

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20210126001

范金平, 张盈, 魏进, 等. 二氯喹啉酸及其代谢物残留的 QuEChERS-UHPLC/MS/MS 分析及其室内消解动态研究[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(4): 395-404

Fan J P, Zhang Y, Wei J, et al. Studies on simultaneous analysis of residues and dissipation dynamics of quinclorac and its metabolites in soil by QuEChERS-UHPLC-MS/MS [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(4): 395-404 (in Chinese)

二氯喹啉酸及其代谢物残留的 QuEChERS-UHPLC/MS/MS 分析及其室内消解动态研究

范金平^{1,2}, 张盈^{1,*}, 魏进¹, 罗世霞², 段婷婷¹

1. 贵州省农业科学院植物保护研究所, 贵阳 550092

2. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550025

收稿日期: 2021-01-26 录用日期: 2021-05-05

摘要: 建立二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯残留的 QuEChERS-UHPLC-MS/MS (ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry) 分析方法, 并研究室内培养条件下二氯喹啉酸的消解动态。样品经 1% 乙酸乙腈提取, C18 净化剂净化, C18 色谱柱分离, 电喷雾离子源(ESI⁺), 多反应监测(MRM)模式下分析。结果表明, 二氯喹啉酸及其代谢物溶剂标准曲线和基质标准曲线在 1.5 ~ 1 500 ng·mL⁻¹ 范围内线性良好, 回归分析可决系数(R^2) 为 0.9993 ~ 1.0000。在 0.001、0.03、0.3 和 3.0 mg·kg⁻¹ 添加浓度下, 二氯喹啉酸及二氯喹啉酸甲酯的平均添加回收率为 78.20% ~ 110.58%, 相对标准偏差为 1.43% ~ 8.98%。二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯测定方法的定量限为 0.001 mg·kg⁻¹; 在温度 25 °C、60% 湿度的室内条件下, 初始加入量为 0.3 mg·kg⁻¹ 时旱地土二氯喹啉酸的半衰期为 256.9 d, 水稻土的半衰期为 96.9 d; 初始加入量为 3.0 mg·kg⁻¹ 时旱地土的半衰期为 702.8 d, 水稻土的半衰期为 113.2 d。水稻土中 60 d 后才有二氯喹啉酸甲酯生成, 旱地土中 7 d 后就有二氯喹啉酸甲酯生成。该方法简单、灵敏、准确、快速, 能满足检测二氯喹啉酸及其代谢物在土壤中残留的要求。明确二氯喹啉酸的降解情况为二氯喹啉酸的生态风险评价和二氯喹啉酸的合理使用提供科学依据。

关键词: 二氯喹啉酸; 二氯喹啉酸甲酯; 旱地土; 水稻土; QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法

文章编号: 1673-5897(2022)4-395-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Studies on Simultaneous Analysis of Residues and Dissipation Dynamics of Quinclorac and Its Metabolites in Soil by QuEChERS-UHPLC-MS/MS

Fan Jinping^{1,2}, Zhang Ying^{1,*}, Wei Jin¹, Luo Shixia², Duan Tingting¹

1. Institute of Plant Protection, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550092, China

2. College of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China

Received 26 January 2021 accepted 5 May 2021

Abstract: A method for the simultaneous determination of quinclorac and its metabolites in soil by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) was established and the dissipation dynamics of quinclorac under lab conditions was investigated. The samples were extracted by acetonitrile containing 1% acetic acid and cleaned up by C18. The analytes were separated on a C18 column (50 mm×2.1 mm, 1.8 μm)

基金项目: 黔农科院基础性公益性专项([2020]15)

第一作者: 范金平(1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为农药残留与环境毒理, E-mail: 1006560146@qq.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: zhangying2012@126.com

and quantified by UHPLC/MS/MS system with selective ion quantitative determination in positive ion mode. The results showed that this method has good linearity in the range of $0.25 \sim 1\ 500\ \text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ under the optimized analysis conditions with coefficient of determination (R^2) of $0.9993 \sim 1.0000$. At the spiked concentration of 0.001, 0.03, 0.3, $3.0\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the recoveries of quinclorac and its metabolites in soil were ranged from 78.20% to 110.58%, with relative standard deviation (RSD) of 1.43% $\sim$ 8.98%. The limit of quantification (LOQ) of this method was $0.001\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. At the initial spiked concentration of $0.3\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the dissipation half-lives of quinclorac in dryland soil and paddy soil was 256.9 d and 96.9 d respectively; however, at $3.0\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ spiked concentration, the half-lives of quinclorac in dryland soil and paddy soil was increased to 702.8 d and 113.2 d. Quinclorac methyl ester was formed in paddy soil after 60 d and quinclorac methyl ester was formed in dry soil after 7 d of incubation. The developed method is simple, sensitive, accurate and rapid, and could meet the requirement of residue detection of quinclorac and its metabolites in soil. Evaluating the fate of quinclorac and its metabolites quinclorac methyl ester in soil is important in residue control, environmental risk assessment and the rational use of this herbicide.

Keywords: quinclorac; quinclorac methyl ester; dryland soil; paddy soil; QuEChERS; ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

二氯喹啉酸(quinclorac),又名快杀稗、稗草净、杀稗灵和神锄等^[1],结构式如图1(a)所示,是一种激素类内吸式喹啉酸类芽前、芽后低毒性除草剂,常用于稗草的防治^[2],它的作用方式是过度刺激生长,导致细胞膜破裂。由于具有施用适期宽、剂量小、防治效果好及持效期长等优点,常被广泛运用于防除稻田杂草^[3]。据相关报道,中国使用的除草剂中二氯喹啉酸的使用量排在前十,平均每年的销售额达4 121 万美元^[4]。但由于其持效期长,在土壤中易于积累而影响后茬作物的生长发育^[5-6],导致后茬作物畸形生长;例如,在烟-稻轮作系统下,施用超过推荐剂量25%时二氯喹啉酸会增加后茬作物烟叶的畸形率,从而使烟叶产量降低^[7]。此外,残留在环境中的二氯喹啉酸会导致动物生长发育不良,生殖异常以及变态发育^[8]。因此,人们也越来越重视其对动植物产生的危害。目前有关二氯喹啉酸代谢途径的研究很少,在微生物降解的研究中发现分枝杆菌(*Mycobacterium* sp.)F4 可以通过脱氯的方式或羧基甲基化产生甲酯化合物^[9],二氯喹啉酸甲酯(quinclorac methyl ester)是二氯喹啉酸的代谢物,结构式如图1(b)所示,其毒性略低于母体且会使肝脏、甲状腺等组织产生病理学变化,从而导致动物生长发育不良,且二氯喹啉酸甲酯在植物体内可以转化为二氯喹啉酸,二氯喹啉酸甲酯的半致死浓度(LD_{50}) $>2\ 000\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (鼠急性经口)^[10]。

