

萜类化合物的生态特性及其对植物的化感作用

谷文祥 段舜山 骆世明

(华南农业大学热带亚热带生态研究所, 广州 510642)

摘要 综述了萜类化合物的化感作用及其与植物群落演变的关系, 重点讨论了萜类化合物的生物合成、常见类型与存在的主要植物种类、进入环境的途径、水中的溶解性等等; 同时论述了萜类化合物对植物种子、幼苗的抑制、促进作用及其自毒现象。

关键词 萜类化合物; 化感作用; 生态系统

中图分类号 Q946.8

萜类(Terpenoids)是一类天然的烃类化合物, 其分子式中具有5个碳的基本单位, 多具有不饱和键。一般将具有 $(C_5H_8)_2$ 分子式的物质称为单萜, 具有 $(C_5H_8)_3$ 分子式的物质称为倍半萜等等。故凡由异戊二烯聚合衍生的其分子式符合 $(C_5H_8)_n$ 的化合物通称为萜类化合物。萜类化合物在自然界中分布广泛, 种类繁多。据统计大约在一万种以上, 是天然物质中最的一类化合物(王宪楷, 1986)。

1 萜类化合物的形成

1.1 萜类化合物的多样性

萜类化合物的碳架由异戊二烯聚合而成, 1887年Wallach提出异戊二烯规则, Ruzicka将经验的异戊二烯规则发展成为“生源的异戊二烯规则”, 并假设萜类物质的前体是“活性的异戊二烯”, 该假说直到Lynen实验证实焦磷酸异戊烯酯(IPP)的存在, 才成为生化上的事实。Folkers又证明了IPP的关键性前体为6-羟酸—(3R)甲戊二羟酸(MVA), 故萜类物质常称为甲戊二羟酸系的化合物(王宪楷, 1986)。萜类化合物生物合成路径的多样性导致了结构的多样性和复杂性。基本的五元碳环中间体聚合生成不同碳原子数的化合物, 萜类骨架的更进一步修饰——不同的含氧官能团、共振链和环化等而形成各式各样的化合物, 这种数量和结构的多样性造成了产生毒性、抑制或促进作用机理的多样性。

1.2 影响萜类化合物形成的因素

许多因素影响植物中萜类化合物的生成, 其中遗传生物化学及生态学条件是其主要因素(Croteau et al. 1987); 萜类化合物的累积速度和含量明显的受遗传因素控制。在生态学方面, 含有萜类化合物植物的地理分布大多是在远离海岸的干旱气候地带, 一般该地带冬季温和而夏季炎热干燥, 气候显然是影响萜类化合物形成的重要因素之一。有研究认为, 光照强度的增加会促进萜类化合物的积累, 而N、P、K减少, 将使萜类化合物的含量下降(Langenheim et al. 1994)。

1.3 萜类化合物的溶解性

一般说来, 不溶于水的物质, 植物难以吸收, 因而溶解性往往在研究化感活性时比较受到

重视。常见具化感活性的酚酸类化合物, 在水中的溶解度均较大; 而对于萜类化合物, 过去普遍认为在水中的溶解度很低, 甚至是不溶的 (Budavari, 1989)。然而近年来的研究表明 (Weidenhamer et al, 1993), 萜类在水中的溶解性, 远远在它们能够表现生物活性的浓度之上。通常碳氢萜类的水溶性较低 (35 mg/L), 含氧萜类比碳氢萜类约高 2~3 倍以上, 即酮的水溶性在 155~6 990 mg/L 的范围, 醇在 183~1 360 mg/L (表 1), 而许多单萜在低于 100 mg/L 时就显示生物化感活性, 远在含氧单萜饱和溶解度之下。因此, 存在于植物组织和土壤溶液中的单萜不饱和溶液, 即使被稀释, 同样可产生化感作用。

