

16%多抗霉素B在西瓜和土壤中的残留及消解动态

常培培¹, 贺洪军^{1*}, 张自坤¹, 王磊², 王静静¹, 李腾飞¹

(¹德州市农业科学研究院, 山东德州 253015; ²德州学院, 山东德州 253015)

摘要:【目的】评价16%多抗霉素B可溶剂在西瓜上使用的安全性。【方法】利用超高效液相色谱-光电二极管阵列检测器(UPLC-PDA)对2 a(年)两地的西瓜和土壤中的多抗霉素B残留消解动态及最终残留进行测定和研究。【结果】多抗霉素B在西瓜和土壤中的降解动态曲线均符合一级动力学方程,半衰期分别为1.9~3.4 d和1.6~2.2 d,最终残留试验结果表明,当施药量为每666.7 m² 85 g和127.5 g时,施药次数为3次和4次时,多抗霉素B在西瓜全瓜、瓜肉和土壤的残留量均<0.100 mg·kg⁻¹。【结论】16%多抗霉素B可溶剂属于易降解农药,在西瓜上的安全间隔期为5 d。

关键词:西瓜;多抗霉素B;土壤;残留;消解

中图分类号:S651

文献标志码:A

文章编号:1009-9980(2019)03-0359-07

Residue and dissipation dynamics of 16% polyoxin B in watermelon and soil

CHANG Peipei¹, HE Hongjun^{1*}, ZHANG Zikun¹, WANG Lei², WANG Jingjing¹, LI Tengfei¹

(¹Dezhou Academy of Agricultural Sciences, Dezhou 253015, Shandong, China; ²Dezhou university, Dezhou 253015, Shandong, China)

Abstract: 【Objective】In order to evaluate the safety of 16% polyoxin B soluble granule in watermelon and soil. We proposed an ultra-performance liquid chromatography coupled with photodiode array detection (UPLC-PDA) method to detect polyoxin B. Decline and residue of 16% polyoxin B were investigated in field experiments in Shandong and Zhejiang for two years (2016 and 2017). The results would provide scientific guidance on the proper and safe use of polyoxin B for watermelon. 【Methods】The test plot was designed according to guideline on pesticide residue trials. Each plot area was 30 m² and each experiment was conducted in triplicate with random arrangement. There was a protective zone between the treatments and a blank control area. In degradation dynamics experiment, 16% polyoxin B with high dose (127.5 g per 666.7 m²) were sprayed to watermelon and soil, respectively. The representative samples (watermelon and soil) were collected at 2 h, 1, 3, 5, 7, 10, 14, 21 d after 16% polyoxin B treatment. In the residue experiment, 16% polyoxin B with high dose (127.5 g per 666.7 m²) and low dose (80 g per 666.7 m²) were sprayed to watermelon in the early stages of cirsoid blight infestation. The representative samples (watermelon and sarcocarp) were collected at 5, 7, 10 d after the last spray. Field samples were collected and brought to the laboratory within 8 h for cryopreservation. The watermelon sample was cut into 4-8 petals (even number) vertically and uniformly, then the non-adjacent watermelon petals were divided into two groups. First group of watermelons with peel were cut into 2 cm blocks, which were mixed by the homogenizer. Another group of watermelons without peel were mixed by the homogenizer. Two 150 g samples were taken into the labeled sample box, respectively. The soil sample was ground up, sieved and mixed, and two samples of 200 g were obtained by quartering method. After sample preparation we kept the samples in the fridge at -20 °C. A 5.00 g watermelon, sarcocarp and soil

收稿日期:2018-10-07 接受日期:2018-12-06

基金项目:山东省2016年度农业重大应用技术创新项目(201636);现代农业产业技术体系专项资金(CARS-24-G-12);山东省现代农业产业技术体系专项资金(SDAIT-05-03)

