



高效液相色谱法测定多效唑在海南芒果园土壤的吸附特征

吴东明, 李怡, 邓晓, 张文, 武春媛, 李勤奋

引用本文:

吴东明, 李怡, 邓晓, 等. 高效液相色谱法测定多效唑在海南芒果园土壤的吸附特征[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(5): 777–783.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0386>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

土壤性质对1-丁基-3-甲基咪唑类离子液体吸附/脱附行为的影响

李月, 雷思聪, 石炎, 邱宇平

农业资源与环境学报. 2017, 34(1): 30–37 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0233>

pH对生物质炭吸附诺氟沙星和磺胺甲恶唑的影响

张亚茹, 张英, 史祥利, 刘莹, 刘宪斌, 卢少勇, 毕斌, 万正芬, 杨勇

农业资源与环境学报. 2020, 37(4): 552–561 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0230>

海南北部滨海区不同土地利用模式下土壤DOM粒径分布与光谱特性

吴月颖, 吉恒宽, 吴蔚东, 吴治澎, 解钰, 符佩娇

农业资源与环境学报. 2020, 37(5): 654–665 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0016>

三种纳米材料对水稻幼苗生长及根际土壤肥力的影响

尹勇, 刘灵

农业资源与环境学报. 2020, 37(5): 736–743 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0259>

三种材料复合施用对盐碱土壤改良效果的研究

金梦野, 李小华, 黄占斌, 杨永安

农业资源与环境学报. 2020, 37(5): 719–726 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0447>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

吴东明, 李怡, 邓晓, 等. 高效液相色谱法测定多效唑在海南芒果园土壤的吸附特征[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(5): 777-783.

WU Dong-ming, LI Yi, DENG Xiao, et al. Characteristics of paclobutrazol sorption in mango soil in Hainan Province using high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(5): 777-783.



开放科学 OSID

高效液相色谱法测定多效唑在海南芒果园土壤的吸附特征

吴东明^{1,2}, 李怡^{1,2}, 邓晓^{1,2}, 张文^{1,2}, 武春媛^{1,2*}, 李勤奋^{1,2*}

(1. 中国热带农业科学院环境与植物保护研究所, 海口 571101; 2. 农业农村部儋州农业环境科学观测实验站, 海南 儋州 571737)

摘要:为探讨多效唑在海南芒果园土壤中的吸附特性,以 C18 色谱柱为分离柱,乙腈/水(V/V=62:38)为流动相,PDA 为检测器(检测波长 221 nm)建立了一种多效唑高效液相检测法,并结合批量平衡法测定多效唑在海南芒果园土壤中的吸附常数。方法学考察结果表明:建立的高效液相色谱法在 0.5~40 mg·L⁻¹ 范围内线性良好($R^2=99.98\%$),检出限为 0.1 mg·L⁻¹,定量限为 0.3 mg·L⁻¹,回收率为 94.16%~102.30%,相对标准偏差为 1.14%~3.93%,适用于多效唑吸附试验的测定。等温吸附结果表明:多效唑在土壤中的等温吸附过程符合 Freundlich 模型,吸附自由能 $\Delta G < 0$, $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < |\Delta G| < 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,是一个自发的、非均质的、多层的物理吸附过程,受氢键结合作用和偶极间作用主导。吸附常数 K_f 在 1.20~13.15 L·kg⁻¹ 之间,平均值为 5.96 L·kg⁻¹,属于难吸附有机污染物。各土壤间吸附常数的变异系数为 69.93%,说明不同土壤对多效唑的吸附效应差异大。主成分分析表明,多效唑在土壤的吸附与土壤有机质含量、阳离子交换量、黏粒含量呈正相关关系,其中阳离子交换量是主控因子。研究表明,多效唑在海南芒果园土壤吸附作用弱,对地下水具有潜在环境风险,吸附过程受土壤理化性质影响。

关键词:多效唑;芒果园土壤;吸附;理化性质

中图分类号:X132

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2020)05-0777-07

doi: 10.13254/j.jare.2019.0386

Characteristics of paclobutrazol sorption in mango soil in Hainan Province using high performance liquid chromatography

WU Dong-ming^{1,2}, LI Yi^{1,2}, DENG Xiao^{1,2}, ZHANG Wen^{1,2*}, WU Chun-yuan^{1,2*}, LI Qin-fen^{1,2*}

(1. Institute of Environment and Plant Protection, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China; 2. Danzhou Scientific Observing and Experimental Station of Agro-Environment, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Danzhou 571737, China)

Abstract: In order to characterize the sorption behavior of paclobutrazol in mango soil in Hainan, sensitive high performance liquid chromatography (HPLC) for the analysis of paclobutrazol in solution was developed with a C18 column and PDA detector set at 221 nm. The mobile phase consisted of a mixture of 62:38 (V/V) acetonitrile and distilled water. Moreover, a sorption isotherm experiment was also conducted. The chromatography results showed a good linear relationship ($R^2=99.98\%$) between the HPLC peak area and the concentration of paclobutrazol; The concentration was optimized from 0.5 mg·L⁻¹ to 40.0 mg·L⁻¹, and the limit of detection and limit of quantitation reached 0.1 mg·L⁻¹ and 0.3 mg·L⁻¹, respectively. Moreover, satisfactory relative recoveries ranging from 94.16% to 102.30% were achieved with relative standard deviations of 1.14%~3.93%. This indicated that the HPLC method was suitable for testing paclobutrazol sorption.

