

栽培因素对天然胶乳性质影响的研究进展

范丹,廖小雪*,廖双泉,王丽芝,李震

(海南大学材料与化工学院,海南海口 570228)

摘要:概述橡胶树品系、橡胶树树龄、季候以及割胶条件(刺激强度和割胶频率)等不同栽培因素对天然胶乳性质、化学成分等方面的影响。由于天然胶乳受栽培因素影响较大,因此需从橡胶树种植栽培、科学研究、天然胶乳制品角度对橡胶树的培养、割胶条件进行综合分析,力求使天然胶乳的综合性能达到最优。

关键词:天然胶乳;品系;树龄;季候;割胶

中图分类号:TQ333.99 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2014)07-0442-05

天然橡胶(NR)是由天然生物合成的,主要是以顺式1,4-聚异戊二烯为主体的产物,具有湿凝胶强度高、弹性大、蠕变小等特点,生胶具有良好的加工性能和物理性能,备受橡胶工业的青睐。从栽培角度考虑,一般着重于提高橡胶产量和胶树的抗性(包括抗风、抗寒、抗病等),使胶树达到速生、高产的目的。各种栽培因素与新鲜天然胶乳的成分有关,从而对制胶工艺或产品质量有不同程度的影响^[1]。近年来栽培因素对天然胶乳性质及化学成分的影响分析已有相关研究报道。本文综述橡胶树的品系、树龄、割胶条件、季候等栽培因素对天然胶乳性质、化学成分的影响,以期对割胶管理和天然胶乳性质的研究提供参考。

1 品系

橡胶树的品系繁多,不同品系新鲜天然胶乳的化学成分不同,除了橡胶烃和水分外还含有非橡胶物质。不同品系天然胶乳中的非橡胶物质、相对分子质量及其分布、凝胶含量和交联官能团含量均不相同,它们都会对天然胶乳的性质产生影响,进而影响NR的加工性能和物理性能。NR较宽的相对分子质量分布与其性能密切相关,高相对分子质量部分为橡胶提供高弹性和强力,而

低相对分子质量部分起增塑剂作用,提供较好的加工性能。因此,研究不同品系天然胶乳的成分和性能对指导选育高产、优质的橡胶树品系具有实用价值。

谭德冠等^[2]研究了不同品系橡胶树的产胶和生理特性,并与橡胶树高产品系RRIM600进行对比。结果表明:热试99-2、热试99-5、热试99-6、热试99-8、热试99-9、热试99-10等品系的试割产量高、天然胶乳生理状况良好,显示出了良好的产胶潜力,而热研88-13因具有良好的排胶和天然胶乳再生特性,达到高产效果。魏芳等^[3]对巴西橡胶树热研7-33-97,PR107,RRIM600的理化性质进行了比较研究,发现热研7-33-97的理化性质综合了其亲本RRIM600和PR107的优点,是一种耐刺激性较好且产量较高的品系。黄德宝等^[4]对比研究了热研8-79、热研7-33-97及PR107品系天然胶乳的理化性质,结果发现PR107的产量最小,其理化性质最不稳定,热研8-79的产量最大,热研7-33-97产量居中。

廖小雪等^[5]研究了几种品系天然胶乳的性质,发现热研8-79新鲜天然胶乳和浓缩天然胶乳的干胶含量和总固形物含量最高,热研88-13的钙镁含量最高,RRIM600的相对分子质量最大,综合物理性能最好。曾宗强等^[6]对RRIM600和PB68品系硫化胶的性能进行了对比研究,结果表明,PB68品系硫化胶的耐老化性能比RRIM600品系好。曾宗强等^[7]还研究了4种品系NR生胶的门尼粘度、硫化特性和物理性能,结果表明,不

基金项目:海南省自然科学基金资助项目(512110);海南大学青年基金资助项目(qnj1174)

作者简介:范丹(1988—),女,辽宁锦州人,海南大学在读硕士研究生,主要从事高分子复合材料的研究。

*通信联系人

同品系的生胶特性、硫化特性和物理性能存在差异。PR107 生胶的门尼粘度较大,RRIM600 的拉伸强度和撕裂强度最大。

陈海芳等^[8]研究了 5 个品系 NR 的相对分子质量及其分布和生胶的塑性初值、塑性保持率、门尼粘度以及胶料的硫化特性和物理性能。试验结果表明:热研 88-13 生胶的数均相对分子质量、重均相对分子质量、粘均相对分子质量较低,相对分子质量分布较宽;热研 8-79 生胶的数均相对分子质量较高,相对分子质量分布较窄;其余各品系橡胶较为接近。