二氯喹啉酸检测的方法有气相色谱法^[11-12]、液相色谱法^[13-15]、生物测定法^[16]和超高效液相色谱-质谱法^[3,17-18]等。气相色谱法需要更换溶剂,操作比较

复杂且检出限高;高效液相色谱法受基质干扰较大;生物测定方法受环境影响较大;液质联用法有检测时间短、灵敏度高、定性能力好等特点。黄思琦等^[3]采用液相色谱-串联质谱法测定处于模拟自然条件下稻田环境中的水稻植株、土壤和水中二氯喹啉酸的残留,采用被酸化乙腈作为提取溶剂,分散固相萃取净化,操作简单,灵敏度高,但并未测定代谢物二氯喹啉酸甲酯的残留量;对于二氯喹啉酸及其代谢物的检测方法,王一茹等^[11]利用气相色谱同时检测二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯的残留量,但该方法需使用甲基化试剂(重氮甲烷)将样品转化为甲酯后进行检测,该方法前处理复杂,溶剂量大,分析时间长。QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)方法的样品平均回收率高于85%,干扰物质少,溶剂量小,操作简便、快速。本研究运用改进的 QuEChERS,选用不同提取剂(乙腈、含有1% 乙酸的乙腈)、不同种类的净化剂 N-丙基乙二胺(PSA),C18,C18+石墨化碳黑(GCB),PSA+GCB;结合 UPLC-MS/MS 分析方法同时检测旱地土、水稻土中二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯残留,同时研究土壤中二氯喹啉酸在室内条件下的残留消解。明确二氯喹啉酸在土壤中的降解情况为二氯喹啉酸的生态风险评价和二氯喹啉酸的合理使用提供依据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 仪器、试剂与材料

Ultimate 3000/TSQ Vantage 型超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS,美国 Thermo Fisher 公司);

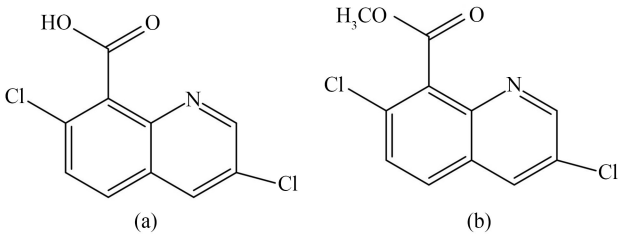


图 1 二氯喹啉酸和二氯喹啉酸甲酯结构式
Fig. 1 The structural formula of quinclorac and quinclorac methyl ester

ACQUITY UPLC 型 HSS T3 C18 色谱柱(50 mm×2.1 mm,1.8 μm);高通量组织研磨器(CK200 型,北京托摩根生物有限公司,中国),电子分析天平(BSA224S-CW,精度为 0.0001 g,德国 Sartorius 公司);多管涡旋仪(MS200,杭州瑞诚仪器有限公司,中国);台式高速离心机(TG16-11 型,湖南平凡科技有限公司,中国);0.22 μm 有机滤膜(日本岛津公司)。
二氯喹啉酸(99.2%,沈阳化工研究院农药检验室国家农药质量监督检验中心,中国)、二氯喹啉酸甲酯(98.0%,Dr. Ehrenstorfer 公司,德国)标准品。色谱纯甲醇,分析纯乙腈,色谱纯甲酸,分析纯乙酸;实验用水为屈臣氏蒸馏水。

1.2 土壤样品的理化性质

旱地土和水稻土分别取 200 g,分析土壤理化性质,结果如表 1 所示。

表 1 土壤理化性质		
Table 1 Soil physical and chemical properties		
指标 Index	旱地土 Dryland soil	水稻土 Paddy soil
铵态氮/(mg·kg ⁻¹) Ammonium-N/(mg·kg ⁻¹)	0.8321	0.7256
硝态氮/(mg·kg ⁻¹) Nitrate-N/(mg·kg ⁻¹)	0.5565	0.0723
速效钾/(mg·kg ⁻¹) Available potassium /(mg·kg ⁻¹)	581.6	940.1
有效磷/(mg·kg ⁻¹) Available phosphorus /(mg·kg ⁻¹)	79.53	9.723
有机质/(mg·kg ⁻¹) Organic matter/(mg·kg ⁻¹)	9.446	21.57
pH	6.364	7.312

1.3 标准溶液的配制

准确分别称取二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯标样 0.0100 g (精确到 0.0001 g),用色谱纯甲醇配制 10 mL 1 000 mg·L⁻¹ 的标准储备液,保存于 4 ℃ 冰箱中。取二氯喹啉酸及其代谢物标准储备液适量,用色谱纯甲醇稀释制得二氯喹啉酸及其代谢物标准工作溶液,标准工作液浓度分别为 30.0、3.0、0.3 和 0.01 mg·L⁻¹。

1.4 设计试验

参考《化学农药环境安全评价试验准则标准》,采用室内培养法,设置不同处理。将土壤样品放在培养箱中,调节培养温度 25 ℃、湿度 60%,预培养 14 d^[19]。根据二氯喹啉酸的田间推荐剂量去设置 2 个水平的二氯喹啉酸处理和空白对照组^[19]。根据中国农药信息网显示,采用了 40 g·hm⁻²,总有效成分含量为 70%,按照土壤密度 1.5 g·cm⁻³,采取地表 10 cm 厚的土层来换算成单位质量土壤施药剂量^[19],推荐剂量为 0.3 mg·kg⁻¹。最终浓度为 0 mg·kg⁻¹(CK)、0.3 mg·kg⁻¹(T1)、3 mg·kg⁻¹(T10)。0 为空白对照。T1 为二氯喹啉酸田间最大田间推荐剂量,T10 是 10 倍的推荐剂量。每个处理设置 4 个平行。实验过程中旱地土定期补充灭菌水,保持所有处理的土壤最大持水量维持在 60%,水稻土用水淹没即可。采样时间 1、7、15、30、60 和 100 d。采样后将样品保存于-80 ℃ 冰箱中。

