DOI:10.12441/spyswjs.20230511004 [文章编号] 1673-1689(2024)11-0080-10

热加工条件下蔬菜中的氯氰菊酯降解行为研究

崔译文 杨方威 于 航 姚卫蓉 于志龙 谢云飞*

(江南大学食品学院,江苏 无锡,214122)

摘要:氯氰菊酯是一种拟除虫菊酯杀虫剂,因其高效、低毒等优点被广泛用于蔬菜种植中,因此造成了大量残留。目前,氯氰菊酯在蔬菜热加工过程中的降解行为尚不清楚。作者构建了茼蒿中氯氰菊酯和3-苯氧基苯甲酸(3-PBA)的高效液相色谱(high performance liquid chromatography,HPLC)同时检测方法,研究了茼蒿热加工过程中残留的氯氰菊酯的降解行为。结果表明,以体积分数0.1%的乙酸-乙腈为提取溶剂、超声提取15 min、100 mg石墨化炭黑(GCB)净化样品时提取效果最佳,回收率为93%~106%。对茼蒿进行热加工处理后发现,烫漂使氯氰菊酯降解了16.87%,未检测到3-PBA;炒制使氯氰菊酯降解了76.76%,但有少量的3-PBA生成。通过质谱共检测到3种降解产物,结合理论计算推测出氯氰菊酯的降解途径。该研究可为氯氰菊酯及其代谢物的膳食暴露评估提供依据。

关键词:氯氰菊酯;3-苯氧基苯甲酸;热加工;降解;高效液相色谱

Study on Cypermethrin Degradation Under Thermal Processing in Vegetables

*CUI Yiwen YANG Fangwei YU Hang YAO Weirong YU Zhilong XIE Yunfei**

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University,Wuxi 214122, China)

Abstract: Cypermethrin, a pyrethroid insecticide, is widely used due to its high efficiency and low toxicity, leading to significant residues in vegetables. However, its degradation behavior during thermal processing of vegetables remains unclear. This study developed a simultaneous high performance liquid chromatography (HPLC) method for the determination of cypermethrin and 3-phenoxybenzoic acid (3-PBA) in crown daisy to investigate the degradation of cypermethrin residues during thermal processing. The results showed that the optimal extraction conditions for cypermethrin were achieved using 0.1% acetic acid-acetonitrile as the extraction solvent, ultrasonic extraction for 15 minutes, and sample purification with 100 mg of graphitized carbon black (GCB), resulting in recoveries between 93% and 106%. After thermal processing, blanching caused a 16.87% degradation of cypermethrin, with no 3-PBA detected, while stir-frying led to a 76.76% degradation of cypermethrin, with trace amounts of 3-PBA detected. Three degradation products were detected by mass spectrometry, and combined with theoretical calculations, the degradation pathway of cypermethrin was suggested. This study can provide a basis for the dietary exposure assessment of cypermethrin and its metabolites.

Keywords: cypermethrin; 3-phenoxybenzoic acid; thermal processing; degradation; high performance liquid chromatography

拟除虫菊酯类杀虫剂(pyrethroid insecticides,PIs)因广谱、高效、低毒被广泛应用,但这也导致其在果蔬中的大量残留[1]。长期低剂量接触PIs可能会引起慢性疾病,并对生物体的神经、内分

基金项目:国家"十四五"重点研发计划项目(2022YFF1100803);国家自然科学基金项目(32261133623);中国博士后科学基金面上资助项目(2020M680064)。

通信作者:谢云飞(1982—),女,博士,教授,博士研究生导师,主要从事食品安全快速检测、食品保鲜及机理研究。E-mail:xieyunfei@jiangnan.edu.cn

收稿日期:2023-05-11 **修回日期:**2023-07-30

泌和生殖系统产生毒害作用[2]。近年来，关于PIs超标的报道屡见不鲜，例如：2021年贵州省市场监督管理局发布贵阳市某蔬菜摊香芹中的氯氟氰菊酯和氟氯氰菊酯残留超标；2022年海南省市场监督管理局在某商贸公司的香芹中检出氯氰菊酯残留超标。此外，有研究表明叶菜类蔬菜中杀虫剂检出率明显高于根茎类蔬菜[3]。上海市农产品质量安全中心对叶菜类蔬菜中的农药残留进行分析，发现茼蒿中的杀虫剂残留检出率最高，超标率也较高[4]。因此，对茼蒿中氯氰菊酯的残留及加工降解行为进行研究显得尤为重要。

大多数新鲜蔬菜在食用前需要经过加工处理，而加工方式会导致蔬菜中杀虫剂残留的变化趋势有所不同[5]。目前，农产品中杀虫剂残留检测主要针对的是未经加工的初级农产品，没有考虑加工过程对蔬菜中杀虫剂残留的影响，从而影响了消费者对膳食暴露水平的准确评估[6]。因此，在评估某种杀虫剂残留行为特性时，不仅要考虑食品本身的杀虫剂残留，还要对加工后的食品进行杀虫剂残留研究。美国环境保护署早在1996年就定义了加工因子（processing factor，PF）这一概念，是指加工过程对食品中农药残留水平的影响[7]。因此，研究不同加工过程对蔬菜中杀虫剂残留和PF的影响具有重要意义。

