

橡胶树割线外施乙烯利的痕量检测及其吸收和分布规律研究

杨文凤, 范睿深, 高宏华, 魏芳, 万炯, 仇键*

中国热带农业科学院橡胶研究所/农业农村部橡胶树生物学与遗传资源利用重点实验室/海南省热带作物栽培生理学重点实验室/省部共建国家重点实验室培育基地, 海南海口 571101

摘要: 乙烯利作为橡胶生产中广泛应用的增产剂, 在促进橡胶树高效采胶中发挥了重要作用。然而, 乙烯利刺激增产具有明显的剂量效应, 过度施用会造成橡胶树死皮等副作用。本研究以热研 73397 橡胶树为试验材料, 建立了基于超高效液相色谱串联质谱技术 (UPLC-MS/MS) 的树皮中乙烯利痕量检测方法, 并系统研究了外施乙烯利后不同时间和树干不同部位树皮的乙烯利含量分布规律。样品前处理采用甲醇: 1%甲酸 (9: 1, V/V) 溶液匀浆浸提, 过滤后直接进行定量分析。样品经 Waters CORTECS HILIC C18 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.6 μ m) 分离, 以 0.01% 氨水溶液、乙腈: 水 (80: 20, V/V) 为流动相, 流速为 1.0 mL/min, 在电喷雾离子源、负离子扫描和多反应监测模式 (MRM) 下进行检测, 外标法定量, 定量离子为 107。结果表明: 乙烯利在 0.02~1.00 μ g/mL 浓度范围内线性关系良好 ($R^2=0.9997$), 在 0.1~1.0 μ g/kg 添加水平下, 回收率为 85.3%~101.2%, 相对标准偏差为 1.14%~7.28%, 检出限为 0.1 μ g/kg。应用该方法研究了橡胶树涂施不同浓度乙烯利 (0.5%、2.0%、4.0%) 0~96 h 后割线及其上下 5、10 cm 树皮中乙烯利的分布特征。结果显示: 外施的乙烯利在橡胶树中分布不均匀, 施药部位的含量显著高于其他部位, 且近施药部位含量高于远施药部位, 施药部位下方的含量高于上方。施药部位的乙烯利含量与外施乙烯利浓度呈显著正相关, 且随着施药时间的延长呈先增后降的趋势, 3 种浓度均在施药后 12~24 h 达到峰值, 随后逐渐下降, 96 h 仍能检测到较高浓度的乙烯利。与气相色谱法间接测定乙烯释放速率相比, 本研究建立的检测方法具有简便快速、重现性好、灵敏度高等优势, 为橡胶树中乙烯利的定量分析提供了可靠的技术支撑。研究初步揭示了橡胶树割线外施乙烯利后的吸收、分布及运输规律, 发现其扩散运输不明显, 主要集中在施药部位, 可为深入解析乙烯利刺激增产的剂量效应及指导其安全高效施用提供理论依据。

关键词: 橡胶树; 乙烯利; 超高效液相色谱串联质谱; 分布规律

中图分类号: S794.1 文献标志码: A

Trace Detection and Distribution Dynamics of Externally Applied Ethrel in Rubber Tree Tapping Cuts

YANG Wenfeng, FAN Ruishen, GAO Honghua, WEI Fang, WAN Jiong, QIU Jian*

Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences / Key Laboratory of Biology and Genetic Resources of Rubber Tree, Ministry of Agriculture and Rural Affairs / Hainan Key Laboratory for Cultivation & Physiology of Tropical Crops / State Key Laboratory Incubation Base for Cultivation and Physiology of Tropical Crops, Haikou, Hainan 571101, China

Abstract: Ethrel is widely used as a stimulant in rubber tree plantations, which plays an important role in increasing latex yield effectively and reducing labor requirements for tapping. However, the stimulatory effect of ethrel exhibits a pronounced dose-response relationship, excessive application may lead to adverse effects, such as tapping panel dryness (TPD). In this study, rubber tree clone Reyan 73397 was used as the experimental material, and an ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method for the trace determination of ethrel in

收稿日期 2025-03-08; 接受日期 2025-04-11

基金项目 海南省自然科学基金项目 (No. 320MS111); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (No. 1630022022016); 现代农业产业技术体系建设专项 (No. CARS-33-ZP4)。

作者简介 杨文凤 (1983—), 女, 硕士, 副研究员, 研究方向: 橡胶树采胶技术研究及推广应用。*通信作者 (Corresponding author): 仇键 (QIU Jian), E-mail: qiu Jian_online@sina.com。

the bark was developed. The distribution of ethrel at various time points and different parts of the bark following its application was investigated. The samples were extracted using a methanol : 1% formic acid aqueous solution (9 : 1, V/V), and directly analyzed after filtration. The samples were separated by waters CORTECS HILIC C18 column (100 mm × 2.1 mm, 1.6 μm) with mobile phase A (0.01% ammonia solution) and mobile phase B (acetonitrile : water 80 : 20, V/V) at a flow rate of 1.0 mL/min. The detection was performed under electrospray ion source, negative ion scanning and multiple reaction monitoring (MRM) mode. Quantitative analysis was conducted using external standard calibration curves, quantitative ion was 107. The results showed a good linear relationship for ethrel within the range of 0.02 μg/mL to 1.00 μg/mL, with coefficient of determination (R^2) of 0.9997. Recoveries ranged from 85.3% to 101.2% at spiked levels 0.1 μg/kg to 1.0 μg/kg, with relative standard deviations of 1.14%–7.28%, and limits of quantification (LOQ) of 0.1 μg/kg. This method was applied to study the distribution characteristics of ethrel in stimulated bark rings, both above and below the ethrel-treated 5 cm and 10 cm areas, after applying different concentrations of ethrel (0.5%, 2.0%, 4.0%) over 0–96 h. The results revealed that ethrel was unevenly distributed in the rubber tree, the concentration at the stimulated area was significantly higher than that in other areas, areas closer to the stimulated bark were higher than that in distant areas, and the areas below the stimulated bark were higher than that above it. The concentration of ethrel at the stimulated area showed a significant positive correlation with the stimulated ethrel concentration. Additionally, the concentration displayed an initial increase followed by a gradual decline over time. For the three concentrations, peak levels were observed between 12 h and 24 h post-stimulation, after which a gradual decrease occurred, with relatively high concentrations still detectable at 96 h. Compared to the indirect measurement of ethylene release rates by gas chromatography, this method has many significant advantages, including simplicity, rapidity, excellent reproducibility, and high sensitivity, thereby providing reliable technical support for the quantitative analysis of ethrel in rubber trees. The study preliminarily revealed the absorption, distribution and transport patterns of externally stimulated ethrel on rubber tree tapping cuts. It was found that the diffusion and transport of ethrel were limited, with the compound primarily concentrated at the stimulation site. The findings would provide a theoretical basis for further elucidating the dose-dependent effects of ethrel on yield stimulation and guiding its safe and efficient application.