1.5 样品的前处理与检测

准确称取 5.00 g(精确到 0.01 g)均质土壤试样于 50 mL 塑料离心管,加入 5.0 mL 屈臣氏蒸馏水,加入含 1% 乙酸的乙腈溶液 10 mL,涡旋振荡 10 min,加入 5.00 g NaCl 混匀,涡旋振荡 5 min,5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min,取上清液 1.5 mL 到 2 mL 离心管(装有 50 mg C18)中,涡旋 2 min,5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min,取上清液过 0.22 μm 的有机滤膜,滤液加屈臣氏蒸馏水(V:V=1:1)后供超高效液相色谱串联质谱仪测定。

1.6 色谱与质谱条件

ACQUITY UPLC 型 C18 色谱柱(50 mm×2.1 mm,1.8 μm);流速 0.3 mL·min⁻¹;柱温 35 ℃;进样量 5 μL;流动相 A 为 0.1% 的甲酸水,B 为甲醇;洗脱程序:0~0.5 min 20% B;0.5~1.5 min 20%~95% B;1.5~3.5 min 95% B;3.5~4.5 min 95%~20% B;4.5~5.0 min 20% B。

ESI 离子源,扫描方式为多反应监测(MRM)模

式,毛细管电压 3.2 kV,离子源温度 350 ℃,脱溶剂温度 330 ℃,辅助气(N₂)流速 3 L·min⁻¹,鞘气(N₂)流速 9 L·min⁻¹,碰撞气为氩气。二氯喹啉酸及其代谢物定性、定量离子对等质谱分析参数如表 2 所示。

1.7 基质效应

为考察基质效应(ME)的影响,采用标准曲线测定法来测定土壤的基质效应,即分析了空白土壤基质标准溶液和纯溶剂标准溶液,绘制标准曲线,以二者的斜率比来判定基质效应的强弱^[20]。

$$ME = \left(\frac{S_m}{S_s} - 1 \right) \times 100\%$$

式中: S_m 为基质标准曲线的斜率, S_s 为溶剂标准曲线的斜率^[20]。

当 ME 为 0 时,表明不存在基质效应的影响;当 ME 为 -20% ~ 20% 时表明存在弱基质效应;当 ME 为 -50% ~ -20% 或 20% ~ 50% 时表明存在中等基

质效应;当 $ME \leq -50\%$ 或 $>50\%$ 时表明存在强基质效应^[21]。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 色谱、质谱条件的确定

二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯采用 ESI⁺源,标准品直接进样,在 MRM 模式下进行分析。黄思琦等^[3]和梁亚杰等^[22]在研究二氯喹啉酸时都采用了 ESI 源,在质量过滤器(Q1)检测母离子;碰撞反应室(Q2)的碰撞器施加一定电压,母离子被击碎产生相应的碎片离子;质量过滤器(Q3)只检测特征碎片。在 Q1 下把二氯喹啉酸和二氯喹啉酸甲酯区分开,再经过液相色谱柱的分离,使二氯喹啉酸和二氯喹啉酸甲酯保留时间不同。结合标准液进样和保留时间选择相对丰度最高的子离子用于定量,第二高的用于定性。二氯喹啉酸及二氯喹啉酸甲酯离子的裂解方式及相应的子离子如图 2 所示。

表 2 二氯喹啉酸及二氯喹啉酸甲酯的保留时间及质谱分析参数

Table 2 Retention times and MS/MS parameters of quinclorac and quinclorac methyl ester

化合物 Compound	保留时间/min Retention time/min	分子离子(m/z) Parent ion (m/z)	子离子(m/z) Product ion (m/z)	锥孔电压/V Cone voltage/V	碰撞电压/eV Collision energy/eV
二氯喹啉酸 Quinclorac	2.71	(+)242.042	224.118* /161.136	54	17/37
二氯喹啉酸甲酯 Quinclorac methyl ester	2.94	(+)255.889	223.950* /160.989	70	17/38

注:* 定量离子。

Note: * quantitative ion.

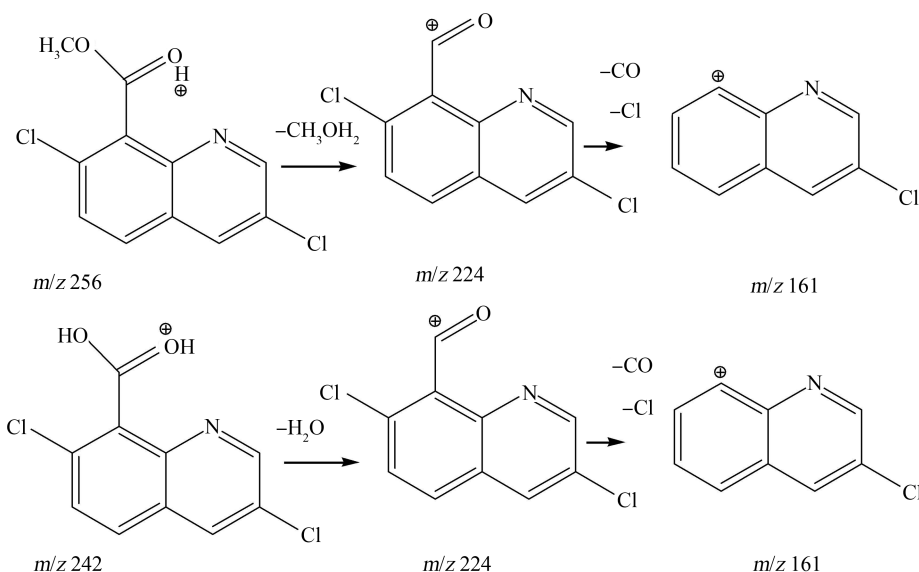


图 2 二氯喹啉酸甲酯和二氯喹啉酸分子离子的裂解方式及相应的子离子

Fig. 2 The cleavage mode of quinclorac methyl ester and quinclorac and the corresponding product ions