收稿日期:2019-07-23 录用日期:2019-10-24

作者简介:吴东明(1991—),男,广东湛江人,硕士,助理研究员,从事有机污染物环境行为研究。E-mail:wudomy@126.com

*通信作者:武春媛 E-mail:cyyu@catas.cn; 李勤奋 E-mail:qinfenli2005@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41371465);海南省重大科技计划(ZDKJ2017002);中国热带农业科学院基本科研业务费专项(1630042020008, 1630042020010)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41371465); The Key Projects of Hainan Province Science and Technology (ZDKJ2017002); Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund for Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences (1630042020008, 1630042020010)

The sorption isotherm experiment showed that the sorption process of paclobutrazol in mango soils was well-fitted by the Freundlich model with $\Delta G < 0$ and $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < |\Delta G| < 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, thereby suggesting that paclobutrazol sorption on the mango soils was a spontaneous, exothermic, and anisotropic process dominated by physical forces. The value of K_f ranged from $1.20 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $13.15 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ with an average of $5.96 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, thereby implying that the adsorption of paclobutrazol by soils was difficult. The sorption coefficient achieved a high value of 69.93%, thereby suggesting that a significant difference in sorption capacity existed among the mango soils. Through principal component analysis, significantly positive correlations between the sorption coefficient and soil organic matter, cation exchange capacity (CEC), and clay were observed, among which the value of CEC was the dominant factor that affected the sorption capacity of paclobutrazol in Hainan mango soil. It was concluded that paclobutrazol was weakly absorbed by Hainan mango soil, which was significantly affected by soil physicochemical properties; Thus, it may pose a potential environmental risk to groundwater.

Keywords: paclobutrazol, mango soil, sorption, physicochemical properties

芒果素有热带果王之称,是我国重要的热带水果。海南是我国重要的芒果种植地,种植区主要分布于昌江、东方、乐东等海南西部地区,种植面积4.69万 hm^2 ,总产量42.25万t,全国第一^[1-2]。多效唑是一种三唑类植物生长调节剂,具有延缓生长、抑制茎长、缩短节间、促进分蘖、增强抗性、提高产量等作用^[3-5]。因其价格便宜、效果显著,在农业上被广泛使用。在芒果种植中,多效唑主要用于控梢、促花。通常,控梢是以8~12 g(每米树冠直径)15%多效唑可湿性粉剂进行根际土施,或800~1 000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 多效唑喷叶^[6];促花是在花穗期以200~250 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 多效唑喷施^[6]。大量的多效唑进入环境,可导致植物氧化损伤,动物应激系统紊乱甚至畸形,对环境和人体健康具有潜在威胁^[7-9],因此,关注多效唑在土壤中的环境行为十分必要。吸附是控制污染物迁移-转化的关键过程。吸附能通过改变污染物的形态,减小污染物的生物有效性^[10-11]。吸附常数是描述吸附能力的关键参数^[12-13]。国内外对多效唑在温带土壤的吸附行为已经进行了相关的研究^[14-16],发现多效唑在温带土壤的吸附常数在0.52~1.70 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,与土壤有机质含量呈正相关,表现为海涂土<小粉土<黄棕色土<潮土<青泥土<黑土。然而,海南芒果园土壤属热带砖红壤,土壤性质显著,其有机质/盐基含量低,土壤pH偏酸性,铁/铝氧化物含量高,多效唑在其上可能拥有更特殊的吸附行为。因此,本研究以海南芒果园土壤为对象,拟通过高效液相色谱法和批量平衡法测定多效唑在芒果园土壤的吸附常数,评估其吸附行为。

1 材料与方法

1.1 试剂

多效唑购自百灵威公司,纯度>98%;乙腈为色谱纯,其他试剂为分析纯。

1.2 供试土壤

土壤样品采自海南芒果主产区(昌江、东方、乐东)。土壤采样深度为0~40 cm表层土,经风干研磨后,室温保存,一部分用于土壤理化性质测定,一部分用于吸附试验。

1.3 土壤吸附多效唑试验

经动力学预实验确定吸附平衡时间为24 h。称取过0.25 mm的风干土样1 g于离心管中,分别加入10 mL浓度为2.5、5、10、20、40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 多效唑的工作液(含0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 作为支持电解质,1.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaN_3 作为微生物抑制剂),之后置于恒温摇床中,25 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡24 h,取出混合液,3 500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心10 min,取上清液,过0.22 μm 滤膜,待测。每个处理设置3个平行。