在食品加工过程中，杀虫剂可能会降解为毒性更强的产物[8]，因此检测这些产物显得尤为重要。研究表明，3-PBA是大多数PIs（如氯氰菊酯、溴氰菊酯、氯氟氰菊酯等20多种）共同的降解产物[9]。已经证实3-PBA能够转移到牛奶[10]、果汁[11]、农产品[12]中，且毒性可能更强[13]。由于食品基质的复杂性，目前还没有能够同时检测蔬菜中PIs及其降解产物的定量方法，因此有必要建立一种能够同时检测PIs及其降解产物的方法。另外，PIs在蔬菜热加工过程中的降解行为尚不清楚，需要进一步探究其降解途径。作者以茼蒿为叶菜类蔬菜代表，建立了茼蒿中氯氰菊酯及其降解产物的HPLC同时检测方法，用于研究茼蒿热加工过程中氯氰菊酯残留量的变化，检测其主要降解产物，并计算PF。通过密度泛函理论（density functional theory，DFT）计算与超高效液相色谱串联飞行时间质谱（ultra high performance liquid chromatography-time of flight mass spectrometric，UHPLC-TOF/MS）相结合分析氯氰菊酯较为完整的降解途径，为蔬菜热加工过程中PIs残留的准确评估提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜茼蒿：无锡市滨湖区永辉超市。3-PBA标准品（纯度>98%）：上海阿拉丁生化科技有限公司；氯氰菊酯标准品（纯度>98%）：北京百灵威科技有限公司；乙腈（色谱纯）、乙酸（色谱纯）、磷酸（分析纯）、氯化钠（分析纯）、醋酸钠（分析纯）、无水硫酸镁（分析纯）：国药集团化学试剂有限公司；N-丙基乙二胺（primary secondary amine，PSA）、GCB、C_{18}：杭州微米派科技有限公司。

1.2 仪器与设备

电子分析天平：ME204E型，梅特勒托利多仪器有限公司；超纯水系统：Milli-Q型，美国Millipore公司；干式氮吹仪：ZGDCY型，上海梓桂仪器有限公司；台式离心机：Thermo Scientific型，美国赛默飞世尔科技公司；涡旋振荡仪：Vortex-Genie型，美国Scientific Industries公司；超声清洗机：TM-020型，无锡台铭环保科技有限公司；HPLC：Ultimate3000型，美国赛默飞世尔科技公司；UHPLC-TOF/MS：CQUITYI-Class plus Synapt XS型，美国沃特世公司。

1.3 样品制备

选取适量新鲜茼蒿，用超纯水清洗2~3 min，去除表面污染物，并在自然条件下晾干。将洗净的茼蒿于15 mg/L的氯氰菊酯溶液中浸泡30 min，然后在通风橱中室温风干，使茼蒿上的氯氰菊酯残留质量分数为7~10 mg/kg。

称取100 g经过处理后的茼蒿，对其进行热加工处理。具体加工过程如下：

1）烫漂：将样品浸入烧开的沸水（100 ℃）中烫漂，分别处理0、1、2、3、4、5 min。

2）炒制：向炒锅中加入25 mL花生油，预热至250~280 ℃，将样品加入锅中不断搅拌炒制，分别处理0、1、2、3、4、5 min。

1.4 氯氰菊酯和3-PBA的HPLC同时检测方法

对GB 23200.113—2018中的QuEChERS前处理方法[14]稍加改进，以适用于茼蒿样品的前处理。将茼蒿置于研钵中研磨，称取10.000 g样品于

50 mL塑料离心管中，加入10 mL体积分数0.1%的乙酸-乙腈溶液、1 g醋酸钠，超声提取15 min，再加入1 g氯化钠，涡旋混匀。接着加入4 g无水硫酸镁，剧烈振荡1 min，于4 200 r/min下离心5 min。吸取6 mL上清液于15 mL离心管中，加入100 mg的GCB和900 mg无水硫酸镁，涡旋混匀1 min，4 200 r/min离心5 min。准确吸取1.5 mL上清液于15 mL离心管中，在40 ℃下氮气吹干，然后加入1.5 mL乙腈复溶，过0.22 μm有机滤膜，最后使用HPLC进行检测。

HPLC法同时检测3-PBA和氯氰菊酯的色谱检测条件参考李金永[15]的方法。色谱柱为SunFire C_{18}柱（4.6 mm×250 mm×5 μm），柱温25 ℃，流量1.0 mL/min，检测波长210 nm，进样量10 μL。流动相A为乙腈，流动相B为体积分数0.1%的磷酸水溶液。采用梯度洗脱程序：0~10 min，流动相A的体积分数从45%升至85%；10~20 min，流动相A的体积分数为85%。

1.5 基质效应计算

以各色谱峰的峰面积为纵坐标，以氯氰菊酯和3-PBA的质量分数为横坐标，绘制标准曲线，得到茼蒿基质曲线方程和乙腈溶剂标准曲线方程及相关校准曲线斜率[16]，按式（1）[17]计算基质效应。

$$M=(a/b-1)\times 100\% \quad (1)$$

式中：

M——基质效应，%；

a——空白基质溶液中标准品的校准曲线斜率；

b——乙腈中标准品的校准曲线斜率。

1.6 PF计算

根据公式（2）计算热加工过程中残留的氯氰菊酯的PF，以评估氯氰菊酯的残留变化[18]。

$$F_p=C_t/C_0 \quad (2)$$

式中：

F_p——加工因子；

C_t——热加工后的氯氰菊酯残留质量分数，mg/kg；

C_0——热加工前的氯氰菊酯残留质量分数，mg/kg。

当F_p<1时，表示氯氰菊酯残留减少；当F_p=1时，表示氯氰菊酯残留无变化；当F_p>1时，表示氯氰菊酯残留聚集。

1.7 氯氰菊酯的量子化学计算方法

氯氰菊酯的结构来自PubChem（https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound）。使用Gaussian 03W软件，在B3LYP/6-311G++（d，p）水平上对氯氰菊酯的结构进行优化。计算分子静电势（molecular electrostatic potential，MEP）、电荷分布、最高占据轨道（highest occupied molecular orbital，HOMO）、最低空轨道（lowest unoccupied molecular orbital，LUMO）、亲核/亲电位点等，并对其结构特点和反应特性进行分析。根据DFT结果提出可能的降解途径。