作者简介:常培培,女,硕士,助理农艺师,现主要从事蔬菜栽培育种工作。Tel:15865942575, E-mail:changpeipei21@163.com

*通信作者 Author for correspondence. Tel:13805349666, E-mail:hhj9666@126.com

was accurately weighed and placed in a 50 mL centrifuge tube. A 10.0 ml water: acetonitrile (30:70) was added into centrifuge tube with sample. After 10 min, the sample was shaken by the oscillator with $350 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ for 30 min, and then separated by centrifuge with $9\ 500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. 1 mL of supernatant solution filtered with $0.22 \mu\text{m}$ syringe filter was taken for UPLC-PDA analysis. Polyoxin B was detected at 262nm and retention time (RT) was about 1.4 min.【Results】The concentration of polyoxin B was calculated with external standards. Linear regression analysis was performed. polyoxin B showed good linearity with correlation coefficients 0.999 9 in the concentration range of $0.05\text{-}10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The standard curve was $y=348\ 927x-6\ 918$. The limit to quantification (LOQ) and the limit of detection (LOD) were calculated based on the concentration or content of the target when the target produced double baseline noise signal on the detector. The results showed that LOQs of polyoxin B in watermelon, sarcocarp and soil were $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and the LODs of polyoxin was $5.0 \times 10^{-11} \text{ g}$. The average recoveries of polyoxin in the watermelon and soil were found at the five spiking levels from 0.1 to $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The mean recoveries of polyoxin were in the acceptable ranges of 88.7%-100.6% for watermelon, 90.2%-94.6% for sarcocarp, and 92.8%- 100.0% for soil, respectively. The RSDs of the method ranged from 9.5% to 13.9%, 2.6% to 11.8% and 2.9% to 6.5%, respectively. In degradation dynamics experiment, the concentration of polyoxin vestigial was detected, which ranged from 0.319 to $0.398 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for watermelon and 0.829 to $0.927 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for soil on the day of spraying. After 21 d, the concentration of polyoxin vestigial was all lower than $0.100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for the watermelon and soil. The degradation dynamics of polyoxin were accorded with the firstgrade dynamic equations in watermelon and soil. The average levels of polyoxin degradation rate 3 days after treatment were 56.3% for the bwatermelon and 73.4% for the soil in Shangdong and Zhejiang (2016 and 2017). The half- lives of polyoxin in the watermelon and soil were 1.9-3.4 days and 1.6-2.2 days, respectively. In the residue experiment, following the recommended dosage of polyoxin B (127.5 g per 666.7 m^2 and 80 g per 666.7 m^2) which were sprayed 3 and 4 times, the watermelon were collected on the 5th, 7th, 10th day after the last application. The final residues of polyoxin B were not found (polyoxin B content $< 0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).【Conclusion】Polyoxin B was easily degraded in the watermelon and soil. Therefor, it was an environmental friendly pesticide. The safety interval of 16% polyoxin B soluble granule for the watermelon was 5 days. The experiment results would provide data support for the safe use of polyoxin B in watermelon and agricultural products.

Key words: Watermelon; Polyoxin B; Soil; Residue; Dissipation

西瓜作为夏季消暑解渴之佳品,我国西瓜种植面积为世界首位^[1]。在种植过程中,农民为追求药效和经济价值盲目用药,忽视农药安全间隔期,造成农药残留超标,西瓜品质下降,从而影响西瓜食用安全性。随着人们对农产品安全问题越来越重视,在西瓜整个生育期中施用环境友好型农药也逐渐成为一种趋势。多抗霉素B是可可链霉菌阿苏变种所产生的次级代谢产物^[2],属于广谱性抗生素类杀菌剂,是当病菌侵入时,干扰病菌细胞壁几丁质的生物合成,从而抑制病菌繁殖和扩展^[3-4]。多抗霉素杀菌谱较广,广泛应用于粮食作物、水果、蔬菜等多种作物^[5-7],对白粉病、灰霉病、枯萎病、水斑病等多种病害都有较好的防效^[8-10]。我国和其他国家组织均未制

定西瓜中多抗霉素B的最大残留限量值^[11],仅日本规定多抗霉素在瓜上的最大残留限量值为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[12]。在西瓜整个生育期适时施用多抗霉素B预防枯萎病,促进西瓜生长,提高产量^[9]。目前,国内外关于多抗霉素B的研究主要集中在农作物病害防治方面^[13-15],而关于多抗霉素B在农作物尤其在蔬菜作物上的残留检测及消解动态的系统研究报道较少,主要研究作物对象为烟草等^[16],在西瓜上其他环境友好型农药的残留及消解动态已有报道^[17],但未见多抗霉素B在西瓜和土壤上残留及消解动态研究报道。因此,通过对16%多抗霉素B可溶粒剂在西瓜和土壤中的残留消解动态规律、高低施药剂量、喷药次数、施药间隔期及采收间隔期与最终残留量的

