数为 0.781; 粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 的橡胶粒子频度与粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 的橡胶粒子频度的相关系数为 0.976; 相比 Da, Di 与 Di/Da 的相关性更大, 相关系数达 0.814; 相比 Da, Di 与粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 的橡胶粒子频度和粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 的橡胶粒子频度也更为相关, 相关系数分别为-0.520 和-0.632, 表明 Di 具有更强的统计学意义。(3) 对 Da、Di、Di/Da 指标年变化研究结果表明, 各月间存在一定差异, Da 在 6—8 月、10 月、12 月差异不显著, 9 月和 11 月稍低于其他月份; Di 在 6—9 月、11 月、12 月间差异不显著, 10 月份稍低于其他月份; Di/Da 在 6 月、8 月和 9 月之间差异不显著, 11 月和 12 月上升, 7 月和 10 月明显下降。(4) Da、Di、Di/Da、粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 的橡胶粒子频度、粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 的橡胶粒子频度各月的测定值与年平均值均呈显著相关, 隔月测定 3 次 (6 月、8 月、10 月, 7 月、9 月、11 月, 8 月、10 月、12 月) 与全年平均值相关系数均达 0.850 以上, 可供未来橡胶粒子粒径测试采用。

关键词: 橡胶粒子; 粒径; 年变化

中图分类号: S794.1

文献标识码: A

Particle Size Diversity and Annual Variation of Rubber Particle Based on Quantity

WANG Yue¹, GUI Yong², HU Yanshi^{1,3}, ZHOU Shijun³, ZENG Xia^{1,3*}

1. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou, Hainan 571101, China; 2. College of Tropical Crops, Yunnan Agricultural University, Pu'er, Yunnan 665099, China; 3. National Rubber Germplasm Repository, Danzhou, Hainan 571737, China

Abstract: Rubber particles are important components in latex, and have important effects on latex stability, rubber biosynthesis and processing properties. However, the difference of rubber particle size and distribution among different germplasms and the annual changes have not been systematically studied. In this study, 486 wild and cultivated *Hevea* germplasm planted in National Rubber Germplasm Repository were selected, and the latex were collected monthly during the tapping period from 2020 to 2021. The average diameter (Da), intermediate diameter (Di), intermediate di-

收稿日期 2022-08-22; 修回日期 2022-11-25

基金项目 国家重点研发计划项目 (No. 2023YFD1200204, No. 2019YFD1001102); 国家科技资源共享服务平台—国家热带植物种质资源库 (No. NTPGRC-001)。

作者简介 王 越 (1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 农艺与种业。*通信作者 (Corresponding author): 曾 霞 (ZENG Xia), E-mail: hnzengxia@163.com。

ameter/average diameter (Di/Da), particle size $\leq 0.259 \mu\text{m}$ frequency and particle size $\leq 0.197 \mu\text{m}$ frequency of rubber particles were analyzed and studied. Da varied from $0.313 \mu\text{m}$ to $0.439 \mu\text{m}$, and the coefficient of variation (CV) was 0.008–0.206. Di varied 0.209–0.366 μm , and the CV was 0.009–0.235. Di/Da varied 58.3%–84.9%, and the CV was 0.015–0.123. particle size $\leq 0.259 \mu\text{m}$ frequency varied 31.1%–61.8%, and the CV was 0.013–0.322; particle size $\leq 0.197 \mu\text{m}$ frequency varied 17.6%–46.4%, and the CV was 0.018–0.588. The five indexes showed significant differences among germplasm, which were suitable to be latex characteristic index. The correlation analysis of the five indexes showed that the correlation coefficient of Di and Da was 0.781; The correlation coefficient of particle size $\leq 0.259 \mu\text{m}$ frequency and particle size $\leq 0.197 \mu\text{m}$ frequency was 0.976; The correlation between Di and Di/Da was higher than that of Da, and the correlation coefficient reached 0.814. Di was also more correlated with particle size $\leq 0.259 \mu\text{m}$ frequency and particle size $\leq 0.197 \mu\text{m}$ frequency than Da, and the correlation coefficient reached 0.520 and 0.632, indicating that Di had a stronger statistical significance. Annual changes of Da, Di and Di/Da showed some difference. Da in June, July, August, October and December was not significant, and September and November were lower than other months. Di was not significantly different in June, July, August, September, November and December, and just a little lower in October. Di/Da had no significant difference in June, August and September, increased in November and December, but declined obviously in July and October. Da, Di, Di/Da, $\leq 0.259 \mu\text{m}$ frequency, $\leq 0.197 \mu\text{m}$ frequency in each month were all significantly correlated with the annual average. However, correlation coefficient were higher between alternate monthly measurements (June, August, October; July, September, November; August, October, December) and the annual average, reaching more than 0.850. That can be used for future rubber particle size testing.