1.8 UHPLC-TOF/MS产物鉴定方法

色谱柱为Hypersil Gold C_{18}柱（2.1 mm×100 mm×1.9 μm），柱温35 ℃，流量0.3 mL/min，进样量3 μL。离子源为电喷雾离子源（electrospray ionization，ESI）。正离子模式（ESI^+）下流动相A为乙腈，流动相B为体积分数0.1%的甲酸水溶液（含5 mmol/L甲酸铵）；负离子模式（ESI^-）下流动相A为乙腈，流动相B为体积分数0.1%的甲酸水溶液。采用梯度洗脱程序：0~2 min时，流动相A的体积分数为5%；2~20 min时，流动相A的体积分数为5%~100%；20~23 min时，流动相A的体积分数为100%；23~25 min时，流动相A的体积分数为5%。在全扫描模式下，分别使用ESI^+模式和ESI^-模式采集m/z在50~800的MS数据。正、负离子模式下的喷雾电压分别为5.5 kV和-4.5 kV，离子喷雾电压为4 kV，离子源温度为110 ℃。脱溶剂为氮气，温度稳定在450 ℃，流量为800 L/h[19]。

1.9 统计分析

每组试验进行3次，所有数据均采用Microsoft Excel处理。采用Origin 2022b制图。使用IBM SPSS Statistics 23中的Duncan检验进行显著性分析，P<0.05表示差异显著。

2 结果与讨论

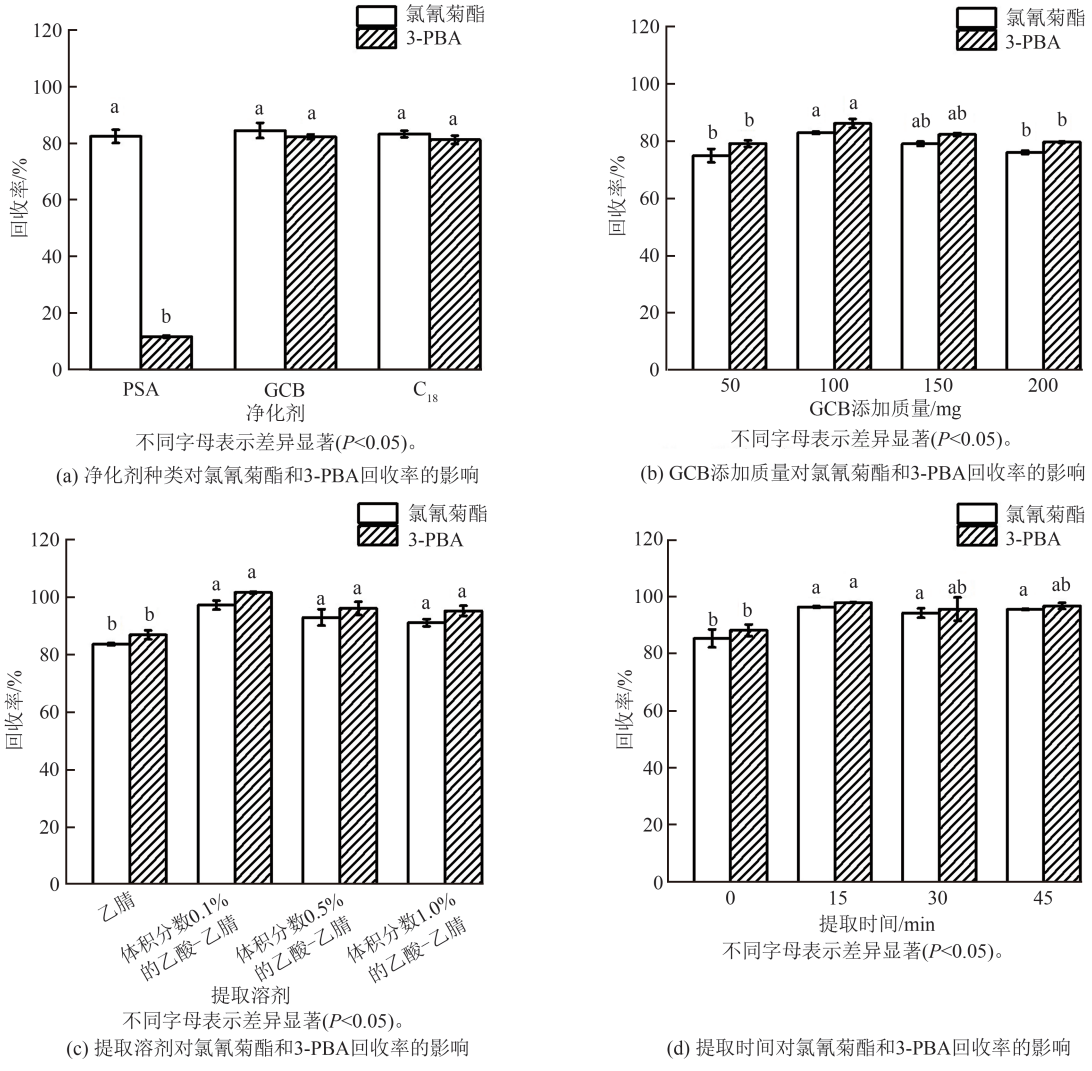
2.1 提取条件优化

QuEChERS方法是目前分析果蔬中农药残留最常用的前处理方法，是通过净化剂与样品中的杂质相互作用来吸附杂质，从而达到净化的目的[20]。使用GB 23200.113—2018中的QuEChERS方法对含有氯氰菊酯和3-PBA的茼蒿进行检测，加标质量分数为10 mg/kg。结果显示，氯氰菊酯

的回收率为（93.21±2.33）%，而3-PBA的回收率仅为（12.35±0.36）%。由于该提取方法测定的3-PBA回收率过低，需要对提取方法进行优化。

QuEChERS方法中常用的净化剂主要包括PSA、GCB和C_{18}等。PSA主要用于去除蔬菜样品中的糖类、有机酸和金属离子等，GCB用于吸附样品中的色素，而C_{18}主要用于去除样品中的脂类和蛋白质等成分[21]。在空白茼蒿基质中加入一定质量分数的氯氰菊酯和3-PBA，并分别加入100 mg不同的净化剂，比较不同净化剂的净化效果，见图1（a）。结果表明，加入PSA后3-PBA的回收率仅为（12.35±0.36）%，可能是由于PSA将3-PBA净化脱除，从而导致其回收率较低，因此不选择PSA作为净化剂。比较GCB和C_{18}的提取效果发现，当分别添加100 mg GCB和100 mg C_{18}后，2种物质的回收率分别为83%~86%和82%~85%。考虑到茼蒿基质颜色较深，GCB可以有效吸附茼蒿基质中的色素成分，因此选择GCB作为净化剂。确定净化剂种类后，进一步比较了不同剂量的GCB对提取效果的影响，见图1（b）。结果表明，当GCB添加质量为100 mg时，氯氰菊酯和3-PBA的回收率均最高，为83%~87%，且基质颜色较浅，表明GCB添加质量为100 mg时对色素的吸附效果较好。随着GCB添加质量的增大，回收率逐渐降低，且考虑到经济效益，最终选择添加100 mg的GCB进行提取净化。