表 1 一些萜类化合物的水溶性

名 称	水溶性/(mg·L ⁻¹)	名 称	水溶性/(mg·L ⁻¹)
刺柏烯(+)-Sabinene	< 10	桉油精 1, 8-Cineole	332
苧烯 Limonene	13	乙酸里哪醇 Linalyl acetate	< 10
萜品烯 α-Terpine	14	牻牛儿醇乙酸酯 Geranyl acetate	18
对伞花烃 p-Cymene	15	莰烯 Camphene	23
杨梅叶烯 Myrcene	< 10	α-蒎烯 α-Pinene	22
薄荷酮 Menthone	155	β-蒎烯 β-Pinene	32
氢化茴香酮 (s)-(+)-Dilnodyne	461	樟脑 (1s)-(-)-Camphor	550
长叶薄荷酮 (R)-(+)-Pulegone	385	樟脑 (1R)-(+)-Camphor	531
藏茴香酮 (S)-(+)-Carvone	596	桃金娘烯醛 (1R)-(-)-Myrtenal	305
薄荷醇 Menthol	183	表吴茱萸酮	409
氢化香芹烯醇 (S)-(+)-Dihydrocarveol	727	冰片 (2-莰醇) [(1S)-endo]-(-)-Borneol	274
松油醇 4-Terpineol	1 360	桃金娘烯醇 (1R)-(-)-Myrtenol	1 010
香芹烯醇 (-)-Carveol	1 115	乙酰基风轮菜酮 Desacetyl calaminthone	1 005
橙花醇 Nerol	332	风轮菜酮 Calaminthone	972
香叶醇 Geraniol	404		

1.4 常见含萜类化合物的植物

萜类化合物广泛存在于高等植物中, 以挥发油形式存在的较多, 其挥发油中的单萜沸点较低, 易于挥发, 而含氧化合物则具有较强的香气和生物活性, 由此起到保护自己, 吸引昆虫的功效。当这些物质进入环境后, 不仅对其它植物产生化感作用, 而且对于母体植物种群亦发生种种功能 (骆世明等, 1995)。它们主要存在以下植物类群中: 唇形科 (Labiatae)、伞形科 (Umbelliferae)、松科 (Pinaceae)、菊科 (Compositae)、芸香科 (Rutaceae)、樟科 (Lauraceae)、桃金娘科 (Myrtaceae)、木兰科 (Magnoliaceae)、马鞭草科 (Verbenaceae)、败酱科 (Valerianaceae)、马兜铃科 (Aristolochiaceae)、囊荷科 (Zingibetaceae)、禾本科 (Graminales)、柏科 (Cupressaceae)、瑞香科 (Thymelaeales)、胡椒科 (Piperaceae)、杜鹃花科 (Ericaceae)、木犀科 (Oleaceae)、檀香科 (Santalaceae)、莎草科 (Cyperaceae)、毛茛科 (Ranunculaceae)、萝藦科 (Asclepiadaceae)、藜科 (Chenopodiaceae)、天南星科 (Aroideae)、三白草科 (Saururaceae)、蔷薇科 (Rosaceae) 等。

2 萜类化合物的化感作用

在植物群落中, 萜类起着抑制杂草、防御疾病、以芳香吸引传花粉的昆虫, 对其它植物产生

毒害等作用。特别是高挥发性的单萜类,是植物自身有效的防御武器。三萜类则常作为反抗病原真菌的物质载体,或本身就具有对细菌的毒性作用。同时,单萜、倍半萜、倍半萜内酯等往往产生复合生化作用,其中倍半萜内酯的生物活性更是引人注目,如在蟛蜞菊中存在的倍半萜内酯化合物,具有强烈的克生作用(骆世明等,1995),从而使蟛蜞菊能够作为一种侵占性极强的草本植物蔓延,在它的群落中没有杂草出现。当萜类挥发性物质进入环境后,对别的植物有机体总会产生一定影响。如常见的挥发性萜类,柠檬烯(Limonene)、蒎烯(α -Pinene、 β -Pinene)、杨梅叶烯(Myrcene)、 Δ^3 -Carene、樟脑(Camphor)、长叶薄荷酮(Pulegone)、桉油精(Cineole)、香茅醇(Citronellol)、罗勒烯(Ocimene)等,它们除了直接保护母体植物自身不受侵害外,对其它植物有机体既产生抑制作用,又在一定条件下具有促进作用。但需注意的是,这种抑制和促进作用在不同的植物群体中,有不同的选择性,而且发生作用的剂量和等级也是不同的。