国外学者也对不同品系的 NR 进行了相关研究。I. N. Akatova 等^[9]研究发现,不同品系生胶的性能及硫化胶的物理性能存在明显差异。F. Bonfils 等^[10]对 5 个品系橡胶进行了研究,发现 NR 的表观结构对其性能影响较大,具有较高塑性保持率的橡胶热氧化性能敏感度较低。M. A. Martins 等^[11]通过对 RRIM600 和 IAC300 进行研究发现:在氧化性气体中 IAC300 的热稳定性比 RRIM600 好;在惰性气体中,两者热稳定性无明显差异。P. D. Galiani 等^[12]对 GT1, PR255, FX3864 和 RRIM600 品系 NR 生胶性能以及耐热性能进行了研究,结果表明,PR255 品系 NR 的热氧化性能敏感度最高,4 个品系的耐热性能没有明显的差异。

2 树龄

树龄对新鲜天然胶乳成分及所得 NR 产品的性能会产生一定的影响。由幼龄胶树所得天然胶乳的浓度往往比老龄胶树所得天然胶乳低,而非橡胶物质含量却比老龄胶树高。曹建华等^[13-14]对开割巴西橡胶树无性系 PR107 进行了研究,结果表明,天然胶乳的含碳量与树龄不呈线性关系,但与产量有密切的联系。PR107 在 12~20 龄树龄段,其天然胶乳的产量最高。在两年的不同月份研究了 10 个年龄段(2~28 龄)橡胶树各器官中矿质养分氮、钾、磷、镁、钙的含量情况,结果表明:各养分元素在树体内含量高低顺序为钙、氮、钾、镁、磷。随着树龄的增长,树干中的氮、钾、钙和镁含量呈增长趋势,而磷含量却呈降低趋势。

吴翠等^[15]研究了不同种植年份橡胶树

PR107 生胶的性能,发现 1986 年种植的 PR107 生胶的相对分子质量最大,硫化速率最大,硫化胶的物理性能和热稳定性最好。刘忠亮等^[16]对 1986 年引进的国外优良品种进行了 25 年的栽培适应性进行研究。结果表明:从产胶量来看,初产期(1~5 割年)胶树的产胶量较低,6~10 割年的产胶量升高,旺产期(11~17 割年)产胶量略有降低。

3 季候

橡胶树喜高温、高湿、静风和肥沃土壤,要求年平均温度为 26~27 °C,在 20~30 °C 范围内都能正常生长和产胶,不耐寒,在温度 5 °C 以下即受冻害。要求年平均降水量达 1 150~2 500 mm,但不宜在低湿地方栽种。适于土层深厚、肥沃而湿润、排水良好的酸性砂壤土生长。由此可见,季节、物候的不同,会对天然胶乳的成分和性质产生较大的影响。一般认为雨季和胶树重新长叶时期,对天然胶乳的影响较明显。前者使天然胶乳干胶含量降低,后者则使天然胶乳无机磷含量减小,稳定性降低。

蒋菊生等^[17]对不同季节间生胶性质进行了比较,结果表明,季节对挥发物含量和氮含量有极显著的影响,对其他指标无显著影响。但不同时期的胶样,各项质量指标均在合格范围内。高新生等^[18]分析了 4 个胶木兼优橡胶树品系的生长量、初产期干胶产量与排胶生理参数。结果表明:4 个品系间生理参数存在一定的差异,且季节性变化明显,开割初期各品系的干胶含量较高,8 月下降,在 9 和 10 月的高产期又逐步回升,到 11 月,干胶含量又呈下降趋势。