Keywords: rubber particle; particle size; annual change

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2024.01.016

巴西橡胶树 (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg.) 因其具有丰富乳汁、产量高、质量好、产胶期长、采割简易、加工轻便等特点, 其产量已占天然橡胶总产量的 99% 以上^[1-2]。胶乳属于农产品, 其组成是复杂的橡胶-水基分散体系, 除含橡胶烃和水外, 还含有少量的多种非橡胶物质, 一部分溶于水成为乳清, 一部分吸附在橡胶粒子上, 形成保护层, 其余部分则构成悬浮于胶乳的非橡胶粒子, 其中橡胶粒子约占胶乳体积的 20%~50%^[3-4]。橡胶粒子除对胶乳的稳定性、成膜特性有重要影响外^[5-6], 与橡胶生物合成也有重要关联。通过电镜观测, 橡胶粒子大小不是均一的, 直径在 0.02~2.00 μm 之间^[7], YEANG 等^[8]发现橡胶粒子存在双峰分布。LUCKSANAPORN 等^[9]进一步研究认为, 通过体积基准, 可使用 250 nm 为标准划分为小橡胶粒子 (SRP) 和大橡胶粒子 (LRP), 胶乳中 70% 以上的橡胶粒子为 LRP, 大约为 SRP 的 2.5 倍。JITLADDA 等^[10]研究表明 SRP 与 LRP 间的分子链存在差异, SRP 由单峰分子量分布的橡胶分子组成, 其峰值位于 LRP 的双峰之间。多位学者研究发现橡胶粒子大小与其加工性能密切相关。HESSLIS 曾将不同橡胶粒子大小的胶乳制成生胶, 测定黏度、德弗弹性、凝胶含量和永久变形, 发现前 3 个测试项目的数值随橡胶粒子粒径的增加而增高, 永久变形则随橡胶粒子粒径的增

加而减小^[3]。MANUS 等^[11-12]研究发现, 在含有 30% SRP 胶乳的硫化胶中, 其机械性能、粘弹性等物理性能最佳。何思敏等^[13]研究表明大小橡胶粒子的质量比为 7:3 时, 温升和压缩永久变形最低、疲劳寿命最长。以往对不同种质材料间橡胶粒子粒径的研究鲜见报道, 尚无周年年度变化的研究。本课题组前期测定发现, 粒径大小和分布在不同种质材料间存在差异, 本研究通过对保存于国家橡胶树种质资源鉴定评价基地的 486 份橡胶树种质的橡胶粒子粒径及其年度变化进行研究, 以为深入开展橡胶树种质粒子粒径鉴定, 进而为优异种质挖掘、优良品种选育和天然橡胶加工提供参考和依据。

1 材料与方法

1.1 材料

选取中国热带农业科学院试验场三队国家橡胶种质资源圃鉴定评价基地 2007 年定植的种质, 参试种质 486 份, 包含巴西橡胶树野生种质 270 份, 巴西橡胶树栽培种质 216 份。每份种质种植 5 株, 株行距 3.0 m $\times$ 6.0 m。种质种植集中, 连片, 具有较好的气候、土壤的均一性, 栽培条件、采割条件基本一致。

1.2 方法

1.2.1 采样 在 2020—2021 年割胶期间, 每月下

旬进行采样。每份种质采集 3~5 株的胶乳混合后取样,冰浴带回实验室,每份种质抽取 10~15 μL 胶乳加入装有 100 mmol/L Tris-HCl 缓冲液的离心管中。

1.2.2 橡胶粒子粒径测定 从离心管中抽取 100~150 μL 混有缓冲液的胶乳,使用日本堀场公司的激光散射粒度分布分析仪(型号: HORIBA/LA-960S),采用数量基准进行测定,记录每份种质的平均径(D_a)、中径(D_i),计算 D_i/D_a 的比值,统计粒径 $\leq 0.197 \mu\text{m}$ 和粒径 $\leq 0.259 \mu\text{m}$ 的橡胶粒子频度。

1.3 数据处理

使用 Excel 2016 和 SPSS V.20.0.0 软件进行数据处理与分析。

2 结果与分析

2.1 不同种质 D_a 和 D_i 分析

通过对 486 份橡胶树种质橡胶粒子 D_a 进行测定,结果表明,不同种质间 D_a 达极显著差异($P<0.01$),变幅范围为 0.313~0.439 μm ,平均值为 0.373 μm ,其中 D_a 最大的种质为桂辐矮 1 号,最小的种质为 XJ007522;年度变异系数为 0.008~0.206,平均值为 0.070,其中变异系数最大的为 XJ000636,最小的为 KRS13。 D_a 分布呈正态分布,在 0.37~0.38 μm 范围内最多,其次为 0.36~0.37 μm , D_a 在 0.36~0.38 μm 范围内的占总数的 39.7% (图 1)。野生种和栽培种间差异不显著。生产中主栽品种的 D_a 基本在平均值以下,其中 RRIM600 的 D_a 为 0.347 μm ,变异系数为 0.05; PR107 的 D_a 为 0.338 μm ,变异系数为 0.10; GT1 的 D_a 为 0.336 μm ,变异系数为 0.05; 93-114 的 D_a 为 0.357 μm ,变异系数为 0.05; 热研 7-33-97 的 D_a 为 0.348 μm ,变异系数为 0.02; 云研 77-2 的 D_a 为 0.339 μm ,变异系数为 0.02; 云研 77-4 的 D_a 稍高于平均值,为 0.381 μm ,变异系数为 0.10。