QuEChERS方法通常采用乙腈来提取样品中的农药，但乙腈对氯氰菊酯和3-PBA的提取效率并



不同字母表示差异显著（P<0.05）。

(a) 净化剂种类对氯氰菊酯和3-PBA回收率的影响

(b) GCB添加质量对氯氰菊酯和3-PBA回收率的影响

不同字母表示差异显著（P<0.05）。

不同字母表示差异显著（P<0.05）。

(c) 提取溶剂对氯氰菊酯和3-PBA回收率的影响

(d) 提取时间对氯氰菊酯和3-PBA回收率的影响

图1　不同处理条件对氯氰菊酯和3-PBA回收率的影响

Fig. 1　Effect of different treatment conditions on the recoveries of cypermethrin and 3-PBA

不高，回收率仅为83%~87%。有研究表明在乙腈中加酸不仅可以改善峰形、提高灵敏度，还可以提高农药的回收率[20]。因此，比较了不同体积分数的乙酸-乙腈对茼蒿中氯氰菊酯和3-PBA的提取效果，见图1(c)。结果表明，以乙腈为提取溶剂时，氯氰菊酯和3-PBA的回收率最低；而体积分数0.1%的乙酸-乙腈提取效果最好，为97%~102%。这主要是由于体积分数0.1%的乙酸-乙腈与醋酸钠形成pH约为5的醋酸-醋酸钠缓冲液，更适合提取农药[20]。因此，最终选择体积分数0.1%的乙酸-乙腈作为提取溶剂。

为了提高提取效果，采用超声提取法，并对超声时间进行了优化。加标质量分数设为10 mg/kg，分别进行0、15、30、45 min的超声提取，并计算氯氰菊酯和3-PBA的回收率，见图1(d)。结果显示，当超声时间为0 min时，回收率最低，为85%~89%；但随着超声时间的延长，氯氰菊酯和3-PBA的回收率差别较小，为94%~99%。为了节约前处理时间，最终选择加入提取溶剂后超声15 min提取茼蒿中的氯氰菊酯和3-PBA。

2.2 HPLC检测方法验证

使用空白茼蒿基质提取液和乙腈配制一定质量分数梯度的氯氰菊酯和3-PBA溶液，并在相同的HPLC检测条件下对其进行检测。2种物质的色谱结果见图2，其中氯氰菊酯在17.43、17.86、18.11 min处出峰，3-PBA在6.07 min处出峰。标准曲线和基质效应结果见表1。

当基质效应在-20%~20%时，基质效应不明显；当基质效应高于20%时，为明显的基质增强效应；当基质效应小于-20%时，为明显的基质抑制效应[22]。结果表明，2种物质在标准溶液及茼蒿基质中的标准曲线在试验质量分数范围内呈线性关系，且相关系数(R^2)大于0.99，线性关系良好。氯氰菊酯的基质效应为-21.53%，表现为基质抑制效应；3-PBA的基质效应为11.62%，基质效应不明显。由于氯氰菊酯的基质效应低于-20%，但3-PBA的基质效应在-20%~20%。为了得到更准确的结果，使用乙腈溶剂标准曲线对3-PBA定量，而氯氰菊酯则使用茼蒿基质标准曲线进行定量，并对基质效应进行校正，从而消除茼蒿基质的干扰，提高检测的准确度。

称取10.000 g不含氯氰菊酯和3-PBA的空白茼蒿，添加不同体积的标准储备液，使其质量分数分别为2.0、5.0、10.0 mg/kg。静置1 h使其被茼蒿充分吸收，然后按照优化后的提取净化方法对茼蒿中添加的农药进行提取，采用基质标准曲线或溶剂标准曲线计算氯氰菊酯和3-PBA的质量分数。每个样品重复测定5次，分别计算2种物质的加标回收率和相对标准偏差(relative standard deviation，RSD)。氯氰菊酯和3-PBA的加标回收率为95%~103%，RSD均小于5%，该方法的准确度和精密度均符合农药残留分析检测要求。

以3倍信噪比计算检出限(limit of detection，LOD)，10倍信噪比计算定量限(limit of quantitation，LOQ)[23]。氯氰菊酯和3-PBA在茼蒿基质中的LOD均为0.03 mg/kg，LOQ均为0.1 mg/kg。

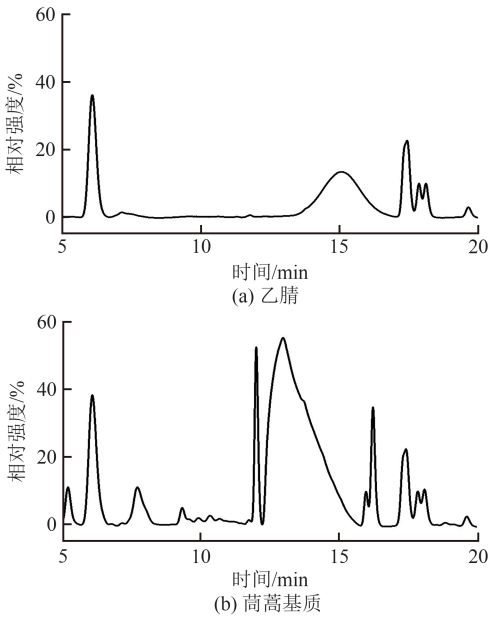


图2 氯氰菊酯和3-PBA在不同基质中的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of cypermethrin and 3-PBA in different matrices