研究,为科学合理使用多抗霉素B提供依据。

多抗霉素B的检测方法早有报道,于福利等^[18]采用高效液相色谱外标法测定多抗霉素B,流动相为甲醇:水(10:90),检测波长为262 nm,平均回收率为99.5%;孙力等^[19]建立了多抗霉素B的生物学检测方法,该方法是在可可链霉菌阿苏变种的发酵过程中对其发酵主要活性产物-多抗霉素B的生物学快速定量;陶宁等^[20]采用甲醇和水(87:13)作流动相,利用HPLC测定多抗霉素B在稻田水和土壤中残留,多抗霉素的最小检出量为 1.00×10^{-9} g,在稻田水中的最低检出质量浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在稻田土壤中的最低检出质量分数为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。笔者利用超高效液相-光电二极管阵列检测器(UPLC-PDA)测定西瓜和土壤中多抗霉素B残留,通过对山东、浙江2 a(年)两地田间试验样品的检测分析,评价其在西瓜和土壤上的消解趋势和残留水平情况,旨在确保多抗霉素B在西瓜上的安全使用。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

UPLC、Acquity UPLC BEH 备色谱 C18 柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司);3K15 高速离心机(德国 Sigma 公司);KS 4000i 恒温振荡器(德国 IKA 公司);GENIUS3 旋涡混合器(德国 IKA 公司)。16%多抗霉素B可溶粒剂、多抗霉素标准品(兴农药业(中国)有限公司);乙腈(色谱纯)、乙酸(色谱纯)、乙酸铵(分析纯)、甲醇(分析纯)(北京中科仪友化工公司)。

1.2 田间试验

试验分别于2016年3—7月和2017年3—7月在山东德州、浙江宁波进行2 a 两地田间试验。供试西瓜品种为‘津花2010’(天津科润农业科技股份有限公司),进行早春露地地爬栽培。供试药剂为16%多抗霉素B可溶粒剂。按农药残留试验准则^[21]要求设计试验小区,具体设计见表1。每小区面积为30 m²,

表1 田间试验设计

Table 1 Field experiment design

试验项目 Test item	施药量 Spray rate per 666.7 m ² /g	施药次数 Spray frequency	采样时间 Sampling time/d
对照样品 Control sample	0.0	0	施药前 Before spraying、5、7、10
西瓜消解动态 Dissipation dynamics in watermelon	127.5	1	2 h、1、2、3、5、7、10、14、21
土壤消解动态 Dissipation dynamics in soil	127.5	1	2 h、1、2、3、5、7、10、14、21
最终残留 Final residues	85.0	3	5、7、10
最终残留 Final residues	85.0	4	5、7、10
最终残留 Final residues	127.5	3	5、7、10
最终残留 Final residues	127.5	4	5、7、10

每个处理3次重复,随机排列,处理间留保护带,另设空白对照区。

1.2.1 残留消解动态试验 16%多抗霉素B在西瓜上的残留消解动态参照文献^[22]的方法进行。西瓜结果初期(西瓜鸡蛋大小),用高剂量(每666.7 m² 127.5 g)16%多抗霉素B可溶粒剂均匀喷药在西瓜植株和土壤(在瓜园或附近选一块空地)上进行,喷药后分别2 h、1、3、5、7、10、14、21 d 采样,西瓜样品采集是试验小区内随机摘取4个生长正常、无病害的西瓜,装入样本容器中,贴好标签。采集土壤样本是随机采10个点,10 cm 深度,总量约1 kg 的土壤,装入样本容器中,贴好标签。

1.2.2 最终残留试验 16%多抗霉素B在西瓜上的最终残留,设定2个施药剂量:低剂量(推荐剂量)和

高剂量(推荐剂量的1.5倍)。低剂量制剂用药量为每666.7 m² 85 g,高剂量制剂用药量为每666.7 m² 127.5 g。每个剂量各设3次施药和4次施药2个处理,均匀喷雾,施药间隔期5 d。最后一次施药后5、7、10 d 取样。同时设清水作空白对照。西瓜和土壤样本的采集同1.2.1。

1.3 实验室样品制备与保存

田间样本在采集后,8 h 内运回实验室,冷冻保存。

将田间采集的西瓜切去瓜柄,纵向均匀地切成4~8瓣(双数),取不相邻的瓜瓣,分为2组。将第一组全部瓜瓣带皮切成2 cm 大小的块状,用匀浆机打成匀浆后,混匀,取2份150 g 样品,装入样品盒中,贴好标签。将第二组瓜瓣去除瓜皮部分,分别记录