Keywords: rubber tree; ethrel; UPLC-MS/MS; distribution patterns

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2025.08.009

巴西橡胶树 (*Hevea brasiliensis*) 为大戟科橡胶树属的落叶乔木，是全球商用天然橡胶最主要的来源^[1]。割胶是天然橡胶生产中的关键技术环节，也是目前从橡胶树乳管组织中获取胶乳产品的唯一直接手段^[2]。乙烯利 (ethrel 或 ethephon, ETH, 乙烯释放剂) 作为各植胶国生产上广泛应用的橡胶树产量刺激剂，在提高胶乳产量、提升割胶劳动效率以及减少割胶用工需求方面发挥了重要作用^[3-5]。然而，乙烯利刺激橡胶树的增产效果具有显著的剂量效应^[6-8]，在适当的乙烯利刺激浓度范围内与干胶产量呈正相关^[9-10]，但过度施用会导致胶乳长流、干含急剧下降甚至引发橡胶树死皮等副作用^[11-13]。随着胶工短缺现象日益加剧，割胶技术低频化的推进以及乙烯利施用浓度的增加，这些负面效应更加凸显^[2]。本课题组通过初步研究发现，外施乙烯利后剂量效应的产生可能与乙烯利在橡胶树体内的时空分布有关 (未发表资料)。因此，研究乙烯利在橡胶树体内的吸收、分布及运输规律，对解析其剂量效应产生机制，指导乙烯利的合理施用以及实现橡胶树的安

全高效生产具有重要意义。

建立乙烯利痕量检测方法是研究乙烯利在植株体内吸收、分布及运输规律的基础。然而，乙烯利作为一种强极性小分子化合物，具有易溶于水、挥发性低、无生色和荧光基团、对紫外光敏感且易分解的特性，直接进入常规仪器时响应值较低，因此需要超高灵敏度的检测方法^[14-16]。目前，常用的乙烯利检测方法主要有离子色谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱法以及液相色谱-质谱法^[17-18]。其中，离子色谱法操作简单，但抗干扰能力差且灵敏度较低^[19]；气相色谱法易产生假阳性结果^[20]；气相色谱-质谱法需要通过衍生化处理，样品前处理步骤繁琐，定量准确性受衍生化产物稳定性及乙烯释放量的限制^[21]。相比之下，超高效液相色谱-质谱联用法 (UPLC-MS/MS) 结合了高效液相色谱和质谱技术的优势，具有样品前处理简便快捷、特异性强、灵敏度高以及定性能力好等优势，已成为乙烯利定量分析的首选方法^[22-23]，并在棉花、坚果、中药材、水果以及蔬菜等领域得到广泛应用^[24-28]。在橡胶树中，尚

无采用 UPLC-MS/MS 法直接测定橡胶树中乙烯利含量的研究报道,目前仅见杨少琼^[29]、许闻献等^[30]、曹建华等^[31]、邓军等^[32-33]采用气相色谱法间接测定橡胶树离体树皮及割胶后胶乳中乙烯的释放速率来推测乙烯利含量。该方法基于乙烯利在 pH>4 条件下分解释放乙烯的特性^[34],样品前处理复杂,且假设橡胶树产生的乙烯完全来源于外施乙烯利,忽略了割胶伤害和施用外源乙烯利诱导产生的内源乙烯,可能导致假阳性结果。此外,关于外施乙烯利在植株体内的运转分配,早期研究曾采用 ^{14}C 同位素示踪技术在小麦^[35]、茶树^[36]、棉花^[37]及瓠瓜^[38]等植物中进行探索,发现不同植物对乙烯利的吸收分布存在显著差异,且同一植株中各器官的积累量也不均匀。关于乙烯利在橡胶树中的吸收分布研究,已有 AUDLEY 等^[39]采用 ^{14}C 同位素示踪技术,PARANJOTHY 等^[40]、杨少琼^[29]、许闻献等^[30]通过间接测定乙烯释放速率推测其吸收分布的报道。但上述方法由于放射性风险、高成本和操作复杂性限制了其在乙烯利吸收分布研究中的广泛应用。

本研究建立了基于直接提取法结合 UPLC-MS/MS 技术的橡胶树乙烯利痕量检测方法,并利用该方法测定了割线外施不同浓度乙烯利后的残留量及其吸收分布状况,进一步明确了乙烯利刺激的高效作用部位和高效刺激时间。研究结果可为生产中指导乙烯利的高效安全施用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 大田试验材料 选取中国热带农业科学院试验场十二队(19°31'10"N, 109°29'41"E)开割 3 a 未涂乙烯利刺激的橡胶树热研 73397 为试验材料,试验以单株为处理对象,每个处理重复 3 次。

1.1.2 仪器与试剂 超高效液相色谱系统(美国 Waters 公司),AB SCIEX API4000-质谱系统(美国 AB SCIEX 公司),研磨机、高速匀浆机(德国 IKA 公司)。

乙烯利标准品(纯度 96%,AccuStandard 公司); C_{18} 色谱柱(Waters CORTECS, Waters 公司);甲醇、乙腈(色谱纯, Fisher 试剂公司);甲酸、氨水(色谱纯,上海凌峰化学试剂有限公司);有机相针式过滤器(13 mm×0.22 μm , 上海安谱实验科技有限公司);40%乙烯利水剂(绍兴东湖高科股份有限公司);实验用水均为超纯水。