表1 氯氰菊酯和3-PBA在乙腈和茼蒿中的回归方程、相关系数和基质效应

Table 1 Regression equation, correlation coefficient, and matrix effects of cypermethrin and 3-PBA in acetonitrile and crown daisy

化合物	基质	线性方程	R^2	基质效应/%
氯氰菊酯	乙腈	Y=0.667 3X+0.023 8	0.999 6	-21.53
	茼蒿	Y=0.523 6X+0.018 7	0.999 5	
3-PBA	乙腈	Y=1.027 5X+0.566 0	0.996 9	11.62
	茼蒿	Y=1.146 9X+0.733 0	0.999 3	

2.3　热加工过程中氯氰菊酯的降解动力学研究

2.3.1　烫漂

随着烫漂时间的延长，氯氰菊酯的质量分数变化较小，见表2。烫漂5 min后，茼蒿中的氯氰菊酯质量分数减少了16.87%，但没有检测到3-PBA的生成。这可能是因为生成的3-PBA较少，低于该方法的检出限；也可能是因为产物的亲水性更强，在高温条件下3-PBA溶解在水中，从而未在烫漂后的蔬菜上检测到。氯氰菊酯在烫漂过程中的降解符合零级动力学模型，见图3(a)。烫漂5 min后，氯氰菊酯的F_p为0.83。在烫漂过程中，氯氰菊酯的F_p不断降低，均小于1，表明无加工风险。

2.3.2　炒制

随着炒制时间的延长，氯氰菊酯的质量分数逐渐降低(见表2)。炒制5 min后，茼蒿中氯氰菊酯的质量分数减少了76.76%。这可能是由于氯氰菊酯发生了热降解，也可能是由于其疏水性较强，转移到油中导致其质量分数大幅度降低。因此，同时对其降解产物3-PBA进行检测，发现生成了少量的3-PBA，且3-PBA质量分数随炒制时间的延长不断增加，说明氯氰菊酯有所降解。氯氰菊酯在炒制过程的降解符合一级动力学模型，见图3(b)。在炒制过程中，氯氰菊酯的PF从0.53逐渐降低至0.23，均小于1，但还应综合考虑降解产物的毒性来评估加工风险。

表2　热加工时间对氯氰菊酯和3-PBA质量分数的影响

Table. 2　Effect of thermal processing time on the mass fraction of cypermethrin and 3-PBA

时间/min	烫漂		炒制	
	氯氰菊酯质量分数/(mg/kg)	3-PBA质量分数/(mg/kg)	氯氰菊酯质量分数/(mg/kg)	3-PBA质量分数/(mg/kg)
0	9.19±0.06	—	7.53±0.31	—
1	9.01±0.43	—	3.98±0.48	—
2	8.80±0.17	—	3.48±0.17	—
3	8.53±0.37	—	2.72±0.41	0.11±0.01
4	8.18±0.52	—	2.24±0.17	0.13±0.01
5	7.64±0.36	—	1.75±0.13	0.18±0.03

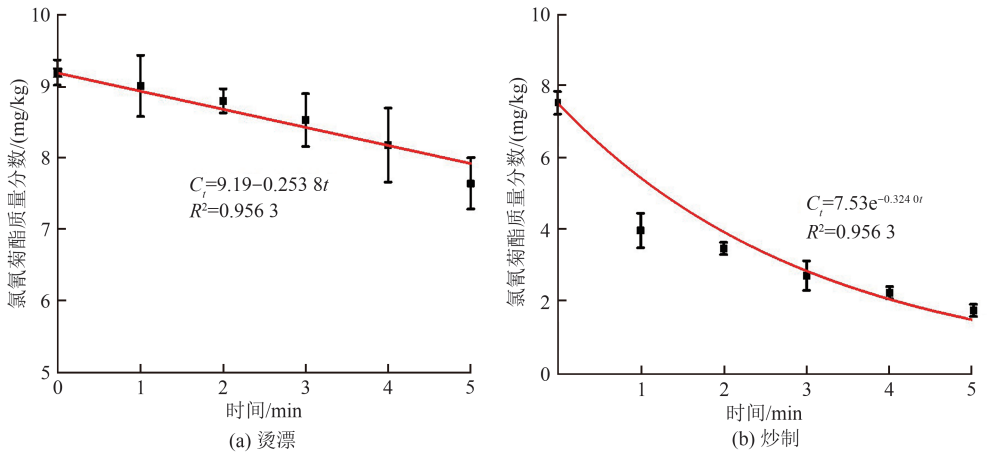


图3　氯氰菊酯在不同热加工过程中的降解动力学曲线

Fig. 3　Degradation kinetic curves of cypermethrin during different thermal processing processes

2.4　氯氰菊酯降解位点的DFT理论解析

使用B3LYP函数和6-311G++(d,p)对氯氰菊酯的构型进行优化，其重要电子特性可以通过MEP和前沿分子轨道(frontier molecular orbital，FMO)来确定。分子中最佳的亲电或亲核反应位点可以通过MEP来表示。MEP分析有助于直观地了解分子的相对极性，是识别分子反应位点、判别分子反应活性的有效方式[24]。MEP中红色部

位表示富电子，为负电荷或亲电区域，易受亲电试剂攻击；蓝色部位表示缺电子，为正电荷或亲核区域，易受亲核试剂的攻击；绿色则表示中性区域[25]。氯氰菊酯的MEP结果见图4，电荷分布以绿色的中性区域和蓝色的亲核区域为主，部分区域为红色的亲电区域。氯氰菊酯苯环上的H以及C(16)—H(39)区域有蓝色分布，说明该部分具有较强的吸引负电荷的能力；O(4)、O(5)以及N(6)—C(17)所在区域则以红色为主，具有较强的吸引正电荷的能力。这些位置均为潜在的化学反应位点，表明酯键和氰基更容易发生化学反应。同时，还利用DFT计算了氯氰菊酯的FMO来进一步分析降解途径。FMO的能级包括HOMO和LUMO。HOMO表示作为电子供体的轨道，能量最高，最易失去电子，所受束缚最小；LUMO则表示电子受体的轨道，能量最低，最易获得电子[26]。因此，FMO决定了电子转移和得失，其能级差与能量对分析分子的化学特征具有重要意义[27]。氯氰菊酯中各原子对HOMO和LUMO的贡献如图4所示，正相以红色表示，负相以绿色表示。根据FMO分析，氯氰菊酯的E_{HOMO}(−6.594 9 eV)和E_{LUMO}(−1.428 3 eV)之间的能隙为5.166 6 eV，性质相对稳定。