二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯在 C18 色谱柱上保留效果好,梯度洗脱,提高样品的分析效率并减少了强保留杂质在色谱柱的积累。试验选择了甲醇-0.1% 甲酸水溶液、0.1% 甲酸水-乙腈组成的流动相体系,研究了不同流动相对二氯喹啉酸及二氯喹啉酸甲酯洗脱效果的影响。以甲醇-0.1% 甲酸水为流动相时,二氯喹啉酸及二氯喹啉酸甲酯能获得较好的色谱峰和稳定的信号强度。因此流动相采用甲醇-0.1% 甲酸水溶液,在梯度洗脱条件下,溶剂标准溶液色谱图如图 5(b)所示。

2.2 净化方法的选择

2.2.1 提取剂的选择

QuEChERS 方法中,乙腈为常用的提取溶剂^[23],溶解性能好,能够溶解多种物质包括有机、无机以及气体等。由于不同农药结构的不同,pH 对提取效果影响较大,实验人员在乙腈中加入不同比例的试剂,如乙酸,取得了更好的回收率^[24-26]。参考黄思琦等^[3]采用酸化的乙腈作为提取剂,比较了乙腈、1% 乙酸乙腈为提取剂时 2 种土壤的加标回收率。以乙腈为提取剂时($n=6$),旱地土和水稻土中二氯喹啉酸的平均回收率分别为 25.15%、25.21%,低于 NY788—2018 标准中所允许的回收率范围(70% ~ 120%)^[27];以 1% 乙酸乙腈为提取剂时,旱地土和水稻土中的二氯喹啉酸的平均回收率分别为 86.17%、80.10% (图 3);因此选择 1% 乙酸乙腈为提取剂。1% 乙酸乙腈的 pK_a 值为 7.642,而二氯喹啉酸的

pK_a 值为 4.34。杨丽华^[28]研究得出了高岭石对二氯喹啉酸的吸附量随着 pH 值的增加而减少,在 pH 值为 4 时,其吸附量达到最大值,再加上二氯喹啉酸具有羧基显酸性,根据原理,所以 1% 乙酸乙腈有利于二氯喹被提取。

2.2.2 净化剂的选择

PSA 中含 2 个氨基,属于氨基吸附剂,通过氢键能够除去有机酸、脂肪酸和糖等物质;C18 是一种非极性、广谱性的净化剂,能有效去除提取液中微量的非极性杂质;GCB 吸附剂表面有极强的吸附性,能够去除色素。梁亚杰等^[22]在测定二氯喹啉酸及其代谢物在糙米中的残留时选用的净化剂中含有 C18;本研究分别以 PSA、C18、C18+GCB、PSA+GCB 为净化剂比较其回收率($n=6$)。旱地土采用 C18 为净化剂时二氯喹啉酸的平均回收率(86.17%)优于 PSA、PSA+GCB、C18+GCB 为净化剂时二氯喹啉酸的平均回收率(45.84%、40.66%、46.54%),水稻土采用 C18 为净化剂时二氯喹啉酸的平均回收率(80.10%)优于 PSA、PSA+GCB、C18+GCB 为净化剂时二氯喹啉酸的平均回收率(49.81%、40.46%、54.96%),如图 4 所示。

2.3 基质效应、方法的线性范围与定量限

采用旱地土、水稻土基质空白溶液及溶剂配制二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯质量浓度为 1 500、750、150、75、15、7.5、1.5 和 0.25 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液,在步骤 1.6 优化后的试验条件下测定,横坐

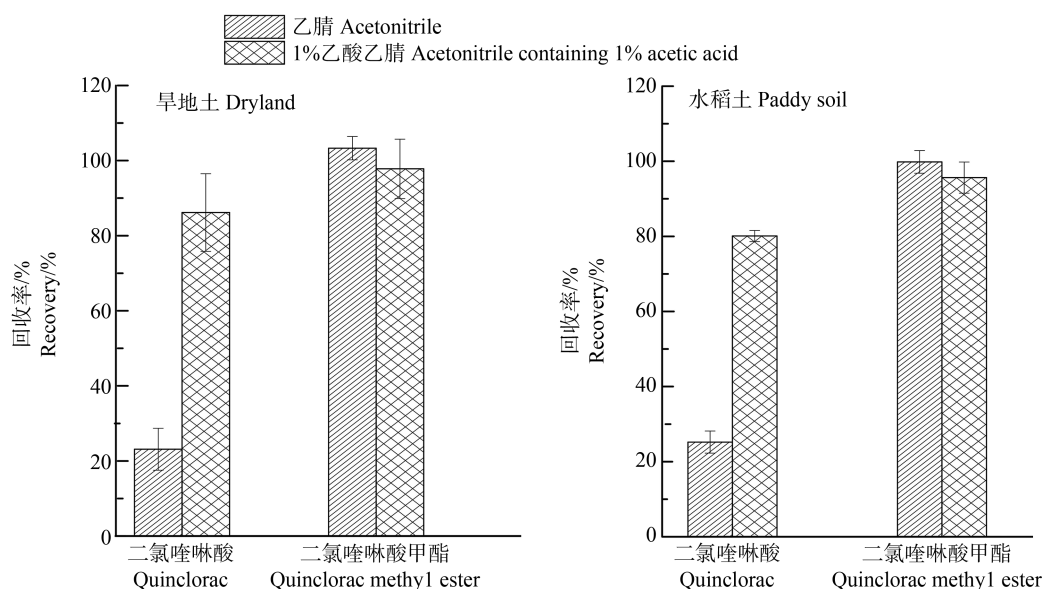


图3 不同提取剂条件下旱地土和水稻土中二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯加标回收率

Fig. 3 Recovery rates of quinclorac and quinclorac methyl ester in dryland soil and paddy soil with different extracting solution