瓜皮和瓜肉的质量。将瓜肉用匀浆机打成匀浆,混匀,取150 g样品2份,装入样品盒中,贴好标签。土壤样本碾碎后过筛,混匀,用四分法分取200 g样品2份,装入样品盒中,贴好标签。样品于-20 ℃条件下保存。残留消解动态样品与最终残留样品处理方法相同。

1.4 样品前处理

准确称取样品5.00 g置于50 mL离心管中,加入10.0 mL水:乙腈(30:70),静置10 min后,在振荡器上以350 r·min⁻¹振荡30 min后,再以9 500 r·min⁻¹离心3 min,取上清液1 mL过0.22 μm水系滤膜后待测。

1.5 UPLC-PDA 检测条件

色谱柱:Acquity UPLC BEH C₁₈(2.1 mm×100 mm,1.7 μm)柱;柱温:35 ℃;流速:0.2 mL·min⁻¹;进样量:10 μL;流动相条件:流动相为10 mmol·L⁻¹醋酸铵溶液pH=4(A)和乙腈+甲醇(1:1)(B),等度淋洗。流动相比比例为30:70(A:B),保持3 min;波长:262 nm。在此色谱条件下,多抗霉素B保留时间1.4 min左右。

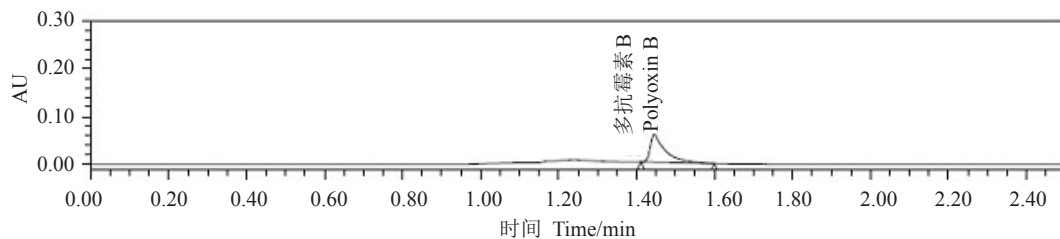


图1 多抗霉素B标准液色谱分析

Fig. 1 Chromatogram of polyoxin B in standard solution

多抗霉素B的最小检出量为 5.0×10^{-11} g,在西瓜全瓜、瓜肉、土壤中的最低检测质量分数均为0.100 mg·kg⁻¹。添加回收试验结果(表2)表明,多抗霉素B在添加质量分数为0.1~1.0 mg·kg⁻¹时,西瓜全瓜中的平均回收率为88.7%~100.6%,相对标准偏差为9.5%~13.9%;在西瓜瓜肉中的平均回收率为90.2%~94.6%,相对标准偏差为2.6%~11.8%;在土壤中的平均回收率为92.8%~100.0%,相对标准偏差为2.9%~6.5%。由此可见,应用本方法进行西瓜和土壤中多抗霉素B含量的测定能够得到较好的准确度和精密度。

2.3 多抗霉素B在西瓜和土壤中的消解动态

多抗霉素B在西瓜和土壤中消解动态结果见表3和表4。西瓜2 a两地的试验结果表明,施药后当

1.6 灵敏度、准确度和精密度

在上述样品前处理及上述1.5检测条件下,以目标物在检测器上产生2倍基线噪声信号时所对应的目标物浓度或含量计算检出限,确定多抗霉素B在西瓜、土壤中的最小检测量和最低检测浓度;另外进行添加回收率试验,多抗霉素B在西瓜全瓜、西瓜瓜肉和土壤中的添加质量分数0.1、0.5、1.0 mg·kg⁻¹,每个质量分数5次重复。计算多抗霉素B平均添加回收率和相对标准偏差。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

将多抗霉素B标品分别稀释成0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10 mg·L⁻¹系列标准工作液。以多抗霉素B标品质量浓度为横坐标,相对应的UPLC响应值(色谱峰面积)为纵坐标,绘制标准工作曲线。结果显示,多抗霉素B在0.05~10 mg·L⁻¹范围内线性关系良好,标准曲线为 $y=348\ 927x-6\ 918$,相关系数(R^2)为0.999 9。图1为多抗霉素B标准溶液的色谱图。