罗海珍^[19]探讨了影响 NR 物理性能的因素。结果表明:割胶季节直接影响生胶的应用性能;NR 硫化胶的硬度、拉伸强度在 4 月刚开割时比 5 月稍高,而从 6 月起,呈上升的趋势,到 12 月达到最大值;拉断伸长率先增大后减小,在 7 月达到最大值,呈现两头低、中间高的变化曲线。J. N. Njukeng 等^[20]以喀麦隆西南地区的橡胶树为研究对象,比较发现无性系橡胶树因受累积雨量等气候因素和相对湿度的影响,所产胶量也会产生较大的波动。R. M. B. Moreno 等^[21]采用测定橡

胶的干胶含量、氮含量、灰分含量的方法,对 GT1 等品系橡胶树进行了连续两年的研究。结果表明:NR 受环境条件因素影响较大,其性能与温度和降水量呈正相关,随着温度的升高,干胶含量有所增大,并且温度的高低还会直接影响天然胶乳的再生性和天然胶乳的流量。M. Ferreira 等^[22]研究了不同月份对天然胶乳性质的影响,结果表明:在 5 和 6 月,由于天气较冷,天然胶乳的干胶含量较低,但氮含量和灰分含量却有所增大。

4 割胶条件

割胶是 NR 生产的一个重要环节。割胶条件不仅影响橡胶树的正常生长和产胶量的高低,而且还会影响所产天然胶乳的化学成分。自 1968 年乙烯利作为化学刺激剂应用于天然胶乳割胶生产以来,不仅增产效果明显,而且创造出了一套与乙烯利刺激手段相配套的割胶制度,被认为是橡胶种植技术的一次革命,乙烯利刺激割胶技术传到我国后,围绕着乙烯利使用技术进行了大量的科学研究。

4.1 刺激强度

J. H. Zhu 等^[23]采用乙烯利刺激橡胶树,并从分子生物学角度对其进行了研究,结果发现,经过乙烯利刺激的橡胶树,其天然胶乳流量延长,天然胶乳胶流加速。校现周等^[24-25]研究乙烯利刺激浓度对橡胶树生理状况和干胶产量的影响,结果发现低浓度刺激割胶不仅干胶产量高,死皮少,而且树皮贮备糖消耗少,过氧化物酶活性亦较弱。但当采用高浓度刺激割胶时,橡胶树生理负反应影响明显,创伤反应较剧烈,而且不同乙烯利浓度刺激对天然胶乳的挥发脂肪酸值的影响极大。T. Sainoi 等^[26]将新割胶制度与传统割胶制度进行了比较,发现新割胶制度导致蔗糖、无机磷和硫基含量比传统割胶制度低,但天然胶乳产量却有所增大。R. Lacote 等^[27]采用半树围、每 4 天割一刀、1 周按 6 天计算、乙烯利刺激割胶方式对橡胶树进行割胶,结果表明,乙烯利刺激割胶不仅能够提高天然胶乳的累计产量,而且对胶树进行长期的刺激割胶也没有副反应产生。

李普旺等^[28]将乙烯利刺激割胶与常规割胶制度相比,发现采用乙烯利刺激割胶的 NR 的物

理性能更好,并提高了 NR 的耐热降解性能。曾宗强等^[29]采用热空气老化法结合热重分析法、差示扫描量热及橡胶加工分析法研究了两种割胶制度对生胶和硫化胶耐老化性能的影响,结果表明:采用半树围、每 4 天割一刀、乙烯利质量分数为 0.025 的割制硫化胶的耐老化性能、热氧稳定性比半树围、每 4 天割一刀、乙烯利质量分数为 0.04 的割制硫化胶好。杨春亮等^[30]研究了橡胶树新、旧割胶制度及不同刺激强度对天然胶乳挥发性脂肪酸和蔗糖含量的影响,结果表明:在一定时间的自然贮存过程中,不同割胶制度天然胶乳的挥发性脂肪酸值变异很大,不同刺激强度天然胶乳明显呈现高强度、高挥发性脂肪酸值的趋势。

