

食品中氯酸盐和高氯酸盐分析方法综述

宋 瑞*, 李清清, 陆志芸

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200233)

摘 要: 高氯酸盐是一种新型环境污染物, 具有高扩散性和持久性, 它可以干扰人体甲状腺的正常功能, 从而影响人体生长发育。食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定对于保证人体健康有重要意义, 也是目前国际国内研究的热点问题。目前国内外已有多种分析方法实现了对氯酸盐和高氯酸盐定量检测, 主要包括离子色谱法、离子色谱-质谱法、液相色谱-质谱法等。本文对近年来食品中氯酸盐和高氯酸盐分析检测方法的研究情况进行整理, 对各种分析技术的原理、应用现状及国内外相关标准进行探讨, 对其优缺点进行了比较, 并提出了前景展望。

关键词: 氯酸盐; 高氯酸盐; 离子色谱法; 离子色谱-质谱法; 液相色谱-质谱法

Discussion on analytical method of chlorate and perchlorate in food

SONG Rui*, LI Qing-Qing, LU Zhi-Yun

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China)

ABSTRACT: Perchlorate is a new type of environmental pollutant with high diffusivity and durability. It can interfere with the normal function of the human thyroid gland and affect human growth and development. The determination of chlorate and perchlorate in food is of great significance for ensuring human health, and it is also a hot issue in international and domestic research. At present, there are various analytical methods at home and abroad to achieve quantitative detection of chlorate and perchlorate, including ion chromatography, ion chromatography-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry. This paper reviewed the research status of chlorate and perchlorate analysis and detection methods in foods in recent years, discussed the principles, application status and relevant standards of various analytical techniques, compared their advantages and disadvantages and put forward the prospects.

KEY WORDS: chlorate; perchlorate; ion chromatography; ion chromatography-mass spectrometry; liquid chromatography-mass spectrometry

1 引 言

氯酸盐是一种对人体有害的消毒副产物, 是中等毒性化合物^[1,2]。工业上大量使用氯化物进行自来水和水产养殖消毒、纸浆漂白、食品保鲜和废水废气处理, 这些工业

行为产生的副产物对环境造成了严重污染。氯酸盐会在动物体内产生氧化物过氧化氢, 氧化血红元, 使其失去与氧气结合的能力, 造成溶血性贫血, 也会阻碍甲状腺吸收碘, 并降低精子的数量和活力^[3-6]。毒理试验表明, 其小鼠半数致死量为 3600 mg/kg^[7]。

基金项目: 上海市市场监督管理局科技项目 (2018-34)

Fund: Supported by Science and Technology Project of Shanghai Municipal Market Monitoring Administration (2018-34)

***通讯作者:** 宋瑞, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品分析。E-mail: songrui@sqi.org.cn

***Corresponding author:** SONG Rui, Master, Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, No.381, Cangwu Road, Xuhui District, Shanghai 200233, China. E-mail: songrui@sqi.org.cn

高氯酸盐是一种有毒的无机化学物质,其物理化学性质极其稳定,水溶性高,流动性强,具有高度的扩散性和持久性^[8]。高氯酸盐有天然和人工合成 2 种形式,其天然形式主要存在于土壤中,含量较低,环境中的高氯酸盐多数来自工业生产,工业生产过程中会产生大量的含有高氯酸盐的废弃物,主要来自于皮革、橡胶、涂料和烟火的生产制造等^[9-11]。这些废弃物中的高氯酸盐极易溶于水,从而污染水源以及土壤,进而在人体内富集^[12]。较低浓度的高氯酸盐就可以干扰人体甲状腺素的合成和分泌^[13],从而影响人体正常的生长发育,特别是会影响婴幼儿大脑组织的发育,导致发育障碍,影响智力等。高氯酸盐的高暴露还会导致甲状腺瘤的生成^[14,15]。