1.2 方法

1.2.1 采样 于 2023 年 5 月开割前用割胶刀割除供试橡胶树割线上回枯部分树皮,待新割线干后,分别于采样前 0(割胶前刺激,刺激后马上割胶)、6、12、24、48、96 h 在割线处每株次涂施 2 g 不同浓度乙烯利水剂(0.5%、2.0%、4.0%),选取树干不同部位(施药区上方 10 cm、施药区上方 5 cm、施药区下方 5 cm、施药区下方 10 cm)为纵直分布的采样点。由同一胶工在每株胶树的 5 个纵直分布采样点分别用胶刀切割下树皮,同时选取同林段相邻的无乙烯利处理的 3 株胶树割线处的树皮为空白样,切下的树皮装袋密封后放入冰盒中立即带回实验室置于-80℃冰箱保存,备用。

1.2.2 提取液配制 配制 1 L 甲醇:1%甲酸(9:1, V/V)溶液作为提取液,即:900 mL 甲醇,99 mL 水及 1 mL 甲酸。

1.2.3 标准溶液配制 精确称取乙烯利标准品 10 mg,用甲醇溶解并定容至 100 mL 容量瓶中,配制成 100 $\mu\text{g/mL}$ 乙烯利标准储备液,置于冰箱中冷藏保存。用甲醇逐级稀释标准储备液至浓度分别为 0.20、1.00、2.50、5.00、10.00 $\mu\text{g/mL}$ 乙烯利标准溶液。准确吸取各浓度的乙烯利标准溶液 1 mL 于 10 mL 的容量瓶中,用提取液定容至刻度,摇匀,配制成质量浓度分别为 0.02、0.10、0.25、0.50、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 的乙烯利系列标准曲线溶液。

1.2.4 样品前处理 精确称取树皮样品 5.0 g 置于研磨机在液氮中研磨 30 s 至粉末状,加入提取液 10 mL,高速匀浆 1 min 后转移至 15 mL 离心管,于 4℃浸提过夜,用注射器吸取 2 mL 上清液经 0.22 μm 过滤器后置于样品瓶中待分析测定。

1.2.5 色谱和质谱检测条件 液相色谱条件:Waters CORTECS HILIC C_{18} 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.6 μm),柱温为 40℃,进样体积为 10.0 μL ,流速为 0.2 mL/min,流动相 A 为 0.01% 氨水溶液,流动相 B 为乙腈:水(80:20, V/V),采用梯度洗脱。洗脱程序:0~2.0 min, 90% A; 2.0~4.5 min, 90% A~20% A; 4.5~5.0 min, 20% A~90% A。

质谱条件:电喷雾负离子(ESI^-)扫描,多反应监测(MRM)模式,喷雾电压(IS)为-4500 V,离子源温度(TEM)为 600℃。采用外标法,以乙烯利保留时间定性,以峰面积定量。采用负离子全扫描模式进行扫描,确定其母离子,并对其已确定的母离子进行二级质谱 Product Ion 扫描,

得到子离子。根据响应强度高、基线噪声低、抗干扰能力强的原则，最终选择 1 个母离子和 2 个子离子。并在 MRM 模式下对所分析物离子对的碰撞能量、去簇电压等质谱参数进行优化，相关质谱参数见表 1。

表 1 乙烯利测定的主要质谱参数
Tab. 1 UPLC-MS/MS parameters of ethrel

分析物 Analyte	母离子 Precursor ion (<i>m/z</i>)	子离子 Product ion (<i>m/z</i>)	碰撞能量 Collision energy/eV	去簇电压 Declustering potential/V
乙烯利	143	107*	-10.0	-50
		79	-22.0	-52

注：*为定量离子。
Note: * indicates quantitaive ion.

1.3 数据处理

采用 Excel 2019 软件处理试验数据，采用 SPSS 18.0 软件进行数据分析，采用 Origin 2021 软件作图。

2 结果与分析

2.1 橡胶树树皮中乙烯利痕量检测

乙烯利是一种强极性的二元酸，在极性溶剂中具有较高的溶解度，因此常采用水、甲醇或酸化甲醇等作为乙烯利的提取溶剂^[16]。本研究选用甲醇：1%甲酸(9：1, V/V)混合溶剂作为提取液，样品加入提取液研磨后高速匀浆、浸提过夜，过滤后直接采用超高效液相色谱-串联三重四级杆质谱仪进行乙烯利检测，定量离子 *m/z* 为 106.7（图 1）。其提取离子流色谱图如图 2 所示，乙烯利的分离效果良好，峰形尖锐且对称，乙烯利的保留时间为 0.95 min。

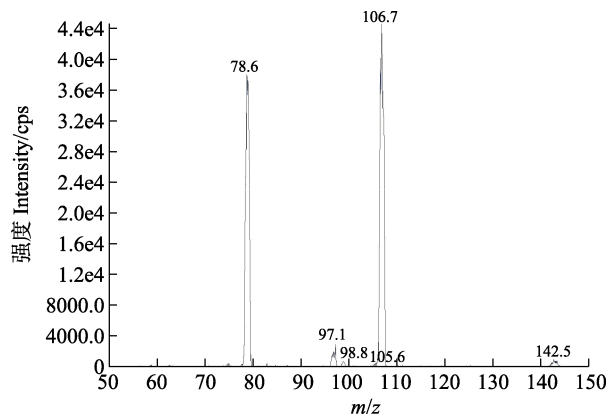


图 1 乙烯利的子离子全扫描质谱图
Fig. 1 Full scan product ion spectrums of ethrel

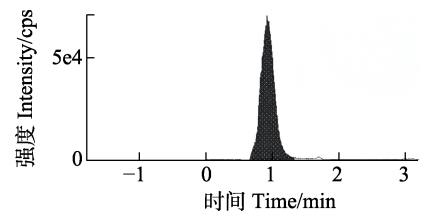


图 2 乙烯利的总离子流图
Fig. 2 Total ion chromatogram of ethrel

2.2 检测方法的线性范围

将配制的乙烯利标准工作液按照上述色谱-质谱条件，浓度从低到高分别进样测定。以乙烯利浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标，定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，得到其标准工作曲线方程： $y=5.033\times10^6x-1.132\times10^4$ ，乙烯利在 0.02~1.00 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内呈良好的线性关系，相关系数（ R^2 ）为 0.9997。在上述条件下，按照信噪比（ S/N ） ≥ 3 计算出方法的检出限（LOD）为 0.1 $\mu\text{g/kg}$ ， $S/N\geq 10$ 计算出定量限为（LOQ）为 0.3 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.3 检测方法精密度和回收试验