1.4 多效唑的检测

采用高效液相色谱(e2695, Waters)法测定溶液中的多效唑。检测器为PDA检测器(2998, Waters),检测波长为221 nm。色谱柱为Athena C18(4.6 mm×250 mm, 5 μm)。采用等度洗脱模式,流动相为乙腈/水(V/V=62:38),流速为1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量为10 μL 。

1.5 吸附数据的拟合

采用Origin 8.1对等温吸附数据进行Henry模型、Freundlich模型、Langmuir模型拟合分析,比较不同土壤的吸附常数,并计算吸附自由能(ΔG)。

$$\text{Henry 模型: } C_s = K_d \times C_e \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 模型: } \lg C_s = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (2)$$

$$\text{Langmuir 模型: } 1/C_s = 1/Q_m + 1/(K_f Q_m C_e) \quad (3)$$

$$K_{oc} = 100 K_d / f_{oc} \quad (4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{oc} \quad (5)$$

式中: C_s 为单位质量土壤对多效唑的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_e 为平衡溶液中多效唑的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_d 、 K_f 、 K_L 分别为Henry方程、Freundlich方程、Langmuir方程的

吸附常数; N 表示吸附等温线的非线性程度;Langmuir方程中, Q_m 为多效唑的最大理论吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; f_{oc} 为土壤有机质含量,%; K_{oc} 为吸附常数 K_d 经有机质标准化计算而获得的分配系数; R 为气体摩尔常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度。

1.6 统计分析

采用Canoco 5.02对吸附拟合结果和土壤理化性质进行冗余分析。

2 结果与分析

2.1 多效唑检测方法的建立

多效唑土壤吸附试验在水-土体系下进行,通过测定水溶液中多效唑吸附平衡后的减少量,换算出多效唑在土壤中吸附量。因此,建立一种良好的水溶液多效唑检测方法非常重要。多效唑吸附试验的初始浓度通常设置较宽,吸附平衡时,溶液中多效唑的浓度最低有 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最高可达 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因此,对于吸附试验,多效唑的测定需要一种检出限低、线性范围宽的检测方法。由于质谱技术仪器成本和运行成本昂贵,线性范围窄,气相色谱法前处理复杂,本文选用最常用的液相色谱建立水溶液中多效唑检测方法。

2.1.1 检测波长和流动相的选择

对多效唑的标准溶液进行紫外-可见光光谱扫描,发现多效唑的最大吸收峰在 221 nm (图1a),因此采用 221 nm 作为检测波长。选用乙腈和水作为流动相,比较不同比例流动相下多效唑的理论塔板数、拖尾因子。发现乙腈/水=62:38时,理论塔板数最大,达9600;拖尾因子最小,为1.07,符合欧洲药典^[17]的要求。保留时间合适,能实现杂质和待测物质的分离,且出峰时间较快,仅 6.517 min 即出峰。经实际样品测试,信号响应高、峰形良好,无杂质峰干扰(图1b)。因此,该检测波长和流动相适合用于多效唑的检测。

2.1.2 线性范围和检出限

由图2可知,以建立的高效液相色谱法测定多效唑,浓度为 $0.5\sim 40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,多效唑浓度与仪器响应值符合比尔定律,呈现出良好的线性关系。根据国际人用药品注册技术协调会ICHQ2的原则,分别以3倍和10倍的信噪比对应的浓度作为方法的检出限和定量限,可知,该方法的检出限为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,定量限为 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。依据多效唑吸附试验常设的浓度区间,本方法的线性浓度范围较宽,完全符合吸附试验的要求。

2.1.3 准确度和精密度

准确度与精密度是方法学考察的重要指标。准

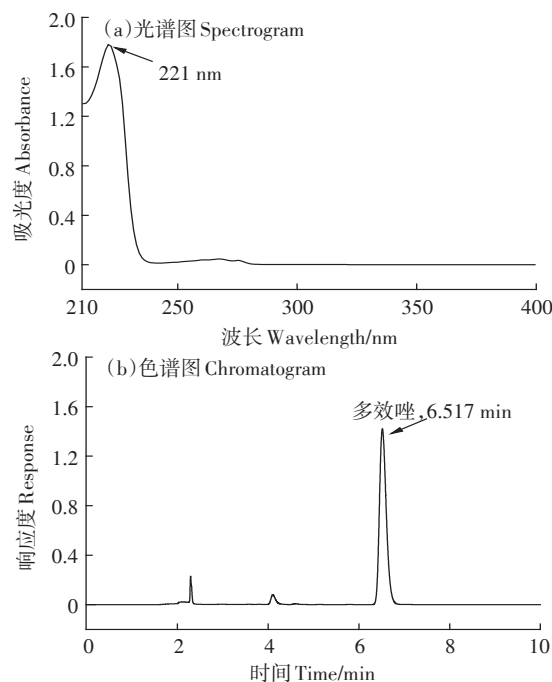


图1 多效唑的紫外-可见光光谱图(a)和色谱图(b)
Figure 1 The UV-Vis spectrogram(a) and chromatogram(b) of paclobutrazol