2.5 氯氰菊酯降解途径的提出与产物鉴定

根据DFT理论计算并结合文献[28]提出氯氰菊酯较为完整的降解途径，见图5。氯氰菊酯经过水解，酯键的C—O断裂，生成b_1，b_1再经过水解脱氰生成c_1，c_1不断被氧化从而形成e_1(3-PBA)，e_1上的H被羟基取代生成f_1。为进一步验证氯氰菊酯的降解途径，对含有氯氰菊酯的茼蒿进行炒制处理，并采用UHPLC-TOF/MS对热加工处理后的样品进行检测。根据氯氰菊酯的提取色谱图、相关的碎片丢失规则和质谱图对产物结构进行鉴定，除c_1和d_1以外，其他3种降解产物经质谱检测后均被发现，其质谱图见图6，离子碎片信息见表3。氯氰菊酯在正离子模式下被检测出来，而它的降解产物则是在负离子模式下解析。氯氰菊酯的主要降解产物为3-PBA，与文献中的研究结果一致[9,28]。值得注意的是，也有研究发现，3-PBA的毒性效应强于其母体PIs[13]。

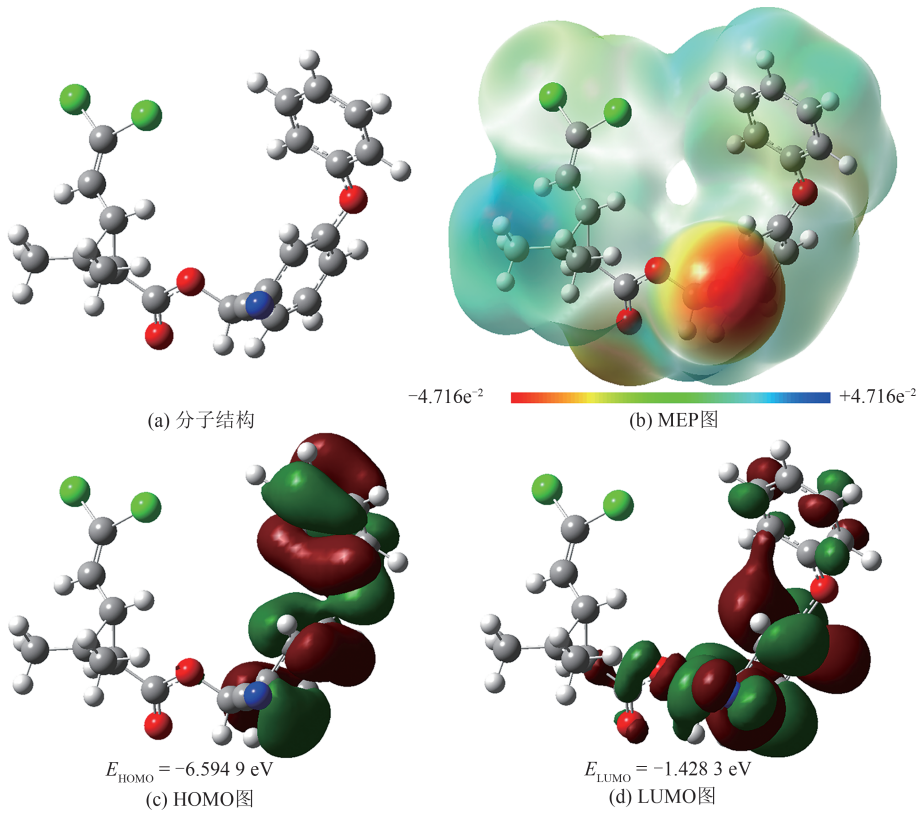
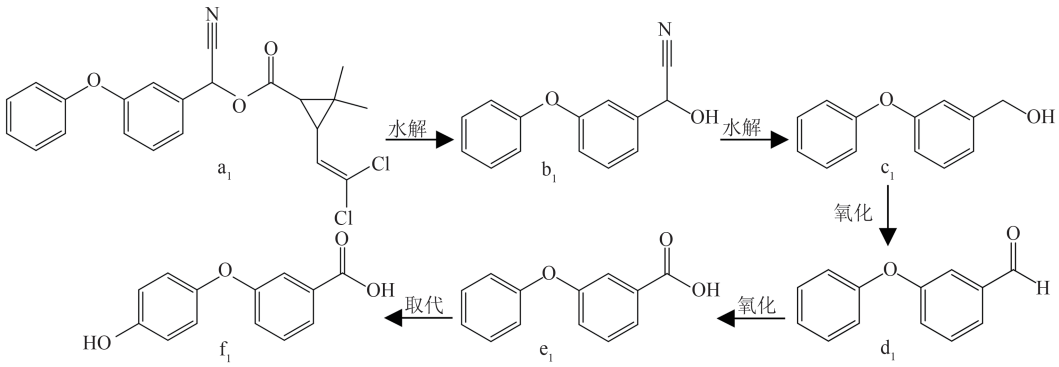


图4 氯氰菊酯的分子结构、MEP和FMO图

Fig. 4 Molecular structure, MEP, and FMO of cypermethrin



a_1—氯氰菊酯；b_1—（3-苯氧基苯基）羟基乙腈；c_1—3-苯氧基苄醇；d_1—3-苯氧基苯甲醛；e_1—3-PBA；f_1—3-（4’-羟基）苯氧基苯甲酸。