2.2 灵敏度、准确度和精密度

表2 西瓜全瓜、瓜肉和土壤中多抗霉素B添加回收率

Table 2 Recoveries of polyoxin B in watermelon, sarcocarp and soil

样品 Sample type	添加质 量分数 Spiking level/ (mg·kg ⁻¹)	回收率 Recovery/%					平均值 Mean	RSD /%
		1	2	3	4	5		
全瓜 Watermelon	0.1	105.5	97.6	78.4	84.0	78.0	88.7	13.9
	0.5	106.7	94.5	103.7	100.3	98.0	100.6	4.7
	1.0	103.5	79.9	87.1	93.0	93.5	91.4	9.5
瓜肉 Sarcocarp	0.1	96.0	94.6	91.5	90.3	91.3	92.8	2.6
	0.5	79.4	86.1	100.1	102.4	104.9	94.6	11.8
	1.0	99.5	84.8	87.9	89.3	89.2	90.2	6.2
土壤 Soil	0.1	102.2	95.5	103.7	88.6	95.1	97.0	6.3
	0.5	102.3	95.8	98.8	100.0	102.9	100.0	2.9
	1.0	103.1	87.6	90.2	91.3	91.5	92.8	6.5

表3 多抗霉素B在西瓜中的残留消解动态
Table 3 Degradation dynamics of polyoxin B in watermelon

时间 Time after application/d	2016年 In 2016				2017年 In 2017			
	山东 Shandong		浙江 Zhejiang		山东 Shandong		浙江 Zhejiang	
	残留量 Residue/ (mg·kg ⁻¹)	消解率 Degradation rate/%	残留量 Residue/ (mg·kg ⁻¹)	消解率 Degradation rate/%	残留量 Residue/ (mg·kg ⁻¹)	消解率 Degradation rate/%	残留量 Residue/ (mg·kg ⁻¹)	消解率 Degradation rate/%
0	0.398	-	0.319	-	0.324	-	0.357	-
1	0.209	47.49	0.201	36.99	0.209	35.49	0.197	44.82
3	0.159	60.05	0.152	52.35	0.151	53.40	0.145	59.38
5	<0.100	-	<0.100	-	0.140	56.79	0.139	61.06
7	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-
10	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-
14	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-
21	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-

表4 多抗霉素B在土壤中的残留消解动态
Table 4 Degradation dynamics of polyoxin B in soil

时间 Time after application/ d	2016年 In 2016				2017年 In 2017			
	山东 Shandong		浙江 Zhejiang		山东 Shandong		浙江 Zhejiang	
	残留量 Residue/ (mg·kg ⁻¹)	消解率 Degradation rate/%	残留量 Residue/ (mg·kg ⁻¹)	消解率 Degradation rate/%	残留量 Residue/ (mg·kg ⁻¹)	消解率 Degradation rate/%	残留量 Residue/ (mg·kg ⁻¹)	消解率 Degradation rate/%
0	0.903	-	0.829	-	0.853	-	0.927	-
1	0.717	20.50	0.698	15.80	0.669	21.57	0.671	27.62
3	0.209	76.86	0.255	69.24	0.242	71.63	0.224	75.84
5	0.199	77.96	0.178	78.53	0.145	83.00	<0.100	-
7	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-
10	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-
14	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-
21	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-	<0.100	-

天采样检测,在西瓜中多抗霉素B的残留量为0.319~0.398 mg·kg⁻¹;土壤2 a两地试验结果表明,施药后当天采样检测,在土壤中多抗霉素B的残留量为0.829~0.927 mg·kg⁻¹;随着采样时间的延长,其含量均逐渐降低。喷药时的天气条件(如温度、湿度、风速等)都可能导致在不同试验地点及不同年份西瓜和土壤中多抗霉素B的原始沉积量存在差异。2016年施药后3 d,两地的多抗霉素B在西瓜上消解

率均>50%,5 d后残留量均<0.100 mg·kg⁻¹。2017年施药后5 d在西瓜上还能检测到残留,但7 d后残留量均<0.100 mg·kg⁻¹。土壤中2 a两地多抗霉素B 3 d后消解率均>65%。多抗霉素B的消解率会因西瓜生长势、试验地温度、降雨、风速等外界条件的差异存在不同,但7 d后残留量均<0.100 mg·kg⁻¹。