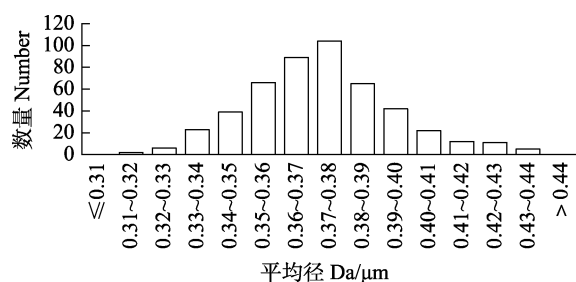


图 1 橡胶粒子 D_a 分布

Fig. 1 Distribution of D_a of rubber particles

486 份橡胶树种质间的橡胶粒子 D_i 也达极显著差异($P<0.01$),变幅范围为 0.209~0.366 μm ,平均值为 0.253 μm ,其中 D_i 最大的种质为红星 72-5,最小的为 XJ001320;年度变异系数范围为 0.009~0.235,平均值为 0.090,其中变异系数最大的种质为文昌 217,最小的为 XJ003627。粒子 D_i 分布呈偏正态分布,在 0.24~0.25 μm 范围内最多,其次为 0.23~0.24 μm , D_i 在 0.23~0.25 μm 范围内的占总数的 39.9% (图 2)。野生种和栽培种间差异不显著。生产中主栽品种的橡胶粒子 D_i 也基本在平均值以下,其中 RRIM600 的 D_i 为 0.230 μm ,变异系数为 0.09; PR107 的 D_i 为 0.226 μm ,变异系数为 0.07; GT1 的 D_i 为 0.227 μm ,变异系数为 0.06; 93-114 的 D_i 为 0.226 μm ,变异系数为 0.06; 热研 7-33-97 的 D_i 为 0.230 μm ,变异系数为 0.07; 云研 77-2 的 D_i 为 0.220 μm ,变异系数为 0.02; 云研 77-4 的 D_i 高于平均值,为 0.292 μm ,变异系数为 0.13。

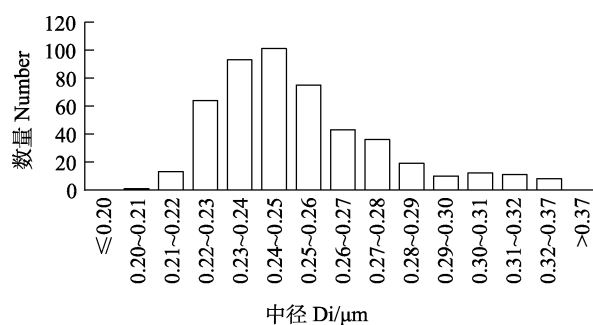


图 2 橡胶粒子 D_i 分布

Fig. 2 Distribution of D_i of rubber particles

通过比较 486 份橡胶树种质橡胶粒子 D_a 和 D_i ,结果显示, D_i 均小于 D_a 。以常见橡胶种质 RRIM600 和 PR107 为例,粒子的分布呈双峰分布,高峰为偏小的橡胶粒子,低峰为偏大的橡胶粒子(图 3)。 D_i/D_a 值为 58.3%~84.9%,平均值为 67.7%,变异系数为 0.015~0.123。 D_i/D_a 值呈偏正态分布,在 64.0%~66.0% 范围内最多,其次为 66.0%~68.0% 和 68.0%~70.0% 区间,在 64.0%~70.0% 范围内的占总数的 52.5% (图 4)。生产中主栽品种的橡胶粒子 D_i/D_a 值也基本在平均值以下,并接近平均值,其中 RRIM600 的 D_i/D_a 值为 66.4%; PR107 的 D_i/D_a 值为 66.7%; GT1 的 D_i/D_a 值为 67.4%; 93-114 的 D_i/D_a 值为 63.2%; 热研 7-33-97 的为 66.0%; 云研 77-2 的为 65.0%; 云研 77-4 的则远高于平均值,为 76.6%。

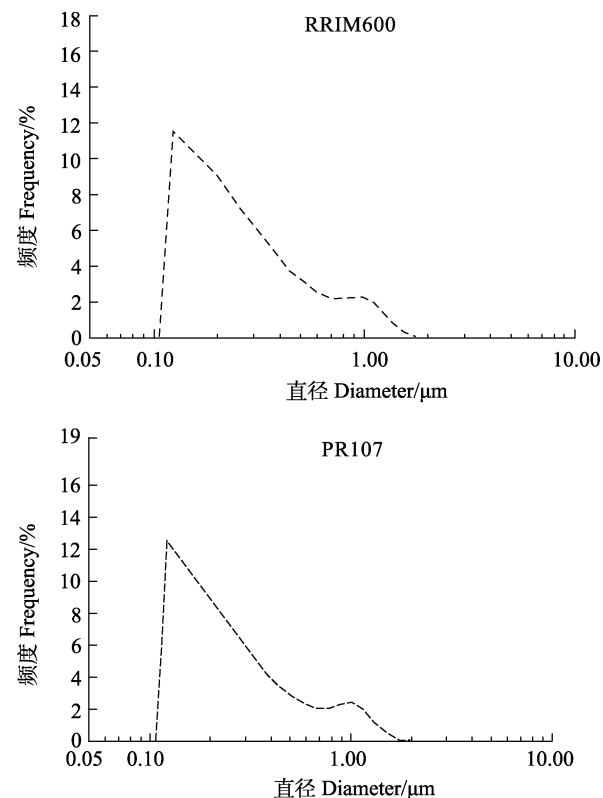


图 3 RRIM600 和 PR107 的橡胶粒子分布频度
Fig. 3 Rubber particle distribution frequency of RRIM600 and PR107