世界卫生组织于 1993 年建立饮水中基于健康的氯酸盐准则值为 0.2 mg/L。2002 年美国环境保护署(Environmental Protection Agency, EPA)规定儿童和成人饮用的饮水中高氯酸盐的含量分别不得高于 0.3 和 1 $\mu\text{g/L}$ 。我国 2006 年出版的 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定饮水中氯酸盐的限值为 0.7 mg/L^[16]。2005 年,美国环境保护署所确定的高氯酸盐的安全阈值为 0.7 mg/kg·d。欧洲食品安全局于 2015 年发布了食品中高氯酸盐对公众健康风险的科学意见,并设定 0.3 $\mu\text{g/kg}\cdot\text{BW}$ 的每日允许摄入量^[17]。美国、英国、欧盟等先进国家和组织已先后发布氯酸盐和高氯酸盐标准分析方法,我国国家质量监督检验检疫总局于 2015 年先后实施了 SN/T 4049-2014《出口食品中氯酸盐的测定 离子色谱法》和 SN/T 4089-2015《进出口食品中高氯酸盐的测定 液相色谱-质谱/质谱法》。2017 年国家食品药品监督管理总局在 2017 年第 64 号公告中发布食品补充检验方法 BJS201706《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》。

食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定属于目前国际国内研究的热点问题,随着科技的发展和技术水平的提高,有越来越多的方法能够检测食品中的氯酸盐和高氯酸盐。本文结合检测技术发展的现状,对食品中氯酸盐和高氯酸盐的检测进行了综述。

2 食品中氯酸盐和高氯酸盐的检测方法

2.1 离子色谱法

离子色谱分离原理是基于离子色谱柱(离子交换树脂)上可离解的离子与流动相中具有相同电荷的溶质离子之间进行的可逆交换和分析物溶质对交换剂亲和力的差别而被分离。适用于亲水性阴、阳离子的分离。

目前 GB/T 5750-2006《生活饮用水标准检验方法》中测定氯酸盐主要是离子色谱法。离子色谱法测定氯酸盐具有选择性好、高灵敏度、多离子同时分析等优点,通过选用不同型号和厂商的色谱柱,改变淋洗液等条件,可以优化氯酸盐的分离和检测^[18-20]。SN/T 4049-2014《出口食品中氯酸盐的测定 离子色谱法》^[21]中针对出口食品中的氯

酸盐制定了离子色谱的检测方法,样品用纯水提取,经固相萃取柱净化,阴离子交换色谱柱分离后用电导检测器检测,外标法定量。该方法的线性范围为 0.025~2.0 mg/L,定量限为 0.5~2.5 mg/kg。杨志国等^[22]研究了测定饮用水中氯酸盐等 4 种阴离子含量的在线超滤离子色谱方法,无需过滤可以直接进样,检出限可达 2.4 $\mu\text{g/L}$,适用于大批量样品的检测。

高氯酸盐的分析方法主要是离子色谱法。1997 年,美国加州的卫生部门使用亲水性的 IonPac AS5 色谱柱和含有 2 mmol/L 对氯基苯酚的 120 mmol/L 的氢氧化钠溶液的流动相,以及阴离子微膜抑制器抑制-电导检测器在饮用水中检测到了高氯酸根^[23,24]。次年人们用亲水性更强的 IonPac AS11 柱和氢氧化钠淋洗液以及 ASRS 自再生抑制器-电导检测方法就在极短时间内完成了高氯酸盐的检测^[25]。Jackson 等^[26]使用 IonPac AS11 色谱柱、100 mmol/L 氢氧化钠淋洗液和抑制电导检测器,以 1 mL 大体积进样方式建立的分析方法可使检测限低至 0.3 ng/mL。Hautman 等^[27]采用亲水性更强的 IonPac AS16 色谱柱和 50 mmol/L 氢氧化钠的淋洗液以及 ASRS-Ultra 阴离子抑制器,采用外加水模式和电导检测器检测水中的高氯酸盐,其发展为美国环保局标准方法(标准方法号 314. 0)^[28,29]。Tian 等^[30,31]先采用阀切换预柱消除基体,再用 IonPac AS16 色谱柱和电导检测器检测基体更复杂的一些样品如高盐含量的水样和肥料样品中高氯酸根。Washington 等^[32,33]使用 IonPac AS16 色谱柱和电导检测器发展了植物样品和烟草样品中高氯酸根的分析方法。张少华等^[34]研究了蔬菜中高氯酸盐的检测。王飞等^[33]优化了前处理条件,对基质更复杂的乳粉中的高氯酸盐进行检测。随着高氯酸盐分析方法研究的不断深入,人们发现在使用 IonPac AS16 色谱柱和抑制电导法分析某些样品时,高氯酸根的检出存在假阳性,其原因在于样品中含有的对氯苯磺酸会与高氯酸根共洗脱。Dionex 公司研究开发的 IonPac AS20 色谱柱^[35],该色谱柱改进了固定相的填料结构,极大地降低了固定相和分析对象之间的 π - π 相互作用,降低了固定相对对氯苯磺酸的吸附,使其保留时间提前,从而消除了对氯苯磺酸对高氯酸根测定的干扰。该方法已为美国 EPA 接受作为标准方法(标准方法号 314.1)。应用离子色谱检测样品中的氯酸盐和高氯酸盐的难点在于消除基体干扰,通过改进前处理方式、研究新型色谱柱、优化色谱条件和使用新技术可以减少基体干扰。