图 5　氯氰菊酯降解途径

Fig. 5　Potential degradation pathways of cypermethrin

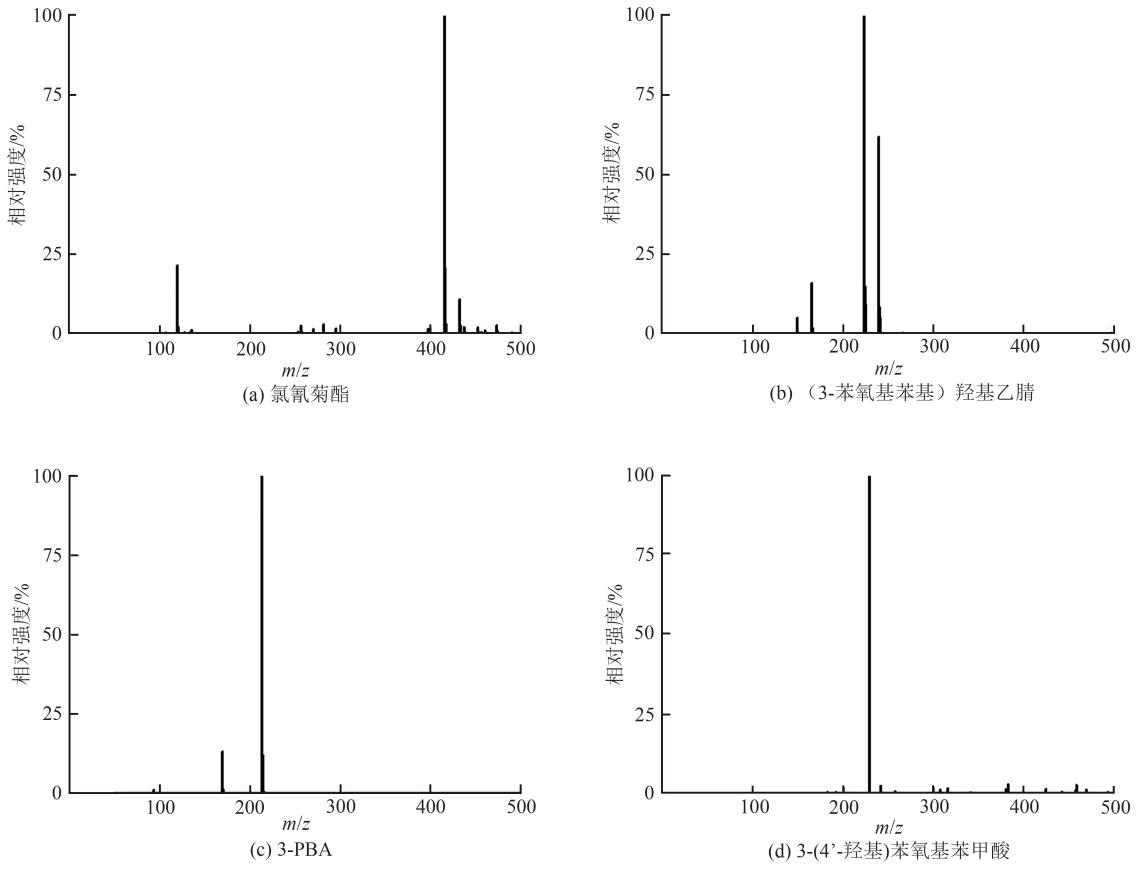


图 6　氯氰菊酯及其降解产物的质谱图

Fig. 6　Mass spectra of cypermethrin and its degradation products

表 3　氯氰菊酯及其降解产物的离子碎片信息

Table 3　Ion fragment information of cypermethrin and its degradation products

编号	分子式	特征离子碎片 *m/z*	相对分子质量
a_1	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	432，416，415，119	416.30
b_1	$C_{14}H_{11}NO_2$	223，165，149	225.24
e_1	$C_{13}H_{10}O_3$	214，213，169	214.22
f_1	$C_{13}H_{10}O_4$	229	230.22

3　结论

作者构建了茼蒿中氯氰菊酯及其降解产物 3-PBA 的 HPLC 同时检测方法，基于该方法研究了茼蒿热加工过程中氯氰菊酯及其主要降解产物的变化，并使用 UHPLC-TOF/MS 探究了氯氰菊酯的降解途径。结果表明，当提取溶剂为体积分数 0.1% 的乙酸－乙腈，超声提取

15 min，净化剂为 100 mg 的 GCB 时，对氯氰菊酯和 3-PBA 的提取效果最好。基于构建的 HPLC 同时检测方法，研究发现烫漂和炒制均会使茼蒿中的氯氰菊酯发生降解，PF 均小于 1，表明无加工风险，但炒制过程有 3-PBA 生成。通过 DFT 理论分析了氯氰菊酯的反应位点，提出了可能的降解途径。使用 UHPLC-TOF/MS 共检测出 3 种降解产物，验证了该降解途径，其中 3-PBA 为氯氰菊酯的主要降解产物。为了更好地评估氯氰菊酯的食品安全风险，后续还应进一步研究其降解产物的毒性。

参考文献

[1] TANG T，WU R X，ZHANG L，et al. Distribution and partitioning of pyrethroid insecticides in agricultural lands：critical influencing factors[J]. Environment International，2021，156：106736.

[2] ZHU Q Y，YANG Y，ZHONG Y Y，et al. Synthesis，insecticidal activity，resistance，photodegradation and toxicity of pyrethroids（a review）[J]. Chemosphere，2020，254：126779.

[3] XU X M，LI L Y，HUANG X D，et al. Survey of four groups of cumulative pesticide residues in 12 vegetables in 15 provinces in China[J]. Journal of Food Protection，2018，81(3)：377-385.

[4] 陆仲斐. 2017年—2021年上海市叶菜类蔬菜中农药残留检测与分析[J]. 上海农业科技，2022(3)：27-30.
LU Z F. Detection and analysis of pesticide residues in leafy vegetables in Shanghai from 2017 to 2021 [J]. Shanghai Agricultural Science and Technology，2022(3)：27-30.(in Chinese)

[5] PHOPIN K，WANWIMOLRUK S，NORKAEW C，et al. Boiling，blanching，and stir-frying markedly reduce pesticide residues in vegetables[J]. Foods，2022，11(10)：1463.