2.2 不同月份的 Da 和 Di 分析

对 486 份橡胶树种质橡胶粒子 Da 和 Di 的年内变化进行分析, 结果表明, 各月间存在一定差异, Da 的年内变异系数为 0.080~0.108, Di 的年内变异系数为 0.117~0.154 (表 1)。Da 和 Di 在年内变化表现出不同态势。9 月和 11 月的 Da 略低于其余月份, 而其余月份间差异不显著 (图 5)。10 月的 Di 稍低于其他月份, 而其余月份间差异不显著 (图 6)。

表 1 486 份橡胶种质橡胶粒子 Da 和 Di 的年变化
Tab. 1 Annual change of Da and Di of rubber particles in 486 rubber germplasm

月份 Month	平均径 Da			中径 Di			中径/平均径 Di/Da		
	平均值±标准差 Mean±SD/μm	变幅 Range/μm	变异系数 CV	平均值±标准差 Mean±SD/μm	变幅 Range/μm	变异系数 CV	平均值±标准差 Mean±SD/%	变幅 Range/%	变异系数 CV
6	0.375±0.030 ^a	0.256~0.513	0.080	0.254±0.030 ^a	0.165~0.379	0.117	67.7±5.3 ^b	54.6~85.5	0.078
7	0.378±0.034 ^a	0.297~0.511	0.090	0.250±0.034 ^{ab}	0.193~0.398	0.135	66.0±5.1 ^c	54.4~86.1	0.077
8	0.376±0.034 ^a	0.297~0.505	0.091	0.256±0.036 ^a	0.195~0.405	0.140	67.9±5.5 ^b	57.0~86.9	0.082
9	0.368±0.040 ^b	0.285~0.529	0.108	0.251±0.039 ^{ab}	0.197~0.436	0.154	68.2±6.1 ^{ab}	54.5~93.8	0.090
10	0.375±0.033 ^a	0.286~0.554	0.089	0.246±0.032 ^b	0.193~0.469	0.129	65.6±5.7 ^c	50.9~95.2	0.087
11	0.368±0.040 ^b	0.238~0.533	0.108	0.255±0.037 ^a	0.166~0.430	0.145	69.2±5.8 ^a	56.4~86.5	0.084
12	0.372±0.033 ^{ab}	0.290~0.547	0.087	0.259±0.035 ^a	0.194~0.396	0.134	69.5±5.8 ^a	56.4~86.1	0.084

注：同列不同小写字母表示差异显著 (P<0.05)。
Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference (P<0.05).

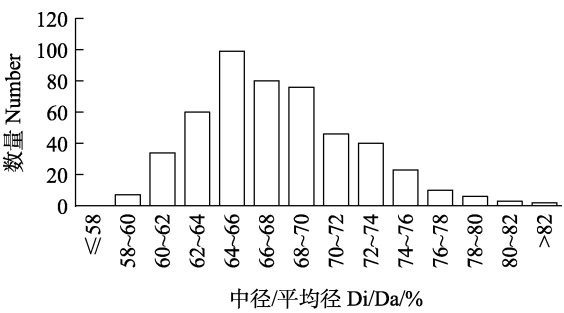


图 4 橡胶粒子 Di/Da 值分布
Fig. 4 Distribution of Di/Da of rubber particles

11 月和 12 月的 Di/Da 值显著高于其他月份, 7 月和 10 月的 Di/Da 值则显著低于其他月份, 6 月、8 月和 9 月之间差异不显著 (图 7)。结合 Da 和 Di 分析, 表明 7 月和 10 月的 Da 和 Di 偏离较大, 意味着橡胶粒子粒径呈现出向两极分化的态势; 11 月和 12 月的 Da 和 Di 符合度稍高, 呈现出趋于均化的态势。

2.3 不同橡胶种质粒径的频度分布及其年度变化

根据文献[9, 11-12], 以 0.25 μm 作为划分大、小橡胶粒子的标准。由于本研究的测试设备输出的直径为 0.259 μm, 因此以 0.259 μm 作为统计基准。通过对 486 份橡胶树种质橡胶粒子粒径 ≤ 0.259 μm 的频度进行统计, 结果表明, 不同种质间差异达极显著 (P<0.01), 变幅范围为 31.1%~61.8%, 平均值为 51.70%, 其中粒子粒径 ≤ 0.259 μm 频度最大的种质为 XJ001320, 最小的为红星 72-5。年内变异系数范围为 0.013~0.322。粒子粒径 ≤ 0.259 μm 的频度分布呈偏正态分布, 集中分布在 50%~56%之间, 占 53.1% (图 8)。野生种和栽培种间差异不显著。