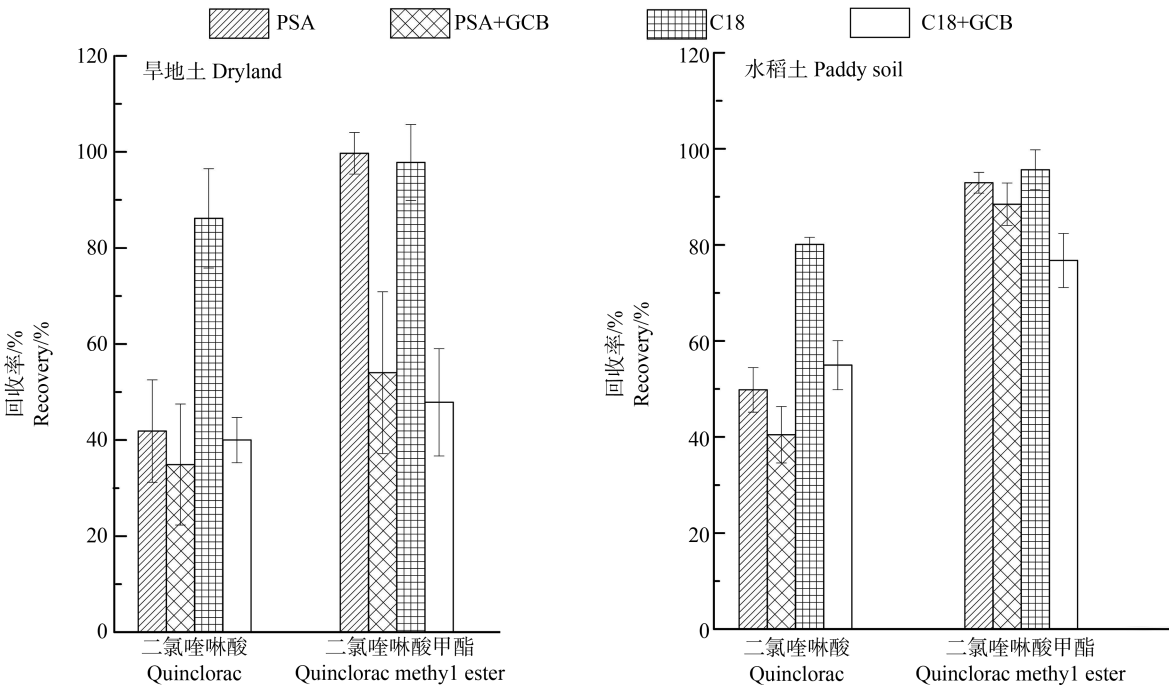


图 4 不同净化剂条件下旱地土和水稻土中二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯加标回收率

注:PSA 表示 N-丙基乙二胺;GCB 表示石墨化碳黑。

Fig. 4 Recovery rates of quinclorac and quinclorac methyl ester in dryland soil and paddy soil with different purifying agent

Note: PSA means N-(n-propyl) ethylendiamine; GCB means graphitized carbon black.

标为标准溶液的质量浓度($x, \text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$),纵坐标(y)为相应的峰面积,绘制标准曲线,二氯喹啉酸的回归方程和相关系数如表 3 所示。结果显示,二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯在 $0.25 \sim 1\,500 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 浓度范围内均呈良好的线性关系,回归分析可决系数(R^2)为 $0.9993 \sim 1.0000$ 。通过添加回收实验,以最小添加浓度作为方法的定量限(LOQ),二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯方法 LOQ 为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,结果如表 3 所示。

2.4 添加回收试验结果

用不含二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯

的水稻土和旱地土做添加回收实验。结果显示,在 $0.001, 0.030, 0.300$ 和 $3.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 4 个添加水平下,旱地土、水稻土中二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯的回收率在 $78.20\% \sim 110.58\%$ 之间,相对标准偏差(RSD)在 $1.43\% \sim 8.98\%$ 之间,表明本方法均有较好的精密度和准确度,符合农药残留分析的要求(表 4)。水稻土(加标浓度 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的 MRM 图谱如图 5(c)所示。

如图 5 所示,空白水稻土中不含二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯,100 d 后水稻土中还有二氯喹啉酸,并且有二氯喹啉酸甲酯生成。

表 3 二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯的基质效应、回归方程、可决系数(R^2)和定量限(LOQ)

Table 3 Matrix effects, regression equations, coefficient of determination (R^2) and limit of quantification (LOQ) of quinclorac and quinclorac methyl ester

化合物 Compound	基质 Matrix	基质效应/% Matrix effects/%	线性方程 Regression equation	R^2	LOQ/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
二氯喹啉酸 Quinclorac	溶剂 Solvent	—	$y=3627.7x-15995$	0.9999	—
	旱地土 Dryland	-6.517	$y=3391.3x-6519.9$	1.000	0.0010
	水稻土 Paddy soil	-6.357	$y=3397.1x-8790.4$	0.9997	0.0010
二氯喹啉酸甲酯 Quinclorac methyl ester	溶剂 Solvent	—	$y=16530x-22807$	1.000	—
	旱地土 Dryland	-17.42	$y=13651x+96636$	0.9993	0.0010
	水稻土 Paddy soil	-13.32	$y=14329x-83783$	0.9997	0.0010

表 4 旱地土、水稻土中二氯喹啉酸及其代谢物二氯喹啉酸甲酯的加标回收率和 RSD ($n=6$)

Table 4 Spiked recoveries and RSD of quinclorac and quinclorac methyl ester in dryland soil and paddy soil ($n=6$)

农药 Pesticides	基质 Matrix	添加水平 Spiked concentration							
		0.001 mg·kg ⁻¹		0.03 mg·kg ⁻¹		0.3 mg·kg ⁻¹		3 mg·kg ⁻¹	
		回收率/%		回收率/%		回收率/%		回收率/%	
		Recovery rate/%	RSD/%	Recovery rate/%	RSD/%	Recovery rate/%	RSD/%	Recovery rate/%	RSD/%
二氯喹啉酸 Quinclorac	旱地土 Dryland	89.56±0.0434	3.89	89.29±0.0832	7.45	81.73±0.0444	3.63	78.2±0.0592	4.63
	水稻土 Paddy soil	86.59±0.0526	4.56	88.53±0.0416	3.68	81.8±0.0296	2.42	84.08±0.0170	1.43
二氯喹啉酸 甲酯 Quinclorac methyl ester	旱地土 Dryland	90.23±0.0692	6.25	88.02±0.0723	6.36	101.5±0.0606	6.16	94.42±0.0947	8.94
	水稻土 Paddy soil	100.3±0.0551	5.53	110.58±0.0177	1.96	103.47±0.0401	4.15	90.7±0.0990	8.98

注:RSD 表示相对标准偏差。
Note: RSD means relative standard deviation.