在无乙烯利刺激的空白树皮样品中，进行乙烯利标准溶液的加标回收试验。加标水平分别为 0.1、0.5、1.0 $\mu\text{g/kg}$ ，采用相应处理方法对样品进行处理，每个添加水平重复测定 6 次，乙烯利在橡胶树树皮中的加标回收率及相对标准偏差见表 2。由表 2 可知，乙烯利在橡胶树树皮样品中的平均回收率为 85.3%~101.2%，相对标准偏差为 1.14%~7.28%。上述数据表明，所建立的检测方法精密度和准确度较好，可以满足后续定量检测分析的要求。

表 2 回收率试验结果
Tab. 2 Results of tests for recovery

加标水平 Spiked level/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率 Recovery/%	相对标准偏差 Relative standard deviation/%
0.10	94.2	1.87
0.50	101.2	1.14
1.00	85.3	7.28

2.4 外施乙烯利在橡胶树树皮中的分布

2.4.1 橡胶树不同部位树皮中的乙烯利分布 利用上述乙烯利痕量检测方法，分析不同乙烯利浓度（0.5%、1.0%、4.0%）刺激后，橡胶树不同部位树皮中乙烯利含量的变化（图 3）。乙烯利不同浓度或不同处理时间，施药区域树皮的乙烯利

含量均明显高于其他部位;距离施药区域 5 cm 处的树皮乙烯利含量均高于 10 cm 处的树皮;此外,无论距离施药区域 5 cm 还是 10 cm,施药区域下方树皮的乙烯利含量均高于上方。结果表明,外施乙烯利在橡胶树皮中的分布呈现不均匀性,主要残留集中在施药区域的割线处,其余部分通过扩散或蒸腾作用在施药区域上、下 10 cm 范围内分布,且距离施药区域越近乙烯利含量越高,施药区域下方的含量高于上方。

2.4.2 不同刺激时间下橡胶树树皮中乙烯利含量变化 不同刺激时间下树皮中乙烯利含量的变化因乙烯利浓度和采样部位的不同而有所差异(图 3)。施药区域上方树皮中乙烯利含量均较低,除 0.5% 乙烯利处理,施药区域上方 5 cm 树皮中的乙

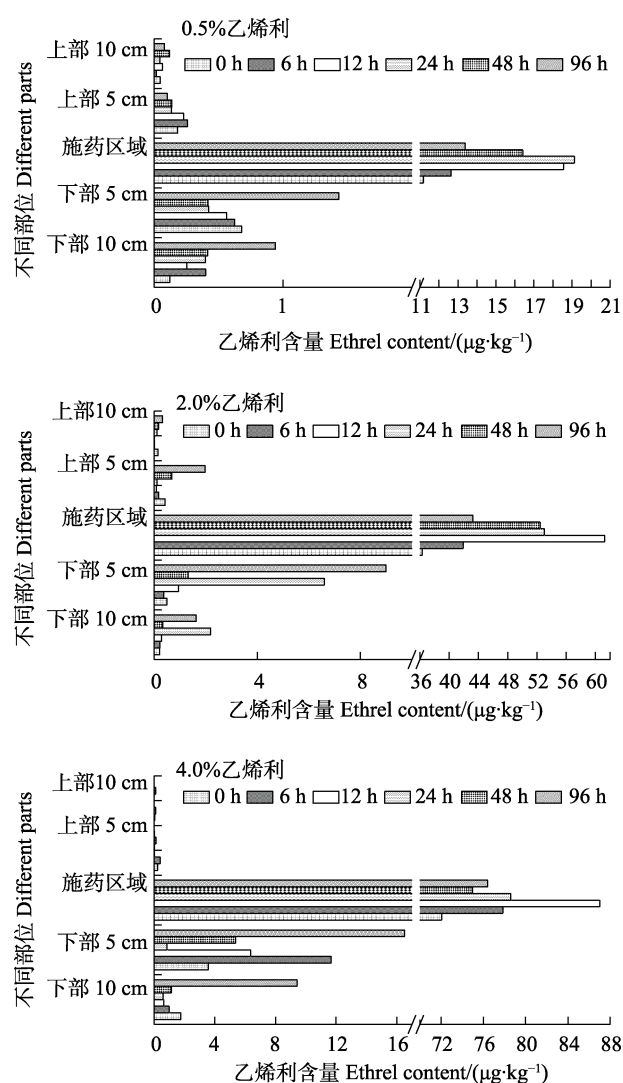
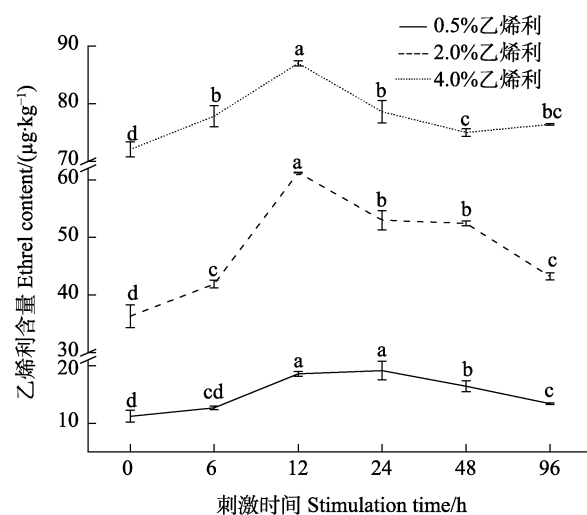


图 3 不同浓度乙烯利不同刺激时间下橡胶树树皮中乙烯利含量的变化

Fig. 3 Changes of ethrel content in rubber tree bark under different concentrations and stimulation time of ethrel

烯利含量随刺激时间的延长呈先升后降趋势外,其他浓度处理的变化趋势不明显。在乙烯利富集的施药区域,乙烯利含量随刺激时间的延长整体呈先升后降的倒“V”型趋势。而在施药区域下部的树皮中,0.5% 乙烯利处理的施药区域下部 5 cm 树皮和 4.0% 乙烯利处理的下部 10 cm 树皮中的乙烯利含量呈先降后升的“V”型趋势;而在其他条件下乙烯利含量则呈先升后降再升的“N”型趋势;且施药后 96 h 施药区域下方 5 cm 和 10 cm 树皮中乙烯利含量均高于初始值(0 h)。表明乙烯利在橡胶树皮中的动态分布具有明显的浓度依赖性和空间特异性。