2.2 离子色谱-质谱法

离子色谱电导法是测定水样中氯酸盐和高氯酸盐的常规方法,但该方法的局限性在于目标物的定性只能依靠保留时间,而将色谱保留时间作为定性依据有时会导致结果出现假阳性,且易受其他共存离子干扰,导致结果偏高或者偏低,同时,复杂的样品基质往往会造成灵敏度的下降,导致检出限不理想。

离子色谱-质谱法采用氢氧化钾或氢氧化钠作为色谱分离体系, 采用乙腈-水溶液为柱后流动相, 采用高离子化效率的电喷雾质谱, 可以对低至“ng/L”的氯酸盐和高氯酸盐进行测定^[36]。其流动相在通过抑制器时去除了其中的碱, 减少了背景噪音, 提高了灵敏度, 避免了对质谱检测器造成的伤害^[37,38]。Dionex 公司开发了 IonPac AS21 色谱柱, 该色谱柱可使用挥发性的甲基胺作淋洗液, 因而可直接与质谱检测器联用, 提高了测定的灵敏度。

美国 EPA 标准方法 332.0 利用抑制性电导检测离子色谱和电喷雾质谱联用技术对饮用水中的高氯酸根进行测定, 能准确测定质量浓度小于 1 $\mu\text{g/L}$ 的高氯酸盐样品。Martinelango 等^[39]提出了一种新颖的离子色谱-气相离子缔合-电喷雾质谱分析方法。该方法在电喷雾过程中加入长链二价阳离子试剂, 其与高氯酸根在气相生成 m/z 介于 300~400 的带一个正电荷的离子缔合物, 这种离子在电喷雾质谱中灵敏度很高。当进样体积为 0.1 mL 时, 仅仅在一个四极杆质谱上, 就可得到 25 ng/L 的低检测限。Waters 公司^[40]研究了新的 Waters IC-Pak A/HR 色谱柱, 以碳酸氢铵及乙腈为流动相, 消除了硫酸盐的干扰, 免去了去除氯化物及硫酸盐的样品前处理过程, 可检测到诸如碱水及土壤浸出液类型的高总溶固体水中低浓度的高氯酸盐。张涛等^[41]选用 Ion Pac AS16 阴离子交换柱, 以自动淋洗液发生器(Automatic eluent generator, EGC)在线产生 KOH 为淋洗液, 采用外接水模式, 检测海产加工品中亚氯酸盐、氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐。该方法对氯酸盐、高氯酸盐的检测限分别为 0.5 和 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。孙文闪等^[42]建立了一种同位素稀释离子色谱-串联质谱法测定食品中氯酸盐和高氯酸盐含量的分析方法。一般样品经 0.2% 乙酸水溶液提取, 含乳样品加入乙酸锌溶液和亚铁氰化钾溶液进行沉淀, C_{18} -SPE 小柱净化, 内标法定量。高氯酸盐检出限为 0.5 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 1.5 $\mu\text{g/kg}$, 氯酸盐检出限为 1.5 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 5.0 $\mu\text{g/kg}$, 可用于各类食品中高氯酸盐和氯酸盐含量的快速测定与确认。离子色谱-质谱法同离子色谱相比较, 有效地减少了离子的干扰, 具有更高的灵敏度和更好的重现性, 对于复杂样品的检测更为有效, 但是该方法需要配备用于基体转换的在线转换阀等配件, 成本高且设备普及性低。