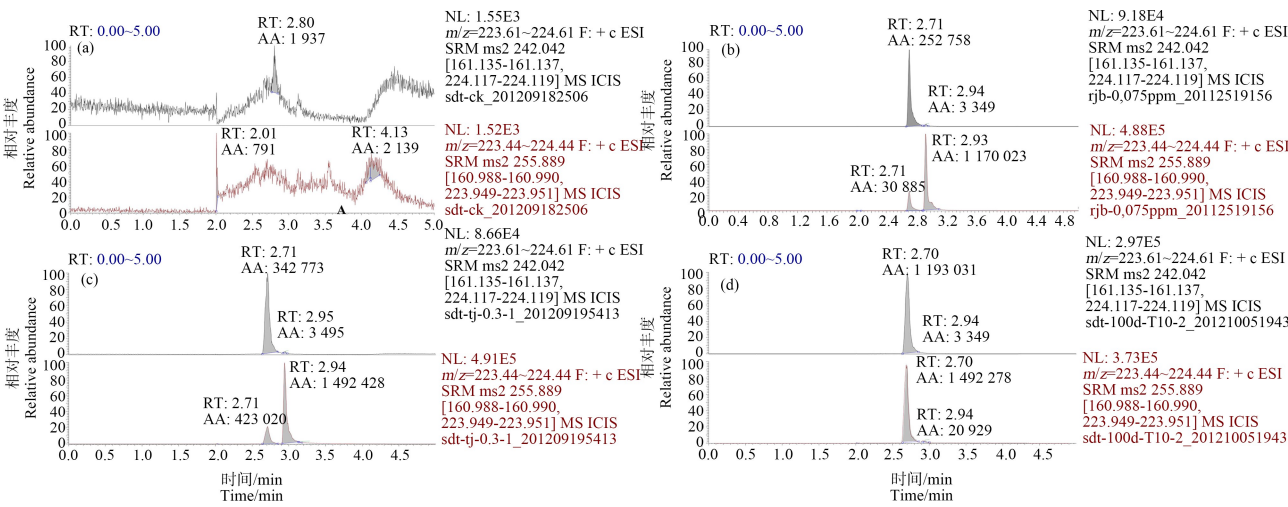


图 5 空白水稻土基质中二氯喹啉酸及二氯喹啉酸甲酯溶剂标和水稻土添加条件下水稻土样品色谱图

注:(a) 水稻土空白;(b) 0.075 mg·kg⁻¹ 浓度溶剂标;(c) 0.3 mg·kg⁻¹ 添加;(d) 水稻土 100 d 样品。

Fig. 5 Chromatography of paddy soil matrix blank, quinclorac and quinclorac methyl ester solvent standard and matrix standard, sample with quinclorac and quinclorac methyl ester in paddy soil

Note: (a) Paddy soil blank; (b) 0.075 mg·kg⁻¹ solvent standard; (c) 0.3 mg·kg⁻¹ addition; (d) 100 d sample of paddy soil.

2.5 室内培养条件下二氯喹啉酸在 2 种土壤中的降解动态及二氯喹啉酸基质的生成

经过 100 d 室内培养,二氯喹啉酸在 2 种土壤中的消解情况呈现出先快后慢的变化趋势。2 个水平的二氯喹啉酸在水稻土中的初始沉积量分别是 0.2678 mg·kg⁻¹和 2.823 mg·kg⁻¹,在旱地土中分别是 0.2519 mg·kg⁻¹和 2.387 mg·kg⁻¹。随着实验时间

的延长,二氯喹啉酸的残留量逐渐降低。施药 100 d 后 2 个水平的二氯喹啉酸在水稻土中的消解率 T1 为 65.09%,T10 为 64.32%;旱地土 T1 为 27.03%,T10 为 13.99%。施药 100 d 后水稻土中二氯喹啉酸最终残留量分别为 0.0935 mg·kg⁻¹和 1.007 mg·kg⁻¹,旱地土中二氯喹啉酸最终残留量分别为 0.1838 mg·kg⁻¹和 2.053 mg·kg⁻¹。

二氯喹啉酸的消解动态及二氯喹啉酸甲酯的生成如图 6 所示。二氯喹啉酸在土壤中的消解动态参数如表 5 所示。二氯喹啉酸在 2 种土壤中的半衰期在 96 ~ 702 d 之间,培养 100 d 后土壤中仍有较高浓度的二氯喹啉酸残留,7 d 以后在 有 氧 培 养 的 旱 地 土 中 就 有 二 氯 喹 啉 酸 甲 酯 生 成,60 d 后 在 厌 氧 水 稻 土 中 才 有 二 氯 喹 啉 酸 甲 酯 生 成。所以,残留的二氯

喹啉酸对土壤微生物长期风险是可能存在的,会导致动物生长发育不良、发育异常以及生殖异常,从而 影响自然界动物的多样性和丰度^[29],二氯喹啉酸甲酯的残留量均<0.1 mg·kg⁻¹,低于国家标准中规定的二氯喹啉酸在水稻上的最大残留量(1 mg·kg⁻¹),但由于其在植物体内可以转化为二氯喹啉酸^[30],所以二氯喹啉酸残留物的问题不容忽视。