2.1 对种子发芽和幼苗生长的抑制作用

从植物中经挥发、淋洗或从植物残体中分解出来的萜类,对植物种子和土壤微生物产生作用,这种作用足以显著地引起生物群落和生态系统发生变化(Bradow et al, 1990)。植物之间的化感作用是通过生物化学复合过程产生的,化学抑制不同于资源竞争,因而要十分清楚的证明作用机理是比较困难的(Asplund, 1968)。长期以来,精油和某些单萜类化合物能强烈抑制种子发芽和幼苗生长已被公认;但一般认为单独某种化合物的抑制作用是较低的,而混合物则有加合作用(Asplund, 1968; Bradow et al, 1990)。同时研究发现,挥发物对种子和幼苗根区的危害作用,比受真菌和害虫的袭击更为明显(Picman et al, 1984),其作用机理有待于更进一步的研究。

2.2 群体调节——自毒作用

Picman 等(1984)研究表明,倍半萜内酯混合物银胶菊碱和 Cromopilin,在相对低的浓度下,对同种植物的幼苗(*Parthenium hysterophorus*)有抑制作用。从而他们得出结论,化感作用牵涉到种群的调节,其毒性持续期与化感物的浓度、环境、温度、湿度和发芽时间等因素有关。骆世明等(1994; 1995)对茶树和蟛蜞菊的研究中,也证实了这一结论,即本身产生的毒性物质能影响群体密度,而且这种抑制发芽的自毒作用对自然选择有利。蟛蜞菊的自毒作用维持了群体的适当密度,促进了匍匐茎向外扩展,占据更多的生境。

2.3 低浓度下的促进作用

植物放出的萜类化合物,低浓度下具有促进生长的作用,在对纯物质的研究中更表现显著,充分体现了自然选择中群落的自然调节作用。当某种植物较少时,某种刺激性的物质能够加速繁殖、蔓延,而发展到一定程度后,随着化感物质浓度增大,抑制作用加强。蟛蜞菊中的化感物质在低浓度时,不仅对自身有促进作用,对某些其它植物也产生促进作用(曾任森等, 1996)。这一点在其它物质上也已被证实(Asplund, 1968; Bradow et al, 1990)。

Fischer 等(1994)总结萜类的主要作用为:(1)在群落中萜类的毒性具有选择作用;(2)萜类的毒性表现为对植物发芽和生长的抑制,且呈季节性变化,一般在夏季毒性较强;(3)萜类混合物对发芽具有高抑制作用;与之相反,其纯物质在低浓度下又表现出促进作用,即低促高抑现象。

2.4 毒性作用机理

萜类化合物对于动物亦表现毒性作用,这是植物在长期的生存进化过程中所选择保留下

来的,以化学物质防御外界侵袭的适应性性状。有研究认为(Gershenzon, 1994; Anaya et al, 1996),萜类化合物的毒性和抑制作用机理主要表现为:(1)抑制ATP的形成,发生亲核烷基化反应,扰乱蜕皮激素的活性;(2)与蛋白质络合或与食草类动物消化系统中的自由甾醇络合,扰乱神经系统;(3)束缚GA活性,抑制植物生长;(4)干扰线粒体发挥正常功能,妨碍代谢作用进行;(5)影响细胞膜的功能,干扰植物对矿物质的吸收;(6)破坏营养吸收过程中的络合作用,使养分无法透过膜系统。

3 影响萜类化感作用的因素

3.1 环境因子对化感的影响

萜类的化感作用,在干旱气候条件下尤为显著,在内陆和沙漠地区生长的植物,体内精油含量较多;而且由于植物凋落物携带、土壤水分蒸发或种子积累等因素,将使更多的萜类化合物被吸附在土壤颗粒中,不易分解,在雨季到来时被溶解出来,对种子萌发和幼苗生长产生抑制作用。尤其对干旱环境中生长的一年生植物,受萜类影响极大。Muller等(1966; 1969)的试验表明:在受萜类影响的小区里,一年生杂草消失;化感和放牧的共同作用,使得原本优良的草地退化为灌木丛。

3.2 植物密度与化感作用的关系

受体植物的密度与化感作用强度有密切关系,在一定量萜类化合物的环境中,如果植物密度低,每株植物吸收的化感物质总量则大;反之,每株植物吸收的化感物质总量则少。因此,植物密度过低时,化感作用的影响会增大,化感物质的有效性增大,选择性相应降低(Weidenhamer et al, 1989)。

3.3 生物因子与萜类化感作用

不同品种的植物,对萜类敏感性差异很大。植物物种类型、群落结构、种群密度等,均与萜类化感作用的发生及作用强度有关。萜类化合物还对哺乳动物、昆虫、土壤微生物及其生态系统的营养循环等存在影响与作用,如吸引昆虫传粉、趋避动物、抑制某些细菌生长,同时为某些细菌提供能量等。