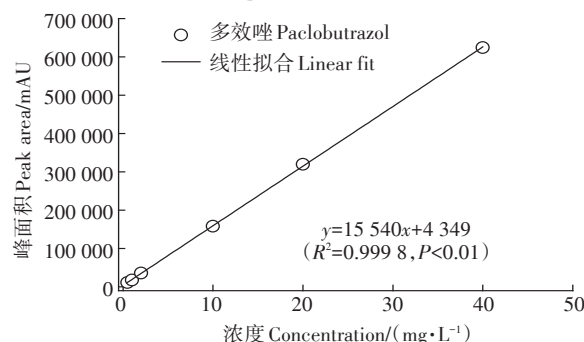


图2 多效唑的标准曲线

Figure 2 The standard curve of paclobutrazol

确度指的是测量值与真实值的接近程度,通常以回收率来表示;精密度是指同一个数值多次独立测量,各测量值的一致程度,通常以相对标准偏差表示。为此,分别测试了水溶液中4个多效唑添加浓度($1, 2, 10, 40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的回收率和相对标准偏差。如表1所示,多效唑的回收率为 $94.16\%\sim 102.30\%$,平均值为 98.75% ,准确度较高。相对标准偏差为 $1.14\%\sim 3.93\%$,平均值为 2.17% ,精密度较高,符合《化学农药环境安全评价试验准则 第1部分:土壤降解试验》(GB/T 31270.1—2014)的要求。

2.2 多效唑土壤吸附特征分析

2.2.1 等温吸附特征

昌江、乐东、东方是海南芒果种植的主要区域,在这些区域中选取了9个大型芒果种植园的土壤进行

表1 多效唑在水中的添加回收率($n=5$)

Table 1 Recovery of paclobutrazol in water solution($n=5$)

添加浓度 Fortified level/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
1	94.16	3.93
2	102.30	1.14
10	98.86	1.58
40	99.68	2.02
平均	98.75	2.17

等温吸附试验,并通过3种典型等温吸附模型 Henry、Freundlich、Langmuir 对吸附数据进行拟合分析。结果表明,多效唑在土壤中的吸附量与初始浓度密切相关,初始浓度越大,可吸附的游离态分子越多,吸附量就越大(图3)。拟合结果(表2)显示, Freundlich 模型的拟合系数(R^2)最高,平均值达0.86;其他两种的拟合系数低于0.80,且 Langmuir 模型的 K_L 和 Q_m 存在负值的现象,与实际不符,表明多效唑在海南芒果园土壤中的等温吸附更符合 Freundlich 模型,是受有机质、矿物等介相共同影响的非均质多层吸附过程,而不是简单的单分子层吸附。吸附自由能 $\Delta G < 0$, $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < |\Delta G| < 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明多效唑在土壤中吸附是一个受离子交换作用、氢键作用、偶极间作用主导的物理吸附过程。

吸附常数 K_f 是描述吸附量和吸附能力的一个参数。由表2可知,多效唑在土壤中吸附的 K_f 在 $1.20\sim 13.15 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $5.96 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$; K_{oc} 在 $118\sim 1474 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $440 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。根据我国《化学农药环境安全评价试验准则 第4部分:土壤吸附/解吸试验》(GB/T 31270.4—2014),多效唑在海南芒果园土壤中属于较难吸附有机污染物,对地下水具有潜在环境风险,这可能与海南芒果园土壤属砖红壤、有机质含量低有关。

2.2.2 影响多效唑吸附的因素分析

由表2还可知,多效唑的吸附常数 K_f 和 K_{oc} 的变异系数分别是69.93%、92.47%,表明不同芒果园土壤对多效唑的吸附量差异大。以 K_f 为指标比较海南省各地芒果园土壤对多效唑的吸附量,结果(表2)显示,整体上昌江土对多效唑的吸附量更大, K_f 为 $4.78\sim 13.15 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $9.39 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$;东方土次之, K_f 为 $1.22\sim 9.58 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $4.66 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$;乐东土最小, K_f 为 $1.20\sim 5.19 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $3.82 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