2.3 液相色谱-质谱法

液相色谱-质谱联用方法, 是指样品中各组分经高效液相色谱仪分离后先后经适用的接口导入质谱仪中, 被离子源电离成具有一定荷质比的碎片离子, 由质量分析器分离而被检测, 最后由计算机处理得到碎片离子组成的单一组分的质谱图, 再由质谱图鉴定出该组分的结构组成。液相色谱-质谱联用主要用于非挥发性化合物、极性化合物、热不稳定化合物和大相对分子质量化合物(包括蛋白、多肽、多聚物等)等的分析测定。这种方法具有良好的灵敏度

和选择性, 且设备普及更广, 利于推广应用。

BJS201706《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》^[43]中规定了测定食品中氯酸盐和高氯酸盐的液相色谱-串联质谱方法, 该方法前处理较为简单, 可以同时测定样品中的氯酸盐和高氯酸盐, 在 5~800 $\mu\text{g/kg}$ 添加浓度范围内, 回收率为 80%~110%。宋正规等^[44]用超高效液相色谱-串联质谱法同时测定了茶叶中的氯酸盐和高氯酸盐, 前处理简单, 检测时间短, 检出限低。SN/T 4089-2015《进出口食品中高氯酸盐的测定 液相色谱-质谱/质谱法》^[45]中用 1% 乙酸溶液提取高氯酸盐, 乙腈沉淀蛋白, 固相萃取柱净化, 同位素内标法定量。此方法测定水中的高氯酸盐测定低限为 0.5 $\mu\text{g/L}$, 测定水果和牛奶的高氯酸盐测定低限为 1.0 $\mu\text{g/kg}$, 测定奶粉、谷物、水产品 and 动物组织的高氯酸盐测定低限为 3.0 $\mu\text{g/kg}$ 。毕瑞锋^[46]基于非修饰多孔石墨化碳柱的液相串联质谱技术, 建立了适用于批量牛奶样品的质量控制的方法。戴玉婷等^[47]用固相萃取柱快速净化处理大米, 优化了前处理过程和色谱质谱条件, 方法高效而且稳定。王浩等^[48]用液相色谱-质谱法测定了婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐残留, 样品经水超声溶解, 乙腈除蛋白, 操作简单, 测定结果准确, 可用于婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐残留的同时快速测定。贺巍巍等^[49]通过研究香辛料、水果、蔬菜、肉蛋禽奶和水产品建立了适用于食品中高氯酸盐的测定的超高效液相色谱-串联质谱方法。杨志伟等^[50]用酸化甲醇水提取蜂蜜中的高氯酸盐, WAX 固相萃取柱净化, 以电喷雾离子源在负离子多反应监测模式下进行测定, 建立了一种固相萃取-高效液相色谱-串联质谱测定蜂蜜中高氯酸盐的方法。液相色谱-质谱法无需额外的配件要求, 具有良好的灵敏度和选择性, 通用性强, 利于方法的推广和应用。

2.4 重量法

高氯酸根可以与硝酸试剂和氯化四苯基砷反应生成沉淀, 基于此可采用重量法对高氯酸盐进行定量测定。常见的硝酸试剂有氢氧-4, 5-二羟基-2, 4-二苯基-5-(苯基亚胺)-1H-1,2,4-三唑翁内盐, 1, 4-二苯基-3-(苯基亚胺)-1, 2, 4-三唑烷中离子双脱氢衍生物和 3, 5, 6-三苯基-2, 3, 5, 6-四杂氮二环(2, 2, 1)己-1-烯。这些硝酸试剂与 BF_4^- , WO_4^{2-} , ReO_4^- , NO_3^- 等阴离子和苦味酸盐、草酸盐以及铁氰化物等也会反应产生沉淀, 从而干扰高氯酸盐的测定。使用氯化四苯基砷沉淀高氯酸盐, 进而测定其含量效果不错, 但是氯化四苯基砷毒性较强, 会对身体健康和环境造成危害, 从而限制了这种方法的应用。重量法不适合测定含量较低的高氯酸盐^[50]。