2.4.3 不同刺激浓度下橡胶树树皮中乙烯利含量 橡胶树不同部位树皮中的乙烯利含量随外施乙烯利浓度增加而增加的趋势,其中施药区域乙烯利含量的动态变化对刺激浓度和刺激时间的响应尤为显著(图 4)。刺激后 0 h,由于乙烯利在树皮表面停留时间较短,树皮吸收和扩散尚不充分,检测到的乙烯利含量较低,从 6 h 开始随刺激时间的延长乙烯利含量逐渐升高。在 0.5% 乙烯利刺激下,树皮中的乙烯利含量在施药后 24 h 达到峰值;而 2.0% 和 4.0% 乙烯利处理的峰值则提前至施药后 12 h;此外,3 种浓度处理后 96 h 的乙烯利含量均高于初始值(0 h),而 4.0% 乙烯利处理后 96 h 的乙烯利含量高于处理后 48 h。



不同小写字母表示不同时间差异显著 ($P < 0.05$)。

Different lowercase letters indicate significant difference at different time ($P < 0.05$).

图 4 施药区域树皮乙烯利含量的变化

Fig. 4 Changes of ethrel content at stimulation area in rubber tree bark

相关性分析表明，乙烯利处理后 0~96 h 树皮中的乙烯利含量与外施乙烯利浓度均呈极显著正相关 ($P<0.01$)，线性回归方程见表 3。然而，刺激时间与乙烯利含量的相关性未达显著水平。结果表明，施药部位树皮中的乙烯利含量随刺激时间的延长呈现明显的峰值，乙烯利浓度越高，峰值出现的越早，而且乙烯利在树皮中具有一定的持久性。

表 3 橡胶树施药区域乙烯利含量与施药浓度线性方程参数

Tab. 3 Linear equation parameters of ethrel content and stimulant concentration at stimulation area

时间 Time/h	线性方程 Regression equation	相关系数 R^2
0	$y=17.414x+2.130$	0.984
6	$y=18.593x+3.858$	0.989
12	$y=19.198x+14.017$	0.950
24	$y=16.770x+13.906$	0.969
48	$y=16.441x+12.325$	0.954
96	$y=17.931x+5.497$	0.997

3 讨论

3.1 橡胶树中乙烯利的痕量检测

乙烯利的痕量分析检测中，检测方法的选择和样品前处理是 2 个关键环节，其中样品前处理的效率直接影响分析方法的可靠性、准确性和分析通量^[41]。本研究根据乙烯利的强极性特性，选用极性溶剂甲醇：1%甲酸（9：1, V/V）作为提取溶剂，通过匀浆浸提过夜后直接提取，乙烯利的回收率达 85.3%~101.2%。该方法样品前处理操作简便，对待测组分提取较为完全，单个样品的检测时间缩短至 5 min，显著提高了检测效率。与邓军等^[33]报道的 1.12 μL/L 的检出限相比，本研究中的检出限为 0.1 μg/kg，不仅提高了检测的准确性，还避免了气相色谱法易出现的假阳性问题。此外，本研究中的检测方法具有较高的精密度和准确度，能够更好地满足橡胶树中乙烯利含量的定量分析需求。

3.2 外源乙烯利在橡胶树皮中的运转及分布

早期 ¹⁴C 乙烯利示踪研究表明，乙烯利在植株体内的运转可分为三部分：一部分长时间保留在处理部位；一部分快速进入植株体内，逐步分解释放乙烯发挥其生理功能或通过扩散转移至其他部位；另一部分则直接从处理部位通过输导组

织运输至其他器官再分解释放或代谢为其他物质^[34]。杨少琼^[29]发现橡胶树涂施乙烯利后，其扩散范围可达施药区上下 2 m。许闻献等^[30]则认为乙烯利在橡胶树体内主要通过扩散转移，扩散分布范围为 90 cm，扩散分布的不均匀性造成了刺激产量效应的动态范围。本研究发现，在橡胶树割线处涂施不同浓度的乙烯利后其大部分残留在施药部位，其余部分进入橡胶树体后在施药部位上、下 10 cm 范围内均有分布，且距离施药部位越近，乙烯利含量越高。

关于乙烯利在橡胶树体内的运转方向一直以来存在争议。PARANJOTHY 等^[40]认为乙烯利的向下运动不明显；而 AUDLEY 等^[39]、杨少琼^[29]发现乙烯利向上扩散的速度快于向下扩散，认为乙烯利主要是通过蒸腾液流向上运输；许闻献等^[30]发现外源乙烯利在上、下方向的扩散范围与扩散速度基本相同，而且施药后树干不同部位的乙烯利分布与产量分布一致；SETHURAL 等发现乙烯利的药效范围主要集中在施药部位的下方^[30]，与本研究结果相对一致，即施药部位下方的乙烯利含量高于上方。这种差异可能与所选取的试验材料、检测方法的精确度及灵敏度有关。本研究和 PARANJOTHY 等^[40]采用的是离体树皮作为样品，而杨少琼^[29]采用的是割胶后的胶乳样品，AUDLEY 等^[39]则采用橡胶树幼苗树皮。此外，乙烯利在橡胶树体内的运转分布及原位分解释放受温度、橡胶树物候、pH 等多因素影响，样品采集时段、采样方法等的差异也可能导致结果不一致。

本研究还发现橡胶树对外源乙烯利的吸收呈明显的时间差异，乙烯利含量随刺激时间的延长呈先增后降的趋势，乙烯利吸收高峰期出现在刺激后 12~24 h。这表明橡胶树对外源乙烯利的生理响应具有一定滞后性^[42]，与魏芳等^[43]、仇键等^[44]研究认为橡胶树响应外源乙烯利产生排胶相关生理反应的高峰期在刺激后 24~96 h 的结果相吻合。此外，乙烯利含量与乙烯利施用浓度之间呈显著线性正相关。