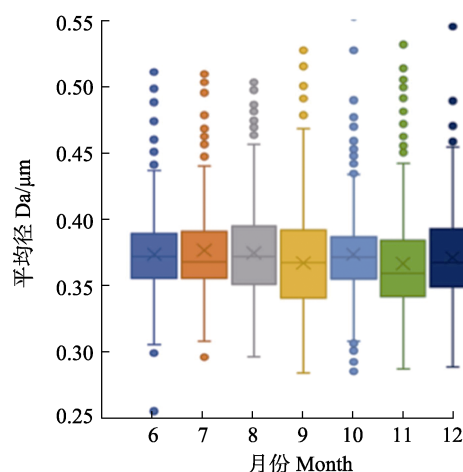


图 5 橡胶粒子 Da 年内变化情况

Fig. 5 Annual change of Da of rubber particles

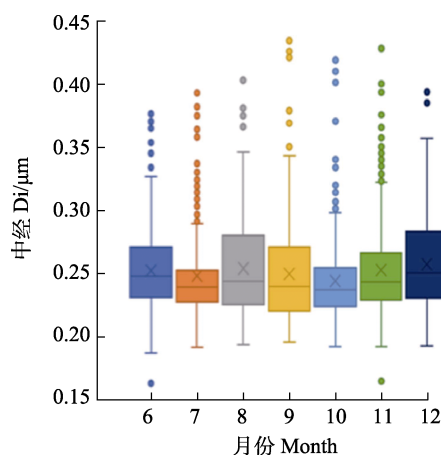


图 6 橡胶粒子 Di 年内变化情况

Fig. 6 Annual change of Di of rubber particles

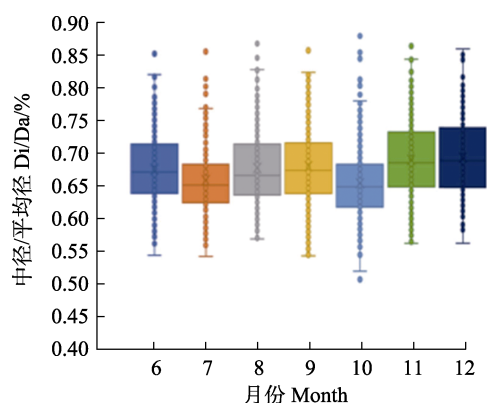
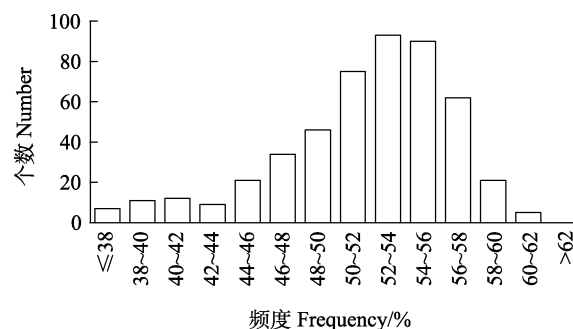


图 7 橡胶粒子 Di/Da 年内变化情况

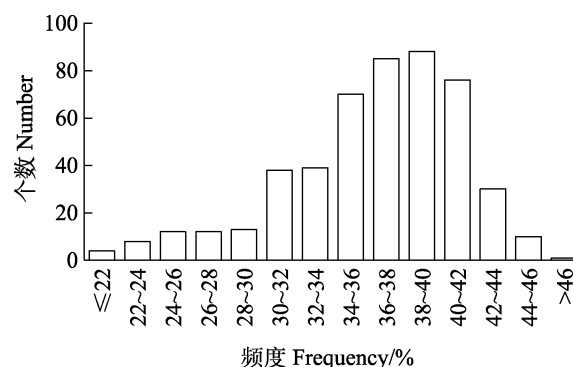
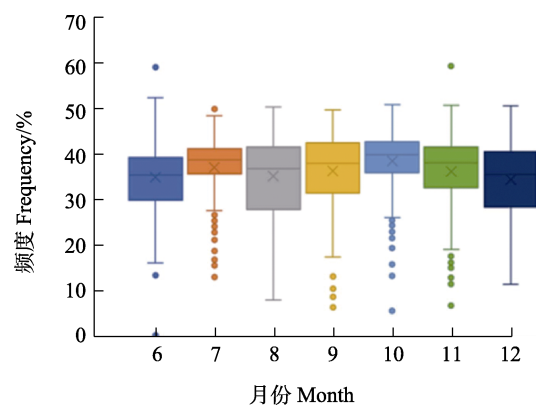
Fig. 7 Annual change of Di/Da of rubber particles

由于粒径 $\leq 0.259 \mu\text{m}$ 的频度占 50%左右,还对测试设备输出粒子粒径 $\leq 0.197 \mu\text{m}$ 的频度进行统计,表明不同种质间差异达极显著 ($P < 0.01$),变化范围为 17.6%~46.4%,平均值为 36.4%,频度最大的种质和最小的种质均与粒径 $\leq 0.259 \mu\text{m}$ 的

图 8 橡胶粒子粒径 $\leq 0.259 \mu\text{m}$ 的频度分布Fig. 8 Frequency distribution of rubber particle size $\leq 0.259 \mu\text{m}$

相同。年内变异系数的变化范围为 0.018~0.588,表明粒径 $\leq 0.197 \mu\text{m}$ 的频度在不同种质间具有较大的变异性。粒子粒径 $\leq 0.197 \mu\text{m}$ 的频度分布基本呈偏正态分布,集中分布在 32%~42%之间,占 73.7% (图 9)。野生种和栽培种间差异不显著。

在年内变化上,粒子粒径 $\leq 0.259 \mu\text{m}$ 的频度和粒径 $\leq 0.197 \mu\text{m}$ 的频度趋势相同,在开割后期呈下降趋势 (图 10, 图 11)。

图 9 橡胶粒子粒径 $\leq 0.197 \mu\text{m}$ 的频度分布Fig. 9 Frequency distribution of rubber particle size $\leq 0.197 \mu\text{m}$ 图 10 橡胶粒子粒径 $\leq 0.259 \mu\text{m}$ 的频度年内变化Fig. 10 Annual change of rubber particle size $\leq 0.259 \mu\text{m}$ frequency