4.2 割胶频率

刘实忠等^[31-34]研究了不同割胶频率对橡胶树产胶与生势,包括产量效应、树围增长、死皮率和再生皮恢复等的影响,并对不同胶园橡胶树采用每 5 天割一刀的低频割胶制度的干胶含量进行了分析,发现不同试验点胶园的干胶含量都较高,表现出了高产、高糖、高干胶含量的良好生理效应。而每 2 天割一刀则表现出低产、低糖、低干胶含量等不良生理效应。对老龄树进行每 5 天割一刀的低频割胶,发现老龄树在涂施刺激时,胶树的干胶含量高。采用割胶制度 1/4 树围阴刀和 1/4 树围、每 4 天割一刀、乙烯利质量分数为 0.015 的每株产量比割胶制度半树围、每 2 天割一刀的高,树干和树皮的生长也有较好的表现,可能是比较安全和高效率的割胶制度之一。但随着割胶间隔时间的延长,天然胶乳的黄色体破裂指数逐渐下降,天然胶乳的干胶含量明显增大,总固形物含量也逐渐增大。同时发现,每 5 天割一刀割制的天然胶乳蔗糖含量和镁离子含量最高,而每 2 天割一刀割胶的天然胶乳无机磷含量与每 5 天割一刀的差异不显著。

P. Chantuma 等^[35]以 RRIM600 为研究对象,对低频割胶制度(半树围、每 4 天割一刀、一周按 7 天计算)与高频割胶制度(半树围、每 2 天割一刀、一周按 7 天计算)进行了比较,结果表明,采用低频刺激割胶制度橡胶的累计产量增大了 9%,代谢反应较快,但割面干涸病(TPD)却有所增加。E. E. Omo-Ikerodah 等^[36]对尼日利亚橡胶树的割胶制度进行了研究,结果发现采用低频割

胶制度不仅能提高胶树的产量,还能解决劳动力短缺的问题。麦全法等^[37]对海南老龄胶树采用一项高效、有较好的应用前景的气刺微割技术进行了研究,对文昌试验站3个品种的老龄更新橡胶树进行低频气刺割胶试验,并与常规割胶技术进行了对比。结果表明,采用气刺微割技术均能提高更新橡胶树的胶乳产量,最高可提高61.9%,最低也增产18.8%,而干胶含量则略有降低,但割胶时间可缩短50%,割胶速度可提高1倍,使割胶效率和割胶收益大大提高。

综合上述研究结果不难发现,与传统割胶制度相比较,低浓度、低频刺激橡胶树割胶方式更有利于橡胶树的长期培养,且天然胶乳理化性质表现较好。

5 结论

影响天然胶乳性质的因素极其复杂,不同品系、不同树龄、不同季候、不同割胶条件对天然胶乳的性质具有不同程度的影响,这也正是天然胶乳为何变异性大的原因。为了更有效地利用天然胶乳,提高NR的经济效益和社会效益,在制胶过程中,应综合分析栽培因素对其天然胶乳性质的影响,充分做好原料天然胶乳的调查、分析,努力做好天然胶乳性质的调控工作,尽量使产品质量优异、一致性好。

参考文献:

- [1] 何映平.天然胶乳加工学[M].海口:海南出版社,2007:32-37.
- [2] 谭德冠,姚庆收,张伟算,等.10个橡胶树新品系幼龄适割期间生理参数的分析与比较[J].热带农业科学,2004,24(1):1-6.
- [3] 魏芳,校现周.巴西橡胶树热研7-33-97·PR107·RRIM600生理特性比较[J].安徽农业科学,2008,36(18):7561-7563.
- [4] 黄德宝,秦云霞,唐朝荣.橡胶树三个品系(热研8-79、热研7-33-97和PR107)胶乳生理参数的比较研究[J].热带亚热带植物学报,2010,18(2):170-175.
- [5] 廖小雪,吴翠,廖双泉,等.不同品系天然橡胶胶乳的性能研究[J].广东化工,2011,38(3):45-46.
- [6] 曾宗强,陈美,黄茂芳.不同品系天然橡胶硫化胶耐老化性能的研究[J].材料导报,2009,23(2):478-480.
- [7] 曾宗强,陈美,张北龙,等.橡胶树品种及凝固工艺对天然橡胶性能的影响[J].热带农业科技,2008,31(3):9-12.
- [8] 陈海芳,张华平,陈旭国.天然橡胶分子量、分子量分布及其性能的研究[J].广西热带农业,2008(3):9-12.
- [9] Akatova I N, Nikulin S S, Korystin S I. Effect of the Nature of Coagulant on Coagulation and Properties of Rubbers, Rubber Compounds and Vulcanized Rubbers[J]. Kauchuki Rezi-na, 2003(6):2-4.
- [10] Bonfils F, Doumbia A, Char C, et al. Evolution in the Natural Rubber Native Structure and Plasticity Retention Index from the First Tapping of Clonal Trees[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(3):903-909.
- [11] Martins M A, Moreno R M B, Colleen M McMahan, et al. Thermooxidative Study of Raw Natural Rubber from Brazilian IAC 300 Series Clones[J]. Thermochimica Acta, 2008, 474(1-2): 62-66.
- [12] Galiani P D, Martins M A, Paulo de Souza Goncalves, et al. Seasonal and Clonal Variations in Technological and Thermal Properties of Raw Hevea Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(4):2749-2755.
- [13] 曹建华,陶忠良,蒋菊生,等.不同年龄橡胶树各器官养分含量比较研究[J].热带作物学报,2010,31(8):1317-1323.
- [14] 缪晓乐,蒋菊生,王春燕,等.不同年龄橡胶树胶乳的碳储量比较[J].热带农业科学,2012,32(8):1-3.
- [15] 吴翠,廖小雪,廖双泉,等.不同种植年份橡胶树PR107生胶性能的研究[J].弹性体,2012,22(2):40-42.
- [16] 刘忠亮,洪志荣,和丽岗.国外橡胶树优良新品种引进与适应性试验研究[J].热带作物学报,2011,32(4):575-579.
- [17] 蒋菊生,林位夫,谢贵水,等.刺激割制对PR107中龄橡胶树生胶质量及产胶生理特性的影响[J].热带作物学报,2005,26(3):43-49.
- [18] 高新生,李维国,黄华孙,等.4个胶木兼优品系生长量、初产期产量与排胶生理特性[J].热带农业科学,2007,27(3):1-4.
- [19] 罗海珍.影响天然橡胶物理机械性能的因素[J].热带农业工程,2006(1):29-31.
- [20] Njukeng J N, Muenyi P M, Ngane B K, et al. Ethephon Stimulation and Yield Response of Some Hevea Clones in the Humid Forests of Southwest Cameroon[J]. International Journal of Agronomy, 2011, 2011:1-5.
- [21] Rogério Manoel Biagi Moreno, Mariselma Ferreira, Paulo de Souza Goncalves, et al. Technological Properties of Latex and Natural Rubber of Hevea Brasiliensis Clones[J]. Science Agriculture, 2005, 62(2):122-126.
- [22] Ferreira M, Moreno R M B, Paulo S G, et al. Evaluation of Natural Rubber from Clones of Hevea Brasiliensis[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2002, 75(1):171-177.
- [23] Zhu J H, Zhang Z L. Ethylene Stimulation of Latex Production in Hevea Brasiliensis[J]. Plant Signal Behav, 2009, 4(11):1072-1074.
- [24] 校现周,许闻献.RRIM600刺激割胶制度及生理状况的研究[J].热带作物学报,1991,12(2):1-8.

- [25] 黄兑武,杨春亮,李普旺. 刺激剂浓度对橡胶树胶乳挥发脂肪酸值的影响[J]. 热带农业科技, 2003, 26(4): 3-4.
- [26] Sainoi Thongchai, Sayan Sdoodee. The Impact of Ethylene Gas Application on Young-tapping Rubber Trees[J]. Journal of Agricultural Technology, 2012, 8(4): 1497-1507.
- [27] Lacote R, Gabla O, Obouayeba S, et al. Long-term Effect of Ethylene Stimulation on the Yield of Rubber Trees is Linked to Latex Cell Biochemistry[J]. Field Crops Research, 2010, 115(1): 94-98.
- [28] 李普旺, 陈鹰, 杨春亮, 等. 割胶制度对 NR 硫化胶乳胶膜性能的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 52(1): 33-35.
- [29] 曾宗强, 黄茂芳, 陈美, 等. 两种割胶制度对 NR 硫化胶耐老化性能的影响[J]. 热带农业科技, 2009, 32(2): 6-13.
- [30] 杨春亮, 陈鹰, 钱红莲, 等. 割胶制度与天然胶乳挥发脂肪酸值的关系[J]. 热带作物学报, 2004, 25(3): 5-9.
- [31] 刘实忠, 校现周, 魏小弟, 等. 不同刺激割制对橡胶树 RRIM600 生势的影响[J]. 海南师范学院学报, 2001, 14(2): 20-22.
- [32] 杨文凤, 刘实忠, 罗世巧. 割胶间隔时间对热研 7-33-97 胶乳生理参数的影响[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(13): 6229-6231.
- [33] 刘旭斌. 橡胶树 d/5 新割胶制度示范总结[J]. 中国热带农业, 2006, 4: 32-33.
- [34] 罗世巧, 校现周, 魏小弟, 等. 热研 7-33. 97 幼龄开割树对低频刺激割制的适应性研究初报[J]. 热带作物学报, 2005, 26(4): 28-33.
- [35] Chantuma P, Lacote R, Leconte A, et al. An Innovative Tapping System, the Double Cut Alternative, to Improve the Yield of Hevea Brasiliensis in Thai Rubber Plantations[J]. Field Crops Research, 2011, 121(3): 416-422.
- [36] Omo-Ikerodah E E, Ehika S N, Egharevba O, et al. Exploitation Systems of Hevea Trees Amongst Smallholders in Nigeria[J]. Researcher, 2011, 3(12): 23-29.
- [37] 麦全法, 李晓波, 李文海, 等. 气刺激割技术对不同品系的新橡胶树割胶效果初报[J]. 中国农学通报, 2012, 28(25): 64-67.