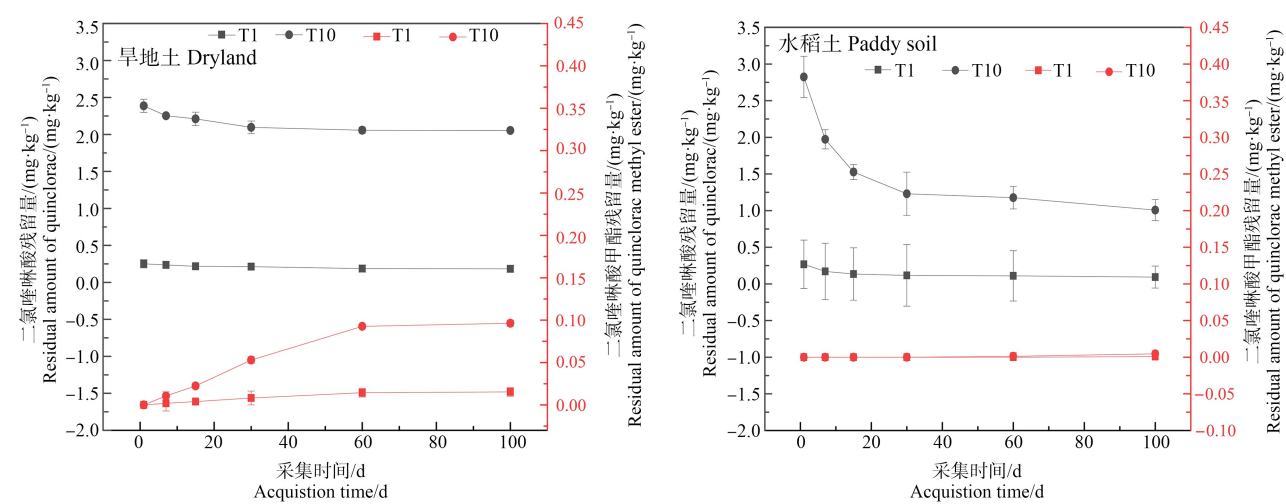


图 6 二氯喹啉酸在旱地土和水稻土中的消解及二氯喹啉酸甲酯在旱地土和水稻土中的生成
Fig. 6 The dissipation of quinclorac and generation of quinclorac-methyl ester in dryland soil and paddy soil

表 5 二氯喹啉酸在旱地土和水稻土中的消解动态参数

Table 5 Dissipation parameters of quinclorac in dryland soil and paddy soil

基质 Matrix	处理组 Treatment	消解动态方程 Resolving dynamic equation	相关系数(<i>r</i>) Correlation coefficient (<i>r</i>)	半衰期/d Half-life/d
旱地土 Dryland	T1	$C_t=0.2314e^{-0.00269t}$	0.8619	256.9
	T10	$C_t=2.225e^{-0.000986t}$	0.7271	702.8
水稻土 Paddy soil	T1	$C_t=0.1589e^{-0.00612t}$	0.7936	96.9
	T10	$C_t=1.8174e^{-0.00715t}$	0.7563	113.2

注:T1 表示 0.3 mg·kg⁻¹;T10 表示 3.0 mg·kg⁻¹。
Note: T1 represents 0.3 mg·kg⁻¹; T10 represents 3.0 mg·kg⁻¹.

通讯作者简介:张盈(1988—),女,博士,助理研究员,主要研究方向为农药残留与环境毒理。

参考文献 (References):

[1] 陈虹,钟明,唐昊冶,等. 高效液相色谱法测定土壤中的二氯喹啉酸[J]. 土壤, 2016, 48(2): 337-342
Chen H, Zhong M, Tang H Y, et al. Determination of quinclorac in soil samples with high performance liquid chromatography (HPLC) [J]. Soils, 2016, 48(2): 337-342 (in Chinese)
[2] Norsworthy J K, Bangarwa S K, Scott R C, et al. Use of

propanil and quinclorac tank mixtures for broadleaf weed control on rice (*Oryza sativa*) levees [J]. Crop Protection, 2010, 29(3): 255-259
[3] 黄思琦,郭珍玲,牟仁祥,等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定模拟稻田环境中水、土壤和水稻植株中二氯喹啉酸残留[J]. 农药学报, 2020, 22(5): 831-836
Huang S Q, Guo Z L, Mou R X, et al. Determination of quinclorac residue in paddy water, soil and rice plants in a simulated paddy environment based on QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2020, 22 (5): 831-836 (in