本研究发现外施乙烯利在橡胶树树皮中的分布具有广泛性、局域性和不均匀性等特点，通过系统分析施药区域乙烯利的时空动态变化规律，为指导橡胶生产中乙烯利的高效安全施用提供理论依据。然而，由于乙烯利在植物体内的不稳定性，未来研究还需进一步开发高效、无损的原位实时检测技术，以建立乙烯利释放动态的同步监

测体系,这将有助于深入解析乙烯利刺激橡胶树增产的分子机制和开发橡胶树精准高效的乙烯利施用技术。

参考文献

- [1] 曾霞, 高新生, 黄天带, 程汉, 黄华孙. 橡胶树抗逆高产品种选育与应用[J]. 中国科学: 生命科学, 2024, 54(10): 1752-1765.
ZENG X, GAO X S, HUANG T D, CHENG H, HUANG H S. Breeding of stress-tolerant and high-yield rubber tree clones[J]. Scientia Sinica (Vitae), 2024, 54(10): 1752-1765. (in Chinese)
- [2] 仇键, 杨文凤, 魏芳, 高宏华, 范睿深, 校现周, 罗世巧. 国内天然橡胶采收生产形势分析与建议[J]. 中国热带农业, 2021(5): 7-12.
QIU J, YANG W F, WEI F, GAO H H, FAN R S, XIAO X Z, LUO S Q. Analysis and suggestions of natural rubber harvesting situation in China[J]. China Tropical Agriculture, 2021(5): 7-12. (in Chinese)
- [3] 杨文凤, 黄学全, 校现周. 从割胶技术方面解决胶工短缺的探讨[J]. 中国热带农业, 2015(5): 7-10.
YANG W F, HUANG X Q, XIAO X Z. Discussion on the solution of the shortage of rubber tappers from the tapping technology[J]. China Tropical Agriculture, 2015(5): 7-10. (in Chinese)
- [4] SAINOI T, SDOODEE S, LACOTE R, GOHET E. Low frequency tapping systems applied to young-tapped trees of *Hevea brasiliensis* (Willd. ex A. Juss.) Müll. Arg. in southern Thailand[J]. Agriculture and Natural Resources, 2017, 51(4): 268-272.
- [5] NAKANO Y, MITSUDA N, IDE K, MORI T, MIRA F R, ROSMALAWATI S, WATANABE N, SUZUKI K. Transcriptome analysis of Pará rubber tree (*H. brasiliensis*) seedlings under ethylene stimulation[J]. BMC Plant Biology, 2021, 21: 420.
- [6] 胡卓勇, 李发昌. 不同剂量 2% 乙烯利涂抹剂调节橡胶树增产效应试验[J]. 热带农业科技, 2015, 38(4): 1-4, 8.
HU Z Y, LI F C. The effect of 2% ethephon spray on the yield of *Hevea* rubber at different doses[J]. Tropical Agricultural Science & Technology, 2015, 38(4): 1-4, 8. (in Chinese)
- [7] 罗世巧, 许闻献, 吴明. 无性系 RRIM600 不同浓度乙烯利刺激生理适应性研究[J]. 云南热作科技, 1992(2): 15-23.
LUO S Q, XU W X, WU M. Adaptability of rubber tree clone RRIM600 with different stimulant concentration of ethrel[J]. Journal of Yunnan Tropical Crops Science & Technology, 1992(2): 15-23. (in Chinese)
- [8] CRUZ A T, PEREIRA J C D S, MENDONCA S R. Stimulation of latex production in seringueira (*Hevea brasiliensis* L.) with ethrel doses[J]. Revista Arvore, 2017, 41(5): 1-6.
- [9] 杨文凤, 刘汉文, 吴明, 骆明华, 罗世巧, 魏芳, 仇键, 高宏华, 校现周. 不同浓度乙烯利刺激割胶对大丰 95 产量及生理参数的影响[J]. 南方农业学报, 2017, 48(11): 2052-2057.
YANG W F, LIU H W, WU M, LUO M H, LUO S Q, WEI F, QIU J, GAO H H, XIAO X Z. Effect of ethrel stimulation with different concentration on yield and physiological parameters of rubber tree Dafeng 95[J]. Journal of Southern Agriculture, 2017, 48(11): 2052-2057. (in Chinese)
- [10] WAN J, FAN R S, YANG W F, WEI F, GAO H H, WEI H, QIU J. New insights into ethylene-induced latex flow in a dose-dependent manner in rubber tree[J]. Industrial Crops & Products, 2024, 222(5): 120012.
- [11] PUTRANTO R A, HERLINAWATI E, RIO M, LECLERCQ J, PIYATRAKUL P, GOHET E, SANIER C, OKTAVIA F, PIRRELLO J, KUSWANHADI, MONTORO P. Involvement of ethylene in the latex metabolism and tapping panel dryness of *Hevea brasiliensis*[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16(8): 17885-17908.
- [12] MONTORO P, WU S Y, FAVREAU B, HERLINAWATI E, LABRUNE C, MAGNIETTE M M L, POINTET S, RIO M, LECLERCQ J, ISMAWANTO S, KUSWANHADI. Transcriptome analysis in *Hevea brasiliensis* latex revealed changes in hormone signalling pathways during ethephon stimulation and consequent tapping panel dryness[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 8483.
- [13] 刘辉, 胡义钰, 冯成天, 袁坤, 王真辉. 乙烯利过度刺激诱发橡胶树死皮的生理效应[J]. 林业科学, 2021, 57(6): 46-53.
LIU H, HU Y Y, FENG C T, YUAN K, WANG Z H. Physiological effects of tapping panel dryness induced by ethephon overstimulation in *Hevea brasiliensis*[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2021, 57(6): 46-53. (in Chinese)
- [14] MARIN J M, POZO O J, BELTRAN J, HERNANDEZ F. An ion-pairing liquid chromatography/tandem mass spectrometric method for the determination of ethephon residues in vegetables[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2006, 20: 419-426.
- [15] 郝杰, 冯楠, 姜洁, 路勇. 水果蔬菜中常见植物生长调节剂分析检测方法研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(21): 303-309.
HAO J, FENG N, JIANG J, LU Y. Recent advances in analytical techniques for the detection of plant growth regulators in common fruits and vegetables[J]. Food Science, 2015, 36(21): 303-309. (in Chinese)