芒果园土壤对多效唑吸附量的差异性可能与土壤的本底性质有关。为此本研究测定了土壤理化性

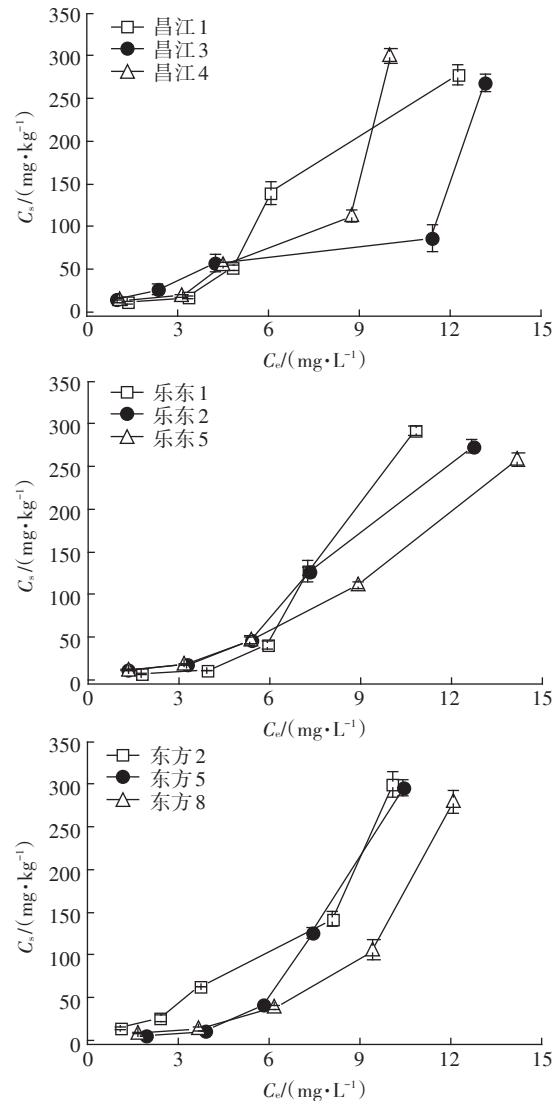


图3 多效唑在海南典型芒果园土壤中的等温吸附特征
Figure 3 Sorption isotherms of paclobutrazol in Hainan mango soils

质(表3),包括阳离子交换量、有机质、游离铁、pH、黏粒、粉粒、砂粒、细砂、粗砂,并以土壤理化性质数据为自变量,吸附常数(K_f 、 K_{oc})为因变量进行冗余分析。结果(图4)显示,第一主成分中,土壤理化性质解释了吸附常数差异性的91.7%,吸附常数与黏粒、有机质、阳离子交换量呈正相关关系,与砂粒、粗砂呈负相关关系。其中,阳离子交换量在吸附常数上的映射最大,黏粒、有机质次之。

3 讨论

与国内外其他土壤相比,海南芒果园土壤对多效唑的吸附量远大于浙江海涂土、红壤土、小粉土、青紫泥土($K_f=0.518\sim 2.184 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[14],大于河南潮土($K_f=0.69 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[15],而与东北黑土^[15]、巴西老成土^[16]接近。

表2 多效唑在海南典型芒果园土壤中的等温吸附拟合参数

Table 2 Parameters of isotherm model for paclobutrazol sorption in Hainan mango soils

土样编号 Sample ID	Freundlich					Langmuir			Henry	
	$K_f/(L \cdot kg^{-1})$	N	$K_{oc}/(L \cdot kg^{-1})$	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2	$K_L/(L \cdot kg^{-1})$	$Q_m/(mg \cdot kg^{-1})$	R^2	$K_d/(L \cdot kg^{-1})$	R^2
昌江1	4.78	1.61	325	-14.10	0.89	-0.04	-196	0.87	20.48	0.88
昌江3	13.15	0.98	437	-14.82	0.89	0.05	294	0.90	14.78	0.71
昌江4	10.25	1.19	513	-15.21	0.80	0.13	122	0.71	20.71	0.70
乐东1	1.20	2.18	261	-13.56	0.88	-0.08	-48	0.89	19.59	0.70
乐东2	5.19	1.48	279	-13.72	0.91	-0.01	-1 429	0.89	18.49	0.87
乐东5	5.08	1.40	385	-14.51	0.95	-0.01	-588	0.92	15.46	0.89
东方2	9.58	1.33	1 474	-17.78	0.92	-0.01	-1 000	0.93	22.65	0.79
东方5	3.17	1.70	172	-12.54	0.74	0.04	185	0.60	20.63	0.64
东方8	1.22	1.95	118	-11.64	0.78	0.02	185	0.45	15.71	0.66
平均值	5.96	1.54	440	-14.21	0.86	0.01	-275	0.79	18.72	0.76
变异系数	69.93	24.18	92.47	-12.26	8.22	600	-220	21.44	14.89	12.87