多抗霉素B在西瓜和土壤中的消解动态参数见表5,结果显示,多抗霉素B在西瓜和土壤中的降解

表5 多抗霉素B在西瓜和土壤中的消解动态参数
Table 5 Degradation dynamics parameters of polyoxin B in watermelon and soil

年份 Year	样品 Sample	地点 Site	消解动态方程 The regressive equation	相关系数 Coefficient of correlation	半衰期 Half-life/d
2016	西瓜 Watermelon	山东 Shandong	$C_t = 0.344 3e^{-0.282 t}$	0.834 3	1.9
		浙江 Zhejiang	$C_t = 0.290 9e^{-0.232 t}$	0.894 2	2.6
	土壤 Soil	山东 Shandong	$C_t = 0.864 4e^{-0.337 t}$	0.875 4	1.9
		浙江 Zhejiang	$C_t = 0.850 1e^{-0.332 t}$	0.958 0	2.2
2017	西瓜 Watermelon	山东 Shandong	$C_t = 0.277 6e^{-0.158 t}$	0.842 3	3.4
		浙江 Zhejiang	$C_t = 0.285 3e^{-0.171 t}$	0.761 8	2.7
	土壤 Soil	山东 Shandong	$C_t = 0.872 4e^{-0.374 t}$	0.979 2	1.9
		浙江 Zhejiang	$C_t = 0.988 7e^{-0.484 t}$	0.986 9	1.6

注:t为消解时间/d;C_t为t时间时多抗霉素B残留量/(mg·kg⁻¹)

Note:t. Time of degradation/d, C_t. Residue of thidiazuron at T day (mg·kg⁻¹).

呈明显的负指数函数关系,符合一级动力学方程式($C_t = C_0 e^{-kt}$),是一个逐渐降低的过程。多抗霉素B在山东、浙江两地西瓜中的半衰期为1.9~3.4 d,在土壤中的半衰期为1.6~2.2 d。多抗霉素B在土壤半衰期比在西瓜中相对短些,说明多抗霉素B在土壤中降解速度快,对土壤环境的影响较小。

2.4 多抗霉素B在西瓜全瓜、瓜肉和土壤中的最终残留

2 a 两地试验表明,当施药量为每 666.7 m² 85 g 和每 666.7 m² 127.5 g 时,施药次数为3次和4次时,多抗霉素B在西瓜全瓜、瓜肉和土壤的最终残留量均<0.100 mg·kg⁻¹。各期空白对照样品均未检出多抗霉素B。

3 讨 论

本研究采用UPLC-PDA法检测了西瓜和土壤中多抗霉素B的残留量,多抗霉素B的最小检出量为 5.0×10^{-11} g,在西瓜全瓜、瓜肉、土壤中最低检测质量分数均为0.100 mg·kg⁻¹。李玉杰等^[23]用毛细管电泳-电致化学发光法测定土壤中的多抗霉素B,检出限为 9.2×10^{-5} g·L⁻¹。陶宁等^[20]建立了用甲醇和水作提取溶剂,利用HPLC测定多抗霉素B在稻田水和土壤中残留的方法。于福利等^[18]用甲醇和水作流动相提取,用高效液相色谱测定多抗霉素B残留。本研究利用V_水:V_{乙腈}=30:70提取,用醋酸铵溶液和乙腈+甲醇作流动相用超高效液相色谱进行测定,样品预处理过程相对简单,最小检出量低,灵敏度较高,重现性好。

利用本方法对西瓜和土壤中多抗霉素B进行消解动态和最终残留测定,结果表明,多抗霉素B在西瓜全瓜中的消解半衰期为1.9~3.4 d,在土壤中的消解半衰期为1.6~2.2 d。多抗霉素B在山东、浙江两地土壤中的消解半衰期差异较小。随着时间递增,多抗霉素B在西瓜和土壤中逐渐降解,降解速度前期较快,后期相对变慢并趋于平缓,用药5 d后西瓜和土壤中均已过半衰期。与陶宁^[16]研究多抗霉素(多种异构体的总和)在植烟土壤中的消解半衰期为10.34 d,与在鲜烟叶的消解半衰期为4.98 d相比,单测定多抗霉素B在西瓜和土壤中消解半衰期短。李雨晨^[17]研究了农用抗生素啶啉铜和春雷霉素在西瓜和土壤中的动态消解和最终残留,结果表明,啶啉铜在西瓜和土壤中的半衰期分别为1.5~1.7 d和1.1~