收稿日期: 2014-02-07

巴西对华白炭黑征收反倾销税之应对建议

中图分类号: TQ330.38⁺3; F270 文献标志码: D

2012年10月26日, 巴西发展、工业和外贸部发布公告, 应巴西 RhodiaBrasil 有限公司申请, 决定对进口自中国的沉淀法二氧化硅启动反倾销调查, 涉案产品南共市税号: 2811.22.10。倾销调查期为 2011 年 1—12 月, 损害调查期为 2007 年 1 月至 2011 年 12 月。

近日, 巴西对进口自中国的沉淀法二氧化硅(白炭黑)反倾销调查尘埃落定, 巴方决定对进口自中国的沉淀法二氧化硅(涉案产品南共市税号: 2811.22.10)征收反倾销税, 裁定 63.39, 256.09 和 594.41 美元·t⁻¹ 三档税率, 征税期限 5 年, 至 2019 年 4 月 24 日终止, 涉案企业 15 家, 分别为大连瑞创化工有限公司、赢创嘉联白炭黑(南平)有限公司、福建龙岩精博化工科技有限公司、福建正盛无机材料股份有限公司、伊诺华化工有限公司、香港百盛国际发展有限公司、确成硅化学股份有限公司、罗地亚精细化工添加剂(青岛)有限公司、三明市丰润化工有限公司、闻达国际公司、Satisloh 公司(德国光学仪器公司)、无锡恒诚硅业有限公司、厦门世源进出口有限公司、浙江华特集团和株洲兴隆化工实业有限公司, 其中确成硅化学股份有限公司是业内唯一一家获得最低税率的企业。

鉴于中国在反倾销程序中未被视作市场经济

国家, 巴方拟选择美国从印度进口相关产品的价格来计算正常价值。

据分析, 由于此次调查期限为 2011 年 1—12 月, 因此短期内对我国白炭黑企业的出口影响并不大。但如果更多国家效仿巴西对我国白炭黑启动反倾销调查, 则势必会对我国白炭黑行业及生产企业造成一定冲击。

随着中国加入世界贸易组织, 中国对外贸易也进入了一个新的阶段。与此同时, 中国出口商品也不断遭到外国反倾销制裁, 给中国和出口企业造成了很大的危害。为了保护国内产业, 必须对中国出口商品应对反倾销进行思考, 并提出合理的预防和解决措施。

为了更好地应对反倾销, 我国政府部门、行业协会和企业应该紧密合作, 建立反倾销预警机制, 对重点国家、重点产品进行跟踪调查; 设立反倾销应诉基金, 为应诉企业消除顾虑, 主动应对外国对我国的反倾销投诉。

1 发挥政府的主导作用

加强预警工作, 有效预防国外反倾销; 建立国家反倾销数据库和人力资源库, 有效应对反倾销。

2 发挥行业协会的协调作用

推动商会、协会设立反倾销应诉基金并发挥行