表3 海南典型芒果园土壤的理化性质

Table 3 Physical and chemical characteristics of Hainan mango soils

指标 Index	pH	有机质Organic matter/(g·kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC/(cmol·kg ⁻¹)	游离铁Free iron/ (g·kg ⁻¹)	黏粒Clay (<0.002 mm)/%	粉粒Silt(0.002~ 0.02 mm)/%	细砂Fine sand (0.02~0.2 mm)/%	粗砂Coarse sand (>0.2 mm)/%
昌江1	6.12	14.7	6.49	5.39	20	23	9	48
昌江3	6.55	30.1	8.92	2.86	45	35	12	8
昌江4	6.79	20.0	7.39	117.7	30	29	26	15
东方2	5.97	6.50	1.95	1.30	5	12	7	76
东方5	5.81	18.5	5.39	2.93	23	7	40	30
东方8	6.88	10.3	1.81	2.68	7	20	22	51
乐东1	6.54	4.6	1.64	1.91	8	9	18	65
乐东2	5.90	18.6	2.76	1.69	7	13	15	65
乐东5	6.53	13.2	3.74	1.84	17	14	15	54

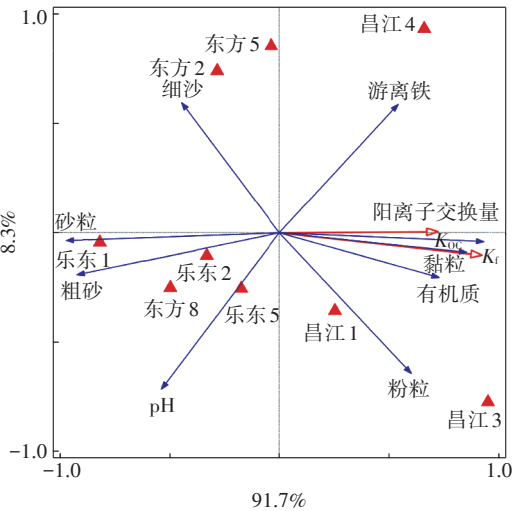


图4 土壤理化性质与多效唑吸附常数的冗余分析

Figure 4 The redundancy analysis of soils physico-chemical properties and sorption constant

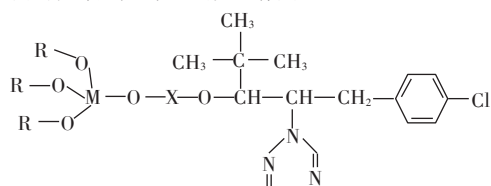
这可能与海南芒果园土壤属砖红壤、理化性质独特有关。多效唑是一种含氮有机物,呈弱酸性,解离常数(pK_a)为4.1,在农业土壤中同时存在离子态和分子态两种形态^[18-19]。然而,多效唑带有极性官能团——羟基,使得它在土壤pH比 pK_a 大于2单位时,99%以上的物质会发生离子化而难以被吸附^[20],这导致分子态多效唑在偏酸性砖红壤(pH比其他土种低)中的含量大于其他土种,有利于吸附的进行。矿物含量高也是砖红壤的显著特征。大量的研究表明铁/铝氧化物等矿物是离子态疏水污染物的重要吸附载体^[18],其丰富的比表面积和表面羟基、较高的零电荷点^[19],可为多效唑提供更多的吸附位点,并通过氢键结合而吸附于土壤颗粒(图5)。同时,其表面的正电荷还可通过库伦作用吸附呈负电的多效唑离子。研究中,多效唑在土壤中的吸附常数与黏粒呈正相关,吸附自由能 $10\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < |\Delta G| < 20\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表明矿物的氢键作用在

土壤吸附多效唑过程中扮演着重要的角色,最终导致海南芒果园土壤中多效唑的吸附量大于浙江土壤、河南潮土。

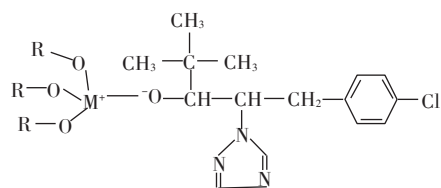
不同芒果园土壤对多效唑吸附的差异性也与土壤理化性质有关。表2的结果表明,多效唑在海南芒果园土壤的等温吸附数据符合 Freundlich 模型,说明多效唑在土壤中的吸附是一个多层吸附过程,除了受土壤矿物影响,还受土壤有机质影响。这与其他学者的研究结果一致。韩见龙等^[14]指出土壤吸附率与土壤有机质呈正相关。徐瑞薇等^[15]认为土壤中有质对多效唑的范德华力是吸附发生的主要机制。Milfont 等^[16]和 Wu^[18]发现有机质对土壤吸附多效唑具有重要贡献。在本研究中,多效唑吸附常数也与芒果园

土壤有机质含量呈正相关关系(图3)。多效唑结构特殊,既有亲水性的羟基,也有疏水性的苯环结构,使得它通过氢键结合或芳香苯环间的 $\pi-\pi$ 共轭吸附于土壤有机质(图5)。这也可能是昌江土壤有机质含量较高、多效唑吸附量大的原因之一(表3)。然而,尽管土样东方5、乐东2也含有较多的有机质,但吸附量较小,说明多效唑的吸附还受其他因素影响。冗余分析结果(图4)显示,土壤阳离子交换量也与吸附常数呈正相关,表明土壤中的阳离子有助于多效唑的吸附。当土壤中可被交换的或可形成离子桥的阳离子越多时,土壤对多效唑的配体交换作用和离子桥架作用就越大,吸附量就越高^[21],这也正是昌江土与其他土壤吸附量的显著区别之一。冗余分析中,土壤