2.1 d,春雷霉素在西瓜和土壤中的半衰期分别为0.9~1.1 d和1.0~1.3 d,多抗霉素B与啶啉铜和春雷霉素相比,在西瓜和土壤上的半衰期相对较长,但也属于易降解农药。西瓜种植过程中的土壤类型、植株长势、栽培管理水平、环境因素等都对多抗霉素B的降解均起到复杂的作用。要具体详细了解多抗霉素B在西瓜和土壤里的移动、残留降解情况以及各单项因子如温度、湿度、降雨、风速、光照、微生物、植株生长势对多抗霉素B的消解所产生的具体影响及影响程度,还有待进一步研究。

从最终残留试验结果看,不同地区、不同施药浓度和次数下,多抗霉素B在西瓜全瓜、西瓜瓜肉和土壤中最终残留量均<0.100 mg·kg⁻¹,多抗霉素B消解迅速,同一地区内施药浓度及次数与其最终残留量均没有一定相关性,不同地区之间的环境因子影响可能较小。因此只要严格按照规定剂量使用,多抗霉素B可以安全地用于西瓜的生产,不会形成残留危害。

4 结 论

建立了多抗霉素B在西瓜和土壤中的残留检测方法。16%多抗霉素B可溶剂剂在山东、浙江两地2 a西瓜和土壤中的消解曲线均符合一级动力学方程。在田间试验条件下,西瓜全瓜中的消解半衰期为1.9~3.4 d,土壤中半衰期为1.6~2.2 d,多抗霉素B属易降解农药。在科学合理施用条件下,安全间隔期5 d后采收,多抗霉素B在西瓜中的残留量<0.100 mg·kg⁻¹。

参考文献 References:

- [1] 贺洪军. 西瓜绿色栽培新技术大全[M]. 北京:中国农业科学技术出版社,2015.
HE Hongjun. New techniques of watermelon cultivation[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2015.
- [2] MERZENDORFER H. Chitin metabolism in insects: structure, function and regulation of chitin synthases and chitinases[J]. Journal of Experimental Biology, 2003, 206(24): 4393-4412.
- [3] LI J, LI L, FENG C, CHEN Y, TAN H. Novel polyoxins generated by heterologously expressing polyoxin biosynthetic gene cluster in the sanN inactivated mutant of *Streptomyces ansochromogenes*[J]. Microbial Cell Factories, 2012, 11(1): 135.
- [4] ZHAO C M, HUANG T T, CHEN W Q, DENG Z X. Enhancement of the diversity of polyoxins by a thymine-7-hydroxylase homolog outside the polyoxin biosynthesis gene cluster.[J]. Ap-