[6] WANG L，WU P L，LIU Z K，et al. Transfer behaviors of 30 pesticide residues during the common processing of ginseng[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2023，71(1)：815-824.

[7] HRYNKO I，KACZYŃSKI P，WOŁEJKO E，et al. Impact of technological processes on tebuconazole reduction in selected cereal species and the primary cereal product，and dietary exposure assessment[J]. Food Chemistry，2023，422：136249.

[8] YUAN S F，YANG F W，YU H，et al. Degradation mechanism and toxicity assessment of chlorpyrifos in milk by combined ultrasound and ultraviolet treatment[J]. Food Chemistry，2022，383：132550.

[9] CHEN H P，WANG X L，LIU P X，et al. Determination of three typical metabolites of pyrethroid pesticides in tea using a modified QuEChERS sample preparation by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Foods，2021，10(1)：189.

[10] ZHANG C，HU J N，WU X X，et al. Development of the Au@Pt-labeled nanobody lateral-flow nanozyme immunoassay for visual detection of 3-phenoxybenzoic acid in milk and lake water[J]. ACS Agricultural Science & Technology，2022，2(3)：573-579.

[11] RODZAJ W，WILEŃSKA M，KLIMOWSKA A，et al. Concentrations of urinary biomarkers and predictors of exposure to pyrethroid insecticides in young，Polish，urban-dwelling men[J]. Science of the Total Environment，2021，773：145666.

[12] CUI Y，TANG S S，LI Z G，et al. Transportation and transformation of legacy pesticides，currently used pesticides，and degradation products：from corn planting to corn flour processing[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2022，70(49)：15371-15379.

[13] YIGIT N，VELIOGLU Y S. Effects of processing and storage on pesticide residues in foods[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition，2020，60(21)：3622-3641.

[14] 中华人民共和国国家卫生健康委员会，中华人民共和国农业农村部，国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法：GB/T 23200.113—2018[S]. 北京：中国标准出版社，2018.

[15] 李金永. 茯砖茶中氯氰菊酯和3-苯氧基苯甲酸降解“金花菌”的筛选及其降解特性的研究[D]. 雅安：四川农业大学，2014.

[16] 张欣达，李娜，赵世瑾，等. 免疫亲和注射器微萃取-高效液相色谱串联质谱法测定牛奶中玉米赤霉醇类化合物[J]. 食品与生物技术学报，2023，42(5)：29-34.
ZHANG X D，LI N，ZHAO S J，et al. Determination of zeranols in milk using immunoaffinity microextraction in a packed syringe and high performance liquid chromatograph-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Science and Biotechnology，2023，42(5)：29-34.(in Chinese)

[17] 符灵梅，王玉健，徐莉，等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速分析氰霜唑及其代谢物CCIM在水果中的残留[J]. 食品与生物技术学报，2022，41(9)：93-103.
FU L M，WANG Y J，XU L，et al. Rapid analysis of cyazofamid and CCIM residues in fruits by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Science and Biotechnology，2022，41(9)：93-

103.(in Chinese)

[18] GUO L Y, LI R N, CHEN W Y, et al. The interaction effects of pesticides with *Saccharomyces cerevisiae* and their fate during wine-making process[J]. Chemosphere, 2023, 328: 138577.

[19] 李睿智. 过量摄入不同膳食脂肪对脂肪酸体内分布及脂质稳态的影响[D]. 无锡：江南大学，2021.

[20] 王咪咪，谢德芳. 超高效液相色谱-串联质谱法测定香蕉中吡虫啉和高效氯氰菊酯[J]. 热带作物学报，2019，40(4)：753-757.
WANG M M, XIE D F. Determination of imidacloprid and β-cypermethrin in banana by UPLC-MS/MS[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2019, 40(4): 753-757.(in Chinese)

[21] 李芳，粟有志，李艳美，等. 加速溶剂萃取-QuEChERS法测定高活性干酵母粉中12种有机持久污染物残留[J]. 食品与生物技术学报，2018，37(2)：185-190.
LI F, SU Y Z, LI Y M, et al. Determination of 12 persistent organic pollutants in highly active dry yeast powder by accelerated solvent extraction-QuEChERS[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2018, 37(2): 185-190.(in Chinese)

[22] 陈秋华，张天闻，傅红，等. 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速筛查水产品中16种激素残留[J]. 食品科学，2018，39(20)：337-343.
CHEN Q H, ZHANG T W, FU H, et al. Rapid screening of 16 hormone residues in aquatic products by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Science, 2018, 39(20): 337-343.(in Chinese)

[23] WAN J, HE P, CHEN Y S, et al. Comprehensive target analysis for 19 pyrethroids in tea and orange samples based on LC-ESI-QqQ-MS/MS and LC-ESI-Q-ToF/MS [J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 151: 112072.

[24] SHANG Y X, LI X Z, LI Z S, et al. Theoretical study on the radical scavenging activity and mechanism of four kinds of Gnetin molecule[J]. Food Chemistry, 2022, 378: 131975.

[25] LIN H F, PANG K, MA Y C, et al. Photodegradation of fluazaindolizine in water under simulated sunlight irradiation: identification of transformation products and elucidation of transformation mechanism [J]. Chemosphere, 2019, 214: 543-552.

[26] LI C J, ZHU H M, GUO Y H, et al. Investigation of the transformation and toxicity of trichlorfon at the molecular level during enzymic hydrolysis of apple juice[J]. Food Chemistry, 2021, 344: 128653.

[27] JANEOO S, REENU, SAROA A, et al. Computational investigation of bioactive 2, 3-diaryl quinolines using DFT method: FT-IR, NMR spectra, NBO, NLO, HOMO-LUMO transitions, and quantum-chemical properties[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1253: 132285.

[28] WONGMANEEPRATIP W, GAO X F, YANG H S. Effect of food processing on reduction and degradation pathway of pyrethroid pesticides in mackerel fillet (*Scomberomorus commerson*) [J]. Food Chemistry, 2022, 384: 132523.

（责任编辑：刘冬梅）