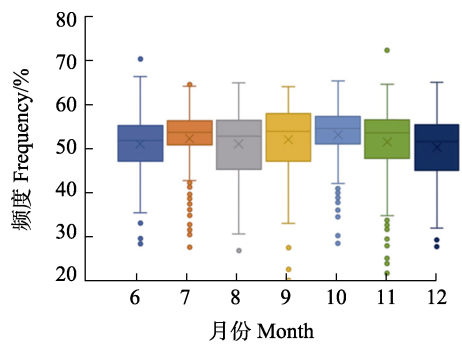


图 11 橡胶粒子粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 的频度年内变化
Fig. 11 Annual change of rubber particle size $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ frequency

2.4 各指标间相关性分析

对 486 份橡胶树种质橡胶粒子 Da、Di、Di/Da、粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 频度和粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 频度各指标间进行相关性分析，其中粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 频度和粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 频度间的相关系数为 0.976，达极显著正相关 ($P<0.01$)；Da 和 Di 达极显著正相关，相关系数为 0.781；Da 与 Di/Da 和粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 频度虽然均呈极显著相关，但相关系数较小，而与粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 频度不相关；Di 与 Di/Da 呈极显著相关，相关系数为 0.814，

与粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 频度和粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 频度均达到极显著负相关，相关系数分别为 -0.520 和 -0.632 ，显示出更强的统计学意义；Di/Da 与粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 频度和粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 频度间也达到极显著负相关，表明 Di/Da 与偏小橡胶粒子占比具有更好的相关性（表 2）。

2.5 Da、Di、粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 频度和粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 频度测试时期分析

对 Da、Di、Di/Da、粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 频度和粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 频度的年平均值与每月测定值进行相关性分析（表 3），结果表明，6 月、10 月与全年相关性相对较高，而 8 月、12 月与全年相关性相对较低。对年平均值与隔月 3 次测定平均值（6、8、10 月，7、9、11 月，8、10、12 月）进行相关性分析，结果表明相关性明显提高，相关系数均高于 0.850。

3 讨论

3.1 橡胶粒子粒径的测试基准

粒子粒径的测试可以采取电镜观测、肥皂滴定、沉降分析、光散射等方法，随着检测技术的

表 2 各指标间的相关系数
Tab. 2 Correlation coefficient between various indicators

指标 Index	平均径 Da	中径 Di	中径/平均径 Di/Da	粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 频度 Particle size $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ frequency	粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 频度 Particle size $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ frequency
Da	1				
Di	0.781**	1			
Di/Da	0.213**	0.814**	1		
粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 频度	-0.216**	-0.632**	-0.777**	1	
粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 频度	-0.076	-0.520**	-0.802**	0.976**	1

注：**表示极显著相关 ($P<0.01$)。
Note: ** indicates extremely significant correlation ($P<0.01$).

表 3 Da、Di、Di/Da、粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 频度和粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 频度月份测定值与全年平均值相关分析

Tab. 3 Correlation analysis of Da, Di, Di/Da, particle size $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ and particle size $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ frequency of rubber particles test month and annual average

指标 Index	6 月 Jun.	7 月 Jul.	8 月 Aug.	9 月 Sept.	10 月 Oct.	11 月 Nov.	12 月 Dec.	6、8、10 月平均 Average of Jun., Aug., Oct.	7、9、11 月平均 Average of Jul., Sept., Nov.	8、10、12 月平均 Average of Jun., Oct., Dec.
Da	0.715**	0.653**	0.560**	0.574**	0.716**	0.626**	0.554**	0.878**	0.883**	0.855**
Di	0.827**	0.712**	0.689**	0.717**	0.790**	0.712**	0.658**	0.917**	0.921**	0.911**
Di/Da	0.848**	0.805**	0.779**	0.736**	0.807**	0.677**	0.721**	0.936**	0.923**	0.931**
粒径 $\leq 0.197\ \mu\text{m}$ 频度	0.750**	0.687**	0.650**	0.692**	0.779**	0.682**	0.620**	0.903**	0.904**	0.894**
粒径 $\leq 0.259\ \mu\text{m}$ 频度	0.812**	0.714**	0.686**	0.722**	0.796**	0.719**	0.667**	0.918**	0.921**	0.911**

注：**表示极显著相关 ($P<0.01$)。
Note: ** indicates extremely significant correlation ($P<0.01$).

发展, 粒度仪被广泛用于粒子粒径的测试, 该技术操作简便、快速^[14]。粒子粒径测试主要有数量、长度、面积、体积 4 种基准, 在胶乳测试中, 大多使用数量和体积, 其中使用数量基准赋予小粒子更多权重, 而体积基准会赋予大橡胶粒子更多权重。本研究前期使用数量和体积 2 种基准对橡胶树种质进行鉴定发现, 使用体积基准测得的 Da 与 Di 基本接近, 粒径大多在 1 μm 左右, 且相关系数达到 0.98 以上, 呈现单峰, 且峰形窄且高, 无法反映胶乳中大、小橡胶粒子的分布情况, 因此本研究采取数量为基准进行测定和分析。