- plied & Environmental Microbiology, 2010, 76(21): 7343-7347.
- [5] 乔广行,黄金宝,刘梅,周莹,李兴红. 10种杀菌剂对马铃薯黑痣病菌的室内毒力测定[J]. 中国植保导刊, 2016(12): 64-65.
QIAO Guangxing, HUANG Jinbao, LIU Mei, ZHOU Ying, LI Xinghong. Toxicity bioassay of 10 fungicides against *Rhizoctonia solani*[J]. China Plant Protection, 2016(12): 64-65.
- [6] 薛敏云,贺春娟,刘凤,尹冰. 5%多抗霉素AS防治苹果斑点落叶病的防效试验[J]. 山西果树, 2015(3): 4-5.
XUE minyun, HE Chunjuan, LIU Feng, YIN Bing. Field control effect against apple leaf cast by 5% polyoxin AS[J]. Shanxi Fruits, 2015(3): 4-5.
- [7] 王永山,陈华,丁世峰. 1%多抗霉素水剂防治黄瓜白粉病田间药效试验[J]. 上海蔬菜, 2013(2): 54.
WANG Yongshan, CHEN Hua, DING Shifeng. Field control effect against powdery mildew of cucumber by 1% polyoxin [J]. Shanghai Vegetables, 2013(2): 54.
- [8] 金龙,梁巧兰. 1.5%多抗霉素对温室番茄灰霉病防治效果试验[J]. 农业科技与信息, 2017(10): 88-89.
JIN Long, LIANG Qiaolan. Control effect against botrytis cinerea by 1.5% polyoxin in greenhouse[J]. Agricultural Science-Technology and Information, 2017(10): 88-89.
- [9] 李虎,李广华,戴爱梅. 多抗霉素防治西瓜枯萎病药效试验[J]. 新疆农业科技, 2016(1): 49-50.
LI Hu, LI Guanghua, DAI Aimei. Control effect against watermelon fusarium wilt by polyoxin[J]. Xinjiang Agricultural Science and Technology, 2016(1): 49-50.
- [10] LI R, LIU G, XIE Z J, HE X H, CHEN W Q, DENG Z X, TAN H R. PolY, a transcriptional regulator with ATPase activity, directly activates transcription of polR in polyoxin biosynthesis in *Streptomyces cacaoi*[J]. Molecular Microbiology, 2010, 75(2): 349-364.
- [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量:GB/T 2763-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
National Health and Family Planning Commission. National food safety standard—Maximum residue limits for pesticides in food:GB/T 2763-2014[S]. Beijing:China Standards Press, 2014.
- [12] The Japan Food Chemical Research Foundation. Table of MRLs for Agricultural Chemicals. <http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/agrdtl.php?a.inq=72400>.
- [13] SUN L, CHEN W Q, DENG Z X, ZHONG J J. Microbiological assay for quantitative determination of polyoxin B[J]. Process Biochemistry, 2009, 44(3): 361-364.
- [14] 胡月芳. 淮山中丙草胺和多抗霉素B的CE-ECL法同时检测[J]. 分子科学学报(中英文版), 2014, 30(6): 504-508.
HU Yuefang. Determination of pretilachlor and polyoxin B by CE-ECL in Huanshan[J]. Journal of Molecular Science (Chinese and English version), 2014, 30(6): 504-508.
- [15] 钟建江,孙力. 多氧霉素B的定量分析检测方法: 101302558 [P]. 2008-6-26.
ZHONG Jianjiang, SUN Li. A biological quantitative determination method for doxycycline B: 101302558[P]. 2008-06-26.
- [16] 陶宁. 多抗霉素在烟田生态系统中的残留降解及生态效应[D]. 长沙:湖南农业大学, 2012.
TAO Ning. The degradation and ecological effect of polyoxin in tobacco-ecosystems[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2012.
- [17] 李雨晨. 喹啉铜和春雷霉素在西瓜中的动态残留研究[D]. 泰安:山东农业大学, 2015.
LI Yuchen. Analysis of residues and dynamic of oxine-copper and kasugamycin in watermelon[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2015.
- [18] 于福利,宋喜峰,姜军侠,刘伟,雷琪. 多抗霉素B的高效液相色谱分析方法[J]. 农药, 2008, 47(3): 188-189.
YU Fuli, SONG Xifeng, JIANG Junxia, LIU Wei, LEI Qi. Determination of Polyoxin B by high performance liquid chromatography agrochemicals[J]. Agrochemicals, 2008, 47(3): 188-189.
- [19] 孙力. 多氧霉素B生物学定量检测方法的建立及其发酵条件的优化[D]. 上海:上海交通大学, 2009.
SUN Li. Establishment of a biological quantitative determination method for doxycycline B and optimization of fermentation conditions[D]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University, 2009.
- [20] 陶宁,龚道新,杨友才,伍一红,杨丽华. 稻田土壤及水中多抗霉素残留量的分析与检测方法研究[J]. 分析测试学报, 2012, 31(6): 715-719.
TAO Ning, GONG Daoxin, YANG Youcai, WU Yihong, YANG Lihua. A method on residue analysis of polyoxin in paddy soil and water[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(6): 715-719.
- [21] 中华人民共和国农业部. 农药残留试验准则: NY/T 788-2004 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
Chinese Ministry of Agriculture. Guideline on pesticide residue trials: NY/T 788- 2004[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2004.
- [22] 农业部农药检定所. 农药登记残留田间试验标准操作规程 [M]. 北京:中国标准出版社, 2007.
Institute for the Control of Agrochemicals. Standard operating procedures on pesticide registration residue fields trials[M]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [23] 李玉杰,周敏,马永钧,司长代,米娟,刘彩云,陈慧. 毛细管电泳-电致化学发光法测定土壤中的多抗霉素B[J]. 分析测试学报, 2011, 30(5): 537-542.
LI Yujie, ZHOU Min, MA Yongjun, SI Changdai, MI Juan, LIU Caiyun, CHEN Hui. Determination of polyoxin B in soils by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(5): 537-542.