- [16] 周逸凡, 曹佳音, 李雯婷, 苗水, 季申. 植物源食品中乙烯利残留分析方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(9): 2810-2817.
ZHOU Y F, CAO J Y, LI W T, MIAO S, JI S. Research progress on the analytical methods of ethephon residue in plant-derived foods[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2022, 13(9): 2810-2817. (in Chinese)
- [17] MARAGOU N C, BALAYIANNIS G. Determination of ethephon in pesticide formulations by ion exchange chromatography with indirect spectrophotometric detection[J]. Analytical Letters, 2020, 53(5): 795-806.
- [18] 方灵, 史梦竹, 司瑞茹, 韦航, 梁启富, 傅建炜. 非衍生化超高效液相色谱-串联质谱法快速检测环境水中强极性农药及其代谢物[J]. 农药学报, 2022, 24(6): 1518-1525.
FANG L, SHI M Z, SI R R, WEI H, LIANG Q F, FU J W. Nonderivatization method for determination of highly polar pesticides and their metabolites in environmental water by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2022, 24(6): 1518-1525. (in Chinese)
- [19] 张文, 闫君, 陈婷, 杨志敏, 张婕, 吴福祥. 离子色谱法同时测定饮用水中强极性农药草甘膦、草铵膦、乙烯利和调节膦[J]. 分析试验室, 2021, 40(3): 307-311.
ZHANG W, YAN J, CHEN T, YANG Z M, ZHANG J, WU F X. Simultaneous detection of strongly polar pesticides glyphosate, glufosinate, ethephon and fosamine ammonium in drinking water by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2021, 40(3): 307-311. (in Chinese)
- [20] 王杰斌, 洪霞, 钱滢文, 柴宗龙, 周鑫魁, 张彦军, 张亚鑫. 硅烷化衍生气相色谱法测定蔬菜、水果中乙烯利残留量[J]. 食品与机械, 2018, 34(2): 73-78.
WANG J B, HONG X, QIAN Y W, CHAI Z L, ZHOU X K, ZHANG Y J, ZHANG Y X. Determination of ethephon residues in vegetables and fruits by silane derivation gas chromatography[J]. Food & Machinery, 2018, 34(2): 73-78. (in Chinese)
- [21] 周婷婷, 陈卢涛, 周敏, 俞璐萍, 刘小羽, 黎斌, 胡晋峰, 朱萌萌. 气相色谱-串联质谱法测定水果、蔬菜中乙烯利的残留量[J]. 食品工业科技, 2019, 40(15): 201-206.
ZHOU T T, CHEN L T, ZHOU M, YU L P, LIU X Y, LI B, HU J F, ZHU M M. Determination of ethephon residues in fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(15): 201-206. (in Chinese)
- [22] 赖灯妮, 张群, 尚雪波, 谭欢, 潘兆平, 周雨佳, 彭清辉. 植物生长调节剂在果蔬中的应用与安全性分析研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(11): 451-459.
LAI D N, ZHANG Q, SHANG X B, TAN H, PAN Z P, ZHOU Y J, PENG Q H. Research progress on the application and safety analysis of plant growth regulator in fruits and vegetables[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(11): 451-459. (in Chinese)
- [23] 周逸凡, 陈艳芳, 张丽莎, 李雯婷, 杜梓萱, 苗水, 季申. 中药材中乙烯利残留量检测方法的研究[J]. 分析测试学报, 2024, 43(11): 1829-1834.
ZHOU Y F, CHEN Y F, ZHANG L S, LI W T, DU Z X, MIAO S, JI S. Research on the determination method of ethephon residue in traditional Chinese medicine[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2024, 43(11): 1829-1834. (in Chinese)
- [24] 赵立苹, 林芳. 超高效液相色谱串联质谱法(UPLC-MS/MS)测定榛子中乙烯利的残留[J]. 检验检疫学报, 2019, 29(3): 55-57.
ZHAO L P, LIN F. Determination of ethylene residues in hazelnut by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS)[J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2019, 29(3): 55-57. (in Chinese)
- [25] 汤涛, 张昌朋, 吴珉, 许振岚, 何红梅, 张春荣, 赵学平. 固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法分析乙烯利在棉籽、棉叶和土壤中的残留[J]. 分析测试学报, 2019, 38(1): 69-74.
TANG T, ZHANG C P, WU M, XU Z L, HE H M, ZHANG C R, ZHAO X P. Determination of ethephon residues in cotton seed, cotton leaf and soil by solid phase extraction/ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(1): 69-74. (in Chinese)
- [26] 尤坚萍, 孙文闪, 周敏, 郑剑峰, 傅国斌, 俞婕, 董叶箐. 通过型固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中乙烯利的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(6): 621-625.
YOU J P, SUN W S, ZHOU M, ZHENG J F, FU G B, YU J, DONG Y Q. Determination of residue of ethephon in fruits and vegetables by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry with passing solid phase extraction purification[J]. Physical Testing and Chemical Analysis part B: Chemical Analysis, 2023, 59(6): 621-625. (in Chinese)
- [27] 秦旭, 徐应明, 孙扬, 赵立杰, 王倩, 刘烨潼. 催熟剂乙烯利在番茄及土壤中的残留动态研究[J]. 食品工业, 2016, 37(4): 173-177.
QIN X, XU Y M, SUN Y, ZHAO L J, WANG Q, LIU Y T. Residue and dissipation dynamics of chemical ripener ethephon in tomato and soil[J]. The Food Industry, 2016, 37(4): 173-177. (in Chinese)