3.2 大、小橡胶粒子的划分

胶乳中大、小橡胶粒子比例国内外均有较多的关注和研究, 并证明大、小橡胶粒子的分子量不同, 与后期加工性能也有较密切的联系。在大、小橡胶粒子的划分上, LUCKSANAPORN 等^[9]以 0.25 μm 为划分标准, 何思敏等^[13]以 0.30 μm 为划分标准。二者均采用英国马尔文公司的设备, 以体积基准进行测定, 且均认为大、小橡胶粒子为 7:3 时天然橡胶硫化性能最好, 这个比例也与天然胶乳中大小橡胶粒子分布基本吻合^[11-13]。

据贝佳鹏等^[15]对英国马尔文公司、日本堀场公司、美国贝克曼库尔特公司和中国丹东百特公司的激光粒度仪器设备进行比较发现, 不同激光粒度仪器的测试结果存在差异, 这种差异, 不同程度地体现在测定原理、不同的统计参数和统计方法上。按照大、小橡胶粒子 7:3 的比例, 使用日本堀场公司的设备, 以数量基准进行测定, 则大、小橡胶粒子的划分标准应低于 0.197 μm 。

天然橡胶通用性能等优于合成橡胶, 其中一个重要原因是天然橡胶具有较宽的分子量分布^[16]。不同种质材料在粒子的大小和分布具有显著差异, 且在存在一定的周年变化, 这种变化与橡胶生物合成是否有密切关系, 对后期加工性能是否有显著影响, 均有待于进一步深入探讨。

3.3 粒径作为胶乳特性指标的可行性

橡胶树种质胶乳特性指标的鉴定工作起步较晚, 目前已经就分子量、蛋白质含量、5 种重要金属离子的含量作为胶乳特性指标的可行性进行了探讨和研究^[17-19]。橡胶粒子作为胶乳中最重要的组分, 其表征参数中, 较为常用的为 Da。研究表明, 除 Da 外, Di、Di/Da、粒径 $\leq 0.259 \mu\text{m}$ 的频度、粒径 $\leq 0.197 \mu\text{m}$ 的频度均可作为橡胶粒子的重要表征。其中橡胶粒子粒径 $\leq 0.259 \mu\text{m}$ 的

频度和粒径 $\leq 0.197 \mu\text{m}$ 的频度的相关系数达到 0.976, 按照接近大、小橡胶粒子的划分标准, 选取粒径 $\leq 0.197 \mu\text{m}$ 的频度更佳。与 Da 相比, Di 与 Di/Da 的相关性更大, 与粒径 $\leq 0.259 \mu\text{m}$ 频度和粒径 $\leq 0.197 \mu\text{m}$ 频度也更为相关, 表明 Di 较 Da 具有更强的统计学意义。此外, Da、Di、Di/Da、粒径 $\leq 0.259 \mu\text{m}$ 的频度、粒径 $\leq 0.197 \mu\text{m}$ 的频度在 486 份种质中均呈正态或偏正态分布, 可依据分布情况建立分级标准, 开展后续的定性评价。

3.4 粒径指标的测试时期

橡胶树胶乳通过割破树皮乳管获得, 一般 3 d 或 4 d 一刀, 一年 60~80 刀次 (生产中一般根据割胶劳动力进行选择, 目前最长周期可达到 7 d 一刀)^[20]。为克服橡胶树胶乳性状鉴定需要长周期的难点, 在橡胶树产量性状的鉴定中, 经长期的总结, 可采取每月一次或代表性月份测产的方式^[21]。本研究对 Da、Di、Di/Da、粒径 $\leq 0.259 \mu\text{m}$ 的频度、粒径 $\leq 0.197 \mu\text{m}$ 的频度在不同月份的测定值进行分析, 虽然与月份间的测定值均达到极显著相关, 但通过隔月测定值的 3 次平均值, 相关系数可以达到 0.850 以上, 可在未来橡胶树种质胶乳粒径指标性状测定中采用。

参考文献

- [1] 曾霞, 郑服丛, 黄茂芳, 林位夫. 世界天然橡胶技术现状与展望[J]. 中国热带农业, 2014(1): 31-36.
ZENG X, ZHENG F C, HUANG M F, LIN W F. Current situation and prospect of natural rubber technology in the world[J]. China Tropical Agriculture, 2014(1): 31-36. (in Chinese)
- [2] 曾霞, 黄华孙. 我国天然橡胶技术发展现状与展望[J]. 中国热带农业, 2021, 98(1): 25-30.
ZENG X, HUANG H S. Development status and prospect of natural rubber technology in China[J]. Tropical Agriculture of China, 2021, 98(1): 25-30. (in Chinese)
- [3] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口: 海南出版社, 2007.
HE Y P. Natural rubber processing[M]. Haikou: Hainan Press, 2007. (in Chinese)
- [4] KANJANEE N, JITLADDA T S, CHEE C H, YUJIE M, JING S, JULIUS G V. Surface nanostructure of *Hevea brasiliensis* natural rubber latex particles[J]. Colloids and Surfaces, 2011, 390: 157-166.
- [5] MANUS S, ADUN N, SIRIRAT K, KEIKO H, YUJI H, KEN K, ATSUSHI T, CHEE C H, JITLADDA S. Film formation process of natural rubber latex particles: roles of the