- Chinese)
- [4] 南方农药编辑部选编. 2016 年中国六大作物上最畅销农药及其销售额排行榜[J]. 南方农药, 2017(5): 45-48
South Pesticide Editorial Office eds. Top-selling pesticides and their sales list on China's six major crops in 2016 [J]. South Pesticide, 2017(5): 45-48 (in Chinese)
- [5] Li Z M, Shao T J, Min H, et al. Stress response of *Burkholderia cepacia* WZ1 exposed to quinclorac and the biodegradation of quinclorac [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2009, 41(5): 984-990
- [6] Grossmann K, Kwiatkowski J. The mechanism of quinclorac selectivity in grasses [J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2000, 66(2): 83-91
- [7] 左涛, 刘华山, 韩锦峰, 等. 二氯喹啉酸胁迫下降解菌对烤烟叶片中活性氧及保护酶的影响[J]. 河南农业科学, 2010, 39(12): 36-39
Zuo T, Liu H S, Han J F, et al. Effects of degradation bacteria on reactive oxygen species and protective enzymes of tobacco leaves under quinclorac stress [J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2010, 39(12): 36-39 (in Chinese)
- [8] 宋稳成, 余苹中. 二氯喹啉酸的生态毒理学研究进展[J]. 农药科学与管理, 2006, 27(9): 13-17
Song W C, Yu P Z. Advances of research on eco-toxicology of quinclorac [J]. Pesticide Science and Administration, 2006, 27(9): 13-17 (in Chinese)
- [9] Li Y Y, Chen W, Wang Y S, et al. Identifying and sequencing a *Mycobacterium* sp. strain F4 as a potential bioremediation agent for quinclorac [J]. PLoS One, 2017, 12(10): e0185721
- [10] Food and Agriculture Organization of United Nation. Pesticide residues in food [R]. Geneva: World Health Organization, 2018
- [11] 王一茹, 刘长武, 牛成玉, 等. 二氯喹啉酸在稻田水、土壤和作物中残留动态研究[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 27-30
Wang Y R, Liu C W, Niu C Y, et al. The dissipation and residue of quinclorac in rice field water, soil and rice plant [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 1996, 17(1): 27-30 (in Chinese)
- [12] Mastovská K, Lehotay S J. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1040(2): 259-272
- [13] 郑雄志, 曾维爱, 赵松义, 等. 高效液相色谱技术检测烟草和植烟土壤中的二氯喹啉酸残留量[J]. 中国烟草学报, 2013, 19(2): 17-22
Zheng X Z, Zeng W A, Zhao S Y, et al. Determination of quinclorac residues in tobacco and soil using HPLC coupled to photodiode array detector [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2013, 19(2): 17-22 (in Chinese)
- [14] 张倩, 郭伟, 宋超, 等. 二氯喹啉酸在不同土壤中的降解规律及其影响因子[J]. 中国烟草科学, 2013, 34(6): 83-88
Zhang Q, Guo W, Song C, et al. Degradation dynamics of quinclorac and its influencing factors in four soils [J]. Chinese Tobacco Science, 2013, 34(6): 83-88 (in Chinese)
- [15] 苗辉, 杨小娟, 程丹丹, 等. 环境因子对土壤中二氯喹啉酸降解的影响[J]. 南京农业大学学报, 2014, 37(4): 144-148
Miao H, Yang X J, Cheng D D, et al. Effects of environmental factors on the degradation of quinclorac in soil [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2014, 37(4): 144-148 (in Chinese)
- [16] 徐子晶, 逯州, 向殿福. 二氯喹啉酸药害的生物测定[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(23): 12762-12763, 12772
Xu Z J, Lu Z, Xiang D F. Bioassay determination of quinclorac phytotoxicity on peanut [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38(23): 12762-12763, 12772 (in Chinese)
- [17] 苑学霞, 郭栋梁, 赵善仓, 等. 二氯喹啉酸在水稻、土壤和田水中消解动态及残留[J]. 生态环境学报, 2011, 20(S1): 1138-1142
Yuan X X, Guo D L, Zhao S C, et al. Residues and degradation dynamics of quinclorac in paddy plant, soil and paddy water [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2011, 20(S1): 1138-1142 (in Chinese)
- [18] 纪律, 李启, 李伟营, 等. 超高效液相色谱-三重四级杆质谱法测定水中二氯喹啉酸残留[J]. 预防医学, 2020, 32(12): 1283-1286
Ji L, Li Q, Li W Y, et al. Determination of quinclorac residues in water by ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Preventive Medicine, 2020, 32(12): 1283-1286 (in Chinese)
- [19] 杜鹏强. 氟乐灵对土壤微生物及氮循环的影响[D]. 武汉: 华中师范大学, 2018: 30
Du P Q. Effects of trifluralin on the soil microbial and nitrogen cycling [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2018: 30 (in Chinese)
- [20] 孔光辉, 师君丽, 李勇, 等. QuEChERS-UHPLC-MS/MS 法测定烟草中硝苯菌酯[J]. 分析试验室, 2018, 37(9): 1062-1065
Kong G H, Shi J L, Li Y, et al. Determination of 2,4-DNOPC in tobacco by UHPLC-MS/MS based on

- QuEChERS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(9): 1062-1065 (in Chinese)
- [21] 范金平, 张盈, 魏进, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定芒果中氟吡菌酰胺、肟菌酯及其代谢物残留量[J]. 农药, 2020, 59(7): 516-522
- Fan J P, Zhang Y, Wei J, et al. Determination of fluopyram, trifloxystrobin and its metabolite in mango by QuEChERS-UHPLC-MS/MS [J]. Agrochemicals, 2020, 59(7): 516-522 (in Chinese)
- [22] 梁亚杰, 许春琦, 杜颖, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定水稻中二氯喹啉酸及其代谢物的残留[J]. 农药, 2021, 60(2): 118-122, 127
- Liang Y J, Xu C Q, Du Y, et al. Determination of quinclorac and its metabolites in rice based on QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2021, 60(2): 118-122, 127 (in Chinese)
- [23] 刘亚伟, 董一威, 孙宝利, 等. QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J]. 食品科学, 2009, 30(9): 285-289
- Liu Y W, Dong Y W, Sun B L, et al. Summary of application of QuEChERS method in multi-residue determination of pesticides in food [J]. Food Science, 2009, 30(9): 285-289 (in Chinese)
- [24] 张景. PLC 法同时测定大麻花及叶中 5 种大麻素类成分的含量[EB/OL]. (2019-08-29) [2021-01-26]. <https://doi.org/10.13863/j.issn1001-4454.2019.08.023>
- [25] 林涛, 邵金良, 刘兴勇, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定热带水果中杀虫双残留[J]. 色谱, 2018, 36(12): 1223-1227
- Lin T, Shao J L, Liu X Y, et al. Determination of bisultap residue in tropical fruits by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(12): 1223-1227 (in Chinese)
- [26] 谢景丽, 李凌云, 刘新艳, 等. 改进的 QuEChERS-液相色谱串联质谱法快速测定中草药中 147 种农药残留[J]. 农产品质量与安全, 2016(2): 65-69
- Xie J L, Li L Y, Liu X Y, et al. Rapid determination of 147 pesticide residues in Chinese herbal medicines by improved QuEChERS- liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2016(2): 65-69 (in Chinese)
- [27] 中华人民共和国农业农村部. 农药残留试验准则: NY/T 788—2018 [S]. 北京: 中华人民共和国农业农村部, 2018
- [28] 杨丽华. 二氯喹啉酸在几种矿物和土壤中的吸附-解吸及机理研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2014: 72-73
- Yang L H. The adsorption-desorption of quinclorac on some minerals and soils and its mechanism [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2014: 72-73 (in Chinese)
- [29] Resgalla C Jr, Noldin J A, Tamanaha M S, et al. Risk analysis of herbicide quinclorac residues in irrigated rice areas, Santa Catarina, Brazil [J]. Ecotoxicology, 2007, 16(8): 565-571
- [30] Food and Agriculture Organization of United Nation. Pesticide Residues in Food [EB/OL]. Geneva: World Health Organization, (2018-5-26). [Http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/pests_pesticides/jmpr-report-2015/quinclorac.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/pests_pesticides/jmpr-report-2015/quinclorac.pdf) ◆