总之,萜类经挥发、淋溶、植物残体分解或机体表面渗出等方式进入环境,从而影响植物群落甚至生态系统的演变。它们产生于自然界,又以不同方式影响着自然界。在植物群落和生态系统中,植物体中的萜类物质一方面发挥着保护自己,为自己创造适宜生存环境的作用;另一方面又对环境产生不同的影响。研究萜类化合物化感作用过程和机理,不仅具有生物学的理论意义,而且对于应用生物技术指导农业生产具有重要的实践价值。

参 考 文 献

王宪楷. 1986. 天然药物化学. 北京: 人民卫生出版社, 391~460

骆世明, 曹潘荣, 林象联. 1994. 茶园生化他感作用的研究. 华南农业大学学报, 15(2): 129~133

骆世明, 曾任森, 曹潘荣. 1995. 华南农区典型植物的他感作用研究. 生态科学, (2): 114~128

曾任森, 林象联, 骆世明. 1996. 蟛蜞菊的生化他感作用及其生化他感作用物的分离鉴定. 生态学报, 16(1): 20~27

Anaya A L, Torres-Barragan A, Hernandez-Bautista B E, et al. 1996. Phytotoxicity of cecalol and some derivatives obtained from the roots of *Psacallium decompositum* (A. Gray) H. Rob. & Brettell (Asteraceae)

- Malarique or Maturin. *J Chem Ecol* 22: 393~403
- Asplund R O. 1968. Monoterpenes: Relationship between structure and inhibition of germination. *Phytochemistry*, 7: 1995~1997
- Bradov J M, Connick W J. 1990. Volatile seed germination inhibitors from plant residues. *J Chem Ecol*, 16: 645~666
- Budavari S. Merck Index. 11th ed. 1989. New Jersey: Merck & Co Rahway, 12~38
- Croteau R. 1987. Biosynthesis and catabolism of monoterpenoids. *Chem Rev*, 87: 929~954
- Fischer N H, Williamson G B, Weidenhamer J D, et al. 1994. In search of allelopathy in the Florida scrub. The role of terpenoids. *J Chem Ecol*, 20: 135~138
- Gershenzon J. 1994. Metabolic costs of terpenoid accumulation in higher plants. *J Chem Ecol*, 20: 1281~1328
- Langenheim J H. 1994. Higher plant terpenoids: A phyto-centric review of their ecological role. *J Chem Ecol*, 20: 1223~1280
- Muller C H. 1966. The role of chemical inhibition (allelopathy) in vegetational composition. *Bull Torrey Bot Club*, 93: 130~137, 332~351
- Muller C H. 1969. Phytotoxins as plant habitat variables. *Recent Adv Phytochem*, 3: 105~121
- Picman J P, Picman A K. 1984. Autotoxicity in parthenium hysterophorus and its possible role in control of germination. *Biochem Syst Ecol*, 12: 287~292
- Weidenhamer J D, Hartnett D C, Romeo J T. 1989. Density-dependent phytotoxicity: Distinguishing resource competition and allelopathic interference in plants. *J Appl Ecol*, 26: 613~624
- Weidenhamer J D, Macias F A, Fischer N H, et al. 1993. Just how insoluble are monoterpenes? *J Chem Ecol*, 19: 1799~1807

ECOLOGICAL CHARACTERISTIC OF TERPENOIDS AND THEIR ALLELOPATHIC EFFECTS TO PLANTS

Gu Wenxiang Duan Shunshan Luo Shiming

(Institute of Tropical and Subtropical Ecology, South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642)

Abstract

Terpenoids which widely exists in the higher plants is one of the metabolite of plants, and it plays a important role in the ecological systems. The relationship between the allelopathic effects and the community succession was reviewed. In this paper some subjects such as the bio-synthesis of terpenoids, main plant species containing terpenoids, major compounds of terpenoids, ways of the terpenoids entering into environment and their water solubility were discussed. It was also expounded that the terpenoids can cause inhibition, promotion and autotoxic action on seed germination and seedling growth. The factors affecting these effects were also discussed.

Key words terpenoids; allelopathy; ecosystem

[责任编辑 张 砾]