- particle size and distribution of non-rubber species on film microstructure[J]. *Colloids and Surfaces*, 2020, 592: 124-136.
- [6] 张冰冰, 韦燕婵, 罗明超, 廖双泉. 蛋白质含量对天然胶乳中橡胶粒子稳定性的影响[J]. *功能材料*, 2019, 4(50): 4170-4179.
- ZHANG B B, WEI Y C, LUO M C, LIAO S Q. Effect of protein content on stability of rubber particles in natural latex[J]. *Journal of Functional Materials*, 2019, 4(50): 4170-4179. (in Chinese)
- [7] WALES M. Particle size distribution in rubber latex[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1962, 66: 1768-1772.
- [8] YEANG H Y, YIP E, HAMZAH S. Characterisation of zone 1 and zone 2 rubber particles in *Hevea brasiliensis*[J]. *Natural Rubber Research*, 1995(10): 108-123.
- [9] LUCKSANAPORN T, JITLADDA T S, YASUYUKI T. Relationship between particle size and molecular weight of rubber from *Hevea brasiliensis*[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2005, 78: 694-704.
- [10] JITLADDA T S, KANJANEE N, SEIICHI K. Characterization of the large and small rubber particles in fresh *Hevea* latex[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2002, 75: 179-185.
- [11] MANUS S, ADUN N, SIRIRAT K, ATSUSHI T, JITLADDA S. Viscoelastic and mechanical properties of large and small-particle natural rubber before and after vulcanization[J]. *Polymer Testing*, 2018, 70: 127-134.
- [12] MANUS S, ADUN N, SIRIRAT K, ATSUSHI T, ATSUSHI T, JITLADDA S. Enhancing viscoelastic and mechanical performances of natural rubber through variation of large and small rubber particle combinations[J]. *Polymer Testing*, 2019, 81: 106-125.
- [13] 何思敏, 张福全, 陈松, 谷丰收, 赵添琪, 廖禄生, 廖小雪. 大小橡胶粒子配比对天然橡胶力学性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(5): 24-31.
- HE S M, ZHANG F Q, CHEN S, GU F S, ZHAO T Q, LIAO L S, LIAO X X. Effect of proportion of large and small rubber particles on mechanical properties of natural rubber[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(5): 24-31. (in Chinese)
- [14] 朱静, 蔺锡伟, 郭薇, 贾丽萍, 赵向荣, 张晋远, 柳春兰. 纳米粒子粒径评估及测试方法的比较[J]. *金属学报*, 1993, 29(1): 1-9.
- ZHU J, LIN X W, GUO W, JIA L P, ZHAO X R, ZHANG J Y, LIU C L. Comparison of methods on evaluation and measurement of nano-particles size[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1993, 29(1): 1-9. (in Chinese)
- [15] 贝佳鹏, 凌超豪, 贾玉连, 张智, 曹向明, 刘倩, 龙进. 4种激光粒度仪对下蜀土湿法粒度测试的对比研究[J]. *分析测试技术与仪器*, 2018, 24(2): 65-76.
- BEI J P, LING C H, JIA Y L, ZHANG Z, CAO X M, LIU Q, LONG J. Contrasts of grain size by four laser particle size analyzers based on wet test[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2018, 24(2): 65-76. (in Chinese)
- [16] 君轩. 橡胶的分子量和分子量分布[J]. *世界橡胶工业*, 2010, 37(11): 47-48.
- JUN X. Molecular weight and molecular weight distribution of rubber[J]. *World Rubber Industry*, 2010, 37(11): 47-48. (in Chinese)
- [17] 曾霞, 周世俊, 涂敏, 胡彦师. 不同种质非刺激割制下胶乳总蛋白质年度变化[J]. *热带作物学报*, 2021, 42(6): 1594-1598.
- ZENG X, ZHOU S J, TU M, HU Y S. Annual changes of latex total protein in different germplasm under non-stimulated cutting system[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2021, 42(6): 1594-1598. (in Chinese)
- [18] 曾霞, 安泽伟, 胡彦师, 程汉. 橡胶树种质胶乳 5 种金属离子含量差异和年度变化研究[J]. *热带作物学报*, 2021, 42(2): 378-383.
- ZENG X, AN Z W, HU Y S, CHENG H. Study on the differences and annual changes of five metal ions in latex of *Hevea brasiliensis* germplasm[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2021, 42(2): 378-383. (in Chinese)
- [19] 曾霞, 张福全, 周世俊, 胡彦师, 黄华孙. 橡胶树种质的分子量与分布差异及年度变化研究[J]. *南方农业学报*, 2020, 51(12): 3004-3012.
- ZENG X, ZHANG F Q, ZHOU S J, HU Y S, HUANG H S. Study on molecular weight and distribution differences and annual changes of *Hevea brasiliensis* germplasm[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2020, 51(12): 3004-3012. (in Chinese)
- [20] 杨文凤, 罗世巧, 吴明, 魏芳, 仇键, 高宏华, 校现周. 七天一刀刺激割胶对 PR107 产量及生理参数的影响[J]. *热带农业科学*, 2020, 40(3): 6-12.
- YANG W F, LUO S Q, WU M, WEI F, QIU J, GAO H H, XIAO X Z. Effects of D7 stimulated tapping system on yield and physiological parameters of rubber tree clone PR107[J]. *Chinese Journal of Tropical Agriculture*, 2020, 40(3): 6-12. (in Chinese)
- [21] 黄华孙, 吴云通. 中国橡胶树育种五十年[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 153.
- HUANG H S, WU Y T. Fifty years of rubber tree breeding in China[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2005: 153. (in Chinese)