- [28] 卢思佳, 杨瑞琴, 于素华, 王勇. 离心超滤/离子色谱-三重四极杆质谱法同时测定蔬菜中乙烯利和 2,4-二氯苯氧乙酸[J]. 分析测试学报, 2022, 41(2): 261-265.
LU S J, YANG R Q, YU S H, WANG Y. Simultaneous determination of ethephon and 2,4-D in vegetables by centrifugal ultrafiltration/ion chromatographytriple quadrupole mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(2): 261-265. (in Chinese)
- [29] 杨少琼. 橡胶树器官组织的二氧化碳、内源乙烯和外源乙烯、乙炔的气相色谱分析法[J]. 热带作物研究, 1982(2): 51-60.
YANG S Q. Detection of carbon dioxide, endogenous ethylene, exogenous ethylene and acetylene in rubber tree by gas chromatographic[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 1982(2): 51-60. (in Chinese)
- [30] 许闻献, 魏小弟, 许惠君, 冯金桂, 潘翠凤. 乙烯和乙炔刺激橡胶树排胶的某些生理特性[J]. 热带作物研究, 1987(1): 8-15.
XU W X, WEI X D, XU H J, FENG J G, PAN C F. Ethylene and acetylene stimulate certain physiological properties of rubber tree drainage[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 1987(1): 8-15. (in Chinese)
- [31] 曹建华, 林位夫. 巴西橡胶树胶乳中 4 种植物生长物质的测定[J]. 热带作物学报, 2004, 25(3): 1-4.
CAO J H, LIN W F. Determination of endogenous phytohormones in latex of *Hevea brasiliensis*[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2004, 25(3): 1-4. (in Chinese)
- [32] 邓军, 曹建华, 林秀琴, 喻时举, 林位夫. 热研 88-13 胶乳中乙烯释放量 GC 测定方法及其变化[J]. 热带作物学报, 2009, 30(8): 1051-1055.
DENG J, CAO J H, LIN X Q, YU S J, LIN W F. Determination of ethylene release rate in the latex of *Hevea* clone Reyan 88-13 by using gas chromatography[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2009, 30(8): 1051-1055. (in Chinese)
- [33] 邓军, 林秀琴, 韦焕琦, 林位夫. 毛细管柱气相色谱法测定橡胶树胶乳中的乙烯含量及其变化[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2009, 38(6): 600-602.
DENG J, LIN X Q, WEI H Q, LIN W F. Determination of rubber latex ethylene content and its variation by capillary gas chromatography[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition), 2009, 30(6): 600-602. (in Chinese)
- [34] 刘愚, 焦新之. 植物体内乙烯的生物学作用及其调节控制[J]. 植物生理学报, 1978, 4(2): 203-220.
LIU Y, JIAO X Z. Biological role of ethylene and regulatory control of its production in plant[J]. Acta Phytobiologica Sinica, 1978, 4(2): 203-220. (in Chinese)
- [35] 谢学民, 张全德, 朱汉如, 刘愚. ^{14}C -乙烯利对小麦杀雄机理的研究— ^{14}C -乙烯和 ^{14}C -乙烯利的吸收、分布和代谢[J]. 浙江农业大学学报, 1980(2): 33-41.
XIE X M, ZHANG Q D, ZHU H R, LIU Y. Studies on the mechanism of induction of malesterility in wheat with ^{14}C -ethrel: the fate of ^{14}C -ethylene and ^{14}C -ethrel in the plant[J]. Journal of Zhejiang Agricultural University, 1980(2): 33-41. (in Chinese)
- [36] 陈传群, 徐寅良, 徐步进, 潘根生. ^{14}C -乙烯利在茶树上吸收、运转及其与落花的关系[J]. 浙江农业大学学报, 1981(1): 65-73.
CHEN C Q, XU Y L, XU B J, PAN G S. Relation of the absorption and translocation of ^{14}C -ethrel in tea plant to its falling of flower[J]. Journal of Zhejiang Agricultural University, 1981(1): 65-73. (in Chinese)
- [37] 金子渔, 沈守江, 黄水森. 棉花乙烯利催熟生理作用的研究[J]. 北京农业大学学报, 1985(1): 31-38.
JIN Z Y, SHEN S J, HUANG S M. Studies on physiological function of ethrel accelerating the ripening of cotton plant[J]. Journal of China Agricultural University, 1985(1): 31-38. (in Chinese)
- [38] 谢学民, 杨祥发. 瓠瓜幼苗的乙烯释放与 ACC、乙烯利的吸收运转[J]. 植物生理学报, 1989, 15(3): 321-327.
XIE X M, YANG X F. The liberation of ethylene and absorption of ethrel and ACC in gourd seedlings[J]. Acta Phytobiologica Sinica, 1989, 15(3): 321-327. (in Chinese)
- [39] AUDLEY B G, ARCHER B L, CARRUTHERS I B. Metabolism of ethephon chloroethylphosphonic acid and related compounds in *Hevea brasiliensis*[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1976, 4(2): 183-200.
- [40] PARANJOTHY K, SIVAKUMARAN S, MING Y W. Ethylene formation in excised *Hevea* bark disks[J]. Journal of the Rubber Research Institute of Malaysia, 1979, 27(Part 3): 159-167.
- [41] 胡晓蕾, 陈亮, 侯杰, 吴少培, 王蕾. 环境中典型植物生长调节剂分析测试技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2023, 42(2): 254-270.
HU X L, CHEN L, HOU J, WU S P, WANG L. Review on the analysis and testing method of typical plant growth regulators in the environment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(2): 254-270. (in Chinese)
- [42] 范思伟, 杨少琼. 巴西橡胶的乙烯生理学[J]. 热带作物研究, 1991(4): 69-74.
FAN S W, YANG S Q. The physiology of ethylene in rubber tree[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 1991(4): 69-74. (in Chinese)
- [43] 魏芳, 吴明, 罗世巧, 杨文凤, 郑乾坤, 仇键, 校现周. 乙烯利刺激对橡胶树热研 7-33-97 幼龄开割树的胶乳生理影响[J]. 西部林业科学, 2013, 43(3): 93-97.

- WEI F, WU M, LUO S Q, YANG W F, ZHENG Q K, QIU J, XIAO X Z. Analysis of physiological characteristics effected by ethrel stimulation on clone Reyan 7-33-97 of young tapped rubber tree[J]. Journal of West China Forestry Science, 2013, 43(3): 93-97. (in Chinese)
- [44] 仇键, 校现周, 高宏华, 杨文凤, 魏芳, 吴明, 罗世巧. 六天一刀割制对热研 7-33-97 幼龄开割橡胶树产量胶乳生理及死皮病发生的影响[J]. 南方农业学报, 2020, 51(1): 133-139.
- QIU J, XIAO X Z, GAO H H, YANG W F, WEI F, WU M, LUO S Q. Effects of tapping per six days system on the yield, latex physiology and tapping panel dryness of young tapped *Hevea brasiliensis* var. Reyan 7-33-97[J]. Journal of Southern Agriculture, 2020, 51(1): 133-139. (in Chinese)