(1)矿物组分与多效唑的交互作用

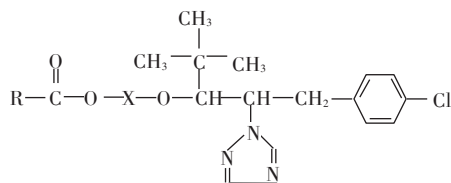


(a) 氢键结合: X 为 H, M 为矿物元素

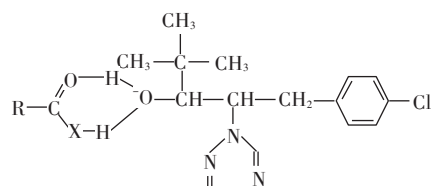


(b) 库伦作用: M 为矿物元素

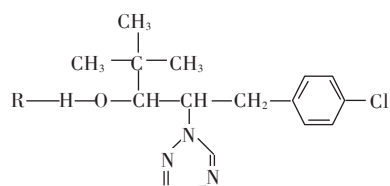
(2)有机质组分与多效唑的交互作用



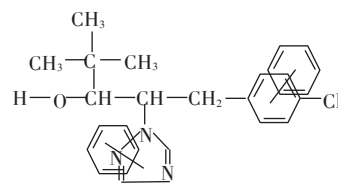
(c) 氢键结合: X 为 H



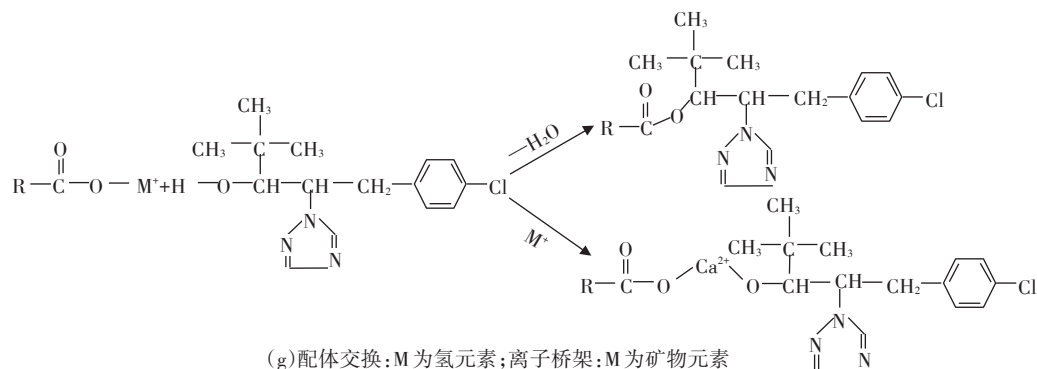
(d) 氢键结合: X 为 O 或 NH



(e) 氢键结合: X 为羰基、酰胺基、酚羟基或咪唑环



(f) $\pi-\pi$ 共轭作用



(g) 配体交换: M 为氢元素; 离子桥架: M 为矿物元素

图5 土壤组分与多效唑可能存在的交互作用

Figure 5 Possible interactions of paclobutrazol with inorganic and organic moieties in soil

阳离子交换量在吸附常数上的映射最大,表明它是影响土壤吸附多效唑的主控因子。

4 结论

(1)建立了一种水溶液中高效液相色谱测定多效唑的方法。该方法线性范围宽($0.5\sim 40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),检出限低(检出限为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、定量限为 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),回收率高($94.16\%\sim 102.30\%$),精密度高(相对标准偏差 $1.14\%\sim 3.93\%$),符合《化学农药环境安全评价试验准则 第1部分:土壤降解试验》(GB/T 31270.1—2014)的要求。

(2)多效唑在海南芒果园土壤中的吸附常数 K_d 在 $1.20\sim 13.15\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $5.96\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$,属于较难吸附污染物。各土壤对多效唑吸附作用差异大,与有机质含量、阳离子交换量、黏粒含量呈正相关。

(3)多效唑在海南芒果园土壤中吸附过程符合Freundlich模型,吸附自由能 $\Delta G < 0$, $10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < |\Delta G| < 20\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,是一个自发的、非均质的、多层的物理吸附过程,受氢键作用力、偶极间作用力主导。

参考文献:

- [1] 周文忠. 提高芒果品质的生产技术[J]. 中国热带农业, 2016(2): 68-69.
ZHOU Wen-zhong. The production technology of improving mango quality[J]. *China Tropical Agriculture*, 2016(2): 68-69.
- [2] 谢若男, 马晨, 张群, 等. 海南省芒果主产区主栽品种果实品质特性分析[J]. 南方农业学报, 2018, 49(12): 169-175.
XIE Ruo-nan, MA Chen, ZHANG Qun, et al. Characteristic analysis on fruit quality of major varieties in main mango producing regions of Hainan[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2018, 49(12): 169-175.
- [3] Waqas M, Chen Y, Iqbal, H. Soil drenching of paclobutrazol: An efficient way to improve quinoa performance under salinity[J]. *Physiologia Plantarum*, 2019, 165(2): 219-231.
- [4] Zhu H J, Stafne E T. Influence of paclobutrazol on shoot growth and flowering in a high-density pecan orchard[J]. *Horticulture*, 2019, 29(2): 210-212.
- [5] 华敏, 郭利军, 邓会栋, 等. 海南芒果反季节早熟栽培管理模式及对其他芒果产区的启示[J]. 中国热带农业, 2017(1): 19-23.
HUA Min, GUO Li-jun, DENG Hui-dong, et al. The cultivation and management mode of mango in Hainan and its enlightenment to other mango producing areas[J]. *China Tropical Agriculture*, 2017(1): 19-23.
- [6] Health & Human Services, National Institutes of Health. Hazardous substances data bank (HSDB)[EB/OL]. [2019-07-23]. <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/?f=/temp/~6peYQS:4>.
- [7] 蔡后建, 周凤帆, 金琦, 等. 多效唑对几种生物的毒性及对植物超微结构效应的研究[J]. 南京大学学报: 自然科学版, 1994, 30(2): 274-280.
CAI Hou-jian, ZHOU Feng-fan, JIN Qi, et al. Study of PP333 toxicities

- to several aquatic organisms and effects on plant ultra-microstructures[J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences Edition)*, 1994, 30(2): 274-280.
- [8] Li J S, Sun L G, Zuo Z G, et al. Effects of paclobutrazol exposure on antioxidant defense system in *Sebastiscus marmoratus*[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, 89(4): 723-726.
- [9] Li Y D, Bi E P, Chen H G, et al. Effects of dissolved humic acid on fluoroquinolones sorption and retention to kaolinite[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 178(3): 43-50.
- [10] Xiang L L, Sheng H J, Gu C G, et al. Biochar combined with compost to reduce the mobility, bioavailability and plant uptake of 2,2',4,4'-tetrabrominated diphenyl ether in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 374(5): 341-348.
- [11] Wu D M, Yun Y H, Jiang L, et al. Influence of dissolved organic matter on sorption and desorption of MCPA in ferralsol[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616/617: 1449-1456.
- [12] Oliver D P, Li Y S, Orr R, et al. The role of surface charge and pH changes in tropical soils on sorption behaviour of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 673(1): 197-206.
- [13] 奚南山, 刘振声. 多效唑在土壤中的行为研究[J]. 生态科学, 1994(2): 1-6.
XI Nan-shan, LIU Zhen-sheng. Studies on behaviour of paclobutrazol in soil[J]. *Journal of Ecological Science*, 1994(2): 1-6.
- [14] 韩见龙, 朱国念, 刘乾开. 多效唑在土壤中的吸附性[J]. 科技通报, 1998(4): 289-292.
HAN Jian-long, ZHU Guo-nian, LIU Qian-kai. Adsorption of paclobutrazol in soils[J]. *Bulletin of Science and Technology*, 1998(4): 289-292.
- [15] 徐瑞薇, 胡钦红, 靳伟, 等. 多效唑在土壤中降解、吸附和淋溶作用[J]. 环境化学, 1994, 13(1): 53-59.
XU Rui-wei, HU Qin-hong, JIN Wei, et al. Study on degradation, adsorption and leaching of paclobutrazol in soils[J]. *Environmental Chemistry*, 1994, 13(1): 53-59.
- [16] Milfont M L, Martins J M F, Dantas A, et al. Reactivity of the plant growth regulator paclobutrazol (cultural) with two tropical soils of the northeast semiarid region of Brazil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37(1): 90-97.
- [17] European Directorate for the Quality of Medicine & Healthcare. European pharmacopoeia 9.2[S]. European Directorate for the Quality of Medicine Press, 2014: 2225-2227.
- [18] Haham H, Oren A, Chefetz B. Insight into the role of dissolved organic matter in sorption of sulfapyridine by semiarid soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(21): 11870-11877.
- [19] Kersten M, Tunega D, Georgieva I, et al. Adsorption of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) by goethite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(20): 11803-11810.
- [20] Wu D Y. Sorption of a triazol derivative by soils: Importance of surface acidity[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2003, 15(3): 383-387.
- [21] Murano H, Suzuki K, Kayada S, et al. Influence of humic substances and iron and aluminum ions on the sorption of acetamiprid to an arable soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 1478-1484.