2.5 分光光度法

高氯酸根可以与亚甲基蓝络合形成一种蓝色络合物, 这种络合物可以被氯仿或者 1, 2-二氯乙烷萃取, 萃取后可

以用间接分光光度法测其吸光度,根据朗伯-比耳定律从而算出高氯酸盐含量。也可以用 1, 10-邻菲咯啉亚铁做络合剂,用乙腈萃取其络合物,或者可以用 2, 2-联吡啶亚铁做络合剂,用硝基苯萃取,或用 2,9-二甲基-1,10-二氮杂菲亚铜做络合物,用乙酸乙酯萃取后,用分光光度法测定高氯酸盐的含量。分光光度法设备简单,操作容易,但要用到大量的化学试剂,会污染环境,而且容易受到硝酸根、磷酸根和氯酸根离子的干扰,重现性不强^[51]。

2.6 离子选择电极法

离子电极是对离子有选择性指示的电极。某些人工合成的络合物载体如 $\text{Ni}(\text{DBM})_2$ 、 $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pPhCl}$ 等涂在聚合膜电极上制成的多聚膜电极对高氯酸盐具有敏感的反应。通过电极与聚合物膜内电活性氧化还原物质间电子转移、膜内电荷与物质移动,以及溶液中氧化还原活性物质的传质转移等过程的静电流来表征其对目标物的电化学响应。

以 $\text{Ni}(\text{DBM})_2$ 和 $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pPhCl}$ 络合物为载体制成的聚合物膜电极对高氯酸根具有良好的选择性,响应时间短,重现性令人满意^[51, 52]。离子选择电极法抗干扰能力强,测定速度快,预处理简单,但检出限较高。

2.7 原子吸收光谱法

高氯酸盐可以转化为高氯酸二(2,9-二甲基-1,10-二氮杂菲)亚铜配合物或 6-甲基甲基吡啶醛吡嗪高氯酸亚铜配合物,用乙酸乙酯或 4-甲基-2-戊酮萃取后,可用原子吸收光谱仪测定其有机相的吸光值,从而得到高氯酸盐的含量。原子吸收法操作简单,重现性好,但灵敏度较差^[53]。

2.8 表面增强拉曼散射法

表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering, SERS)指用拉曼光谱法测定吸附在胶质金属颗粒如银、金或铜表面的样品,或吸附在这些金属片的粗糙表面上的样品时,这些被吸附的样品其拉曼光谱的强度可提高 $10^4 \sim 10^{15}$ 倍。高氯酸根的对称伸缩振动频率具有拉曼活性,因此该方法测定高氯酸根灵敏度较高。Hao 等^[53]利用银纳米薄膜实现了高氯酸盐水溶液的快速 SERS 法检测,检测限低至质量分数为 5×10^{-9} 。表面增强拉曼散射法可以排除其他离子的干扰,灵敏度高,适用于环境中样品的快速扫描和常规分析。

2.9 X 射线荧光光谱法

当照射原子核的 X 射线能量与原子核的内层电子的能量在同一数量级时,核的内层电子共振吸收射线的辐射能量后发生跃迁,而在内层电子轨道上留下一个空穴,处于高能态的外层电子跳回低能态的空穴,将过剩的能量以 X 射线的形式放出,所产生的 X 射线即为 X 射线荧光谱线。X 射线荧光谱线的波长可以定性元素的种类,而谱线强度可以定量元素的含量。Rahul 等^[54]用此方法检测了水

中高氯酸根含量,检出限为 100 nmol/L。该方法操作简单、快速。

3 总结与展望

目前,食品中氯酸盐和高氯酸盐的分析方法主要有离子色谱法、离子色谱-质谱法、液相色谱-质谱法、重量法、分光光度法、离子选择电极法、原子吸收法、表面增强拉曼散射法、X 射线荧光光谱法等。离子色谱法是最常用的测定食品中氯酸盐和高氯酸盐的方法,具有选择性好、灵敏度高、应用范围广等优点,但是存在背景干扰高、测定复杂样品时共存阴离子会产生假阳性等问题。离子色谱-质谱法去除了干扰、提高了定性与定量的准确性和灵敏度,但流动相多为无机酸碱,不适合直接进入离子源,需经过抑制法转换成水,检测成本较高,不利于方法的推广。液相色谱-质谱法灵敏度高、选择性好,具有灵敏、准确、线性范围广、可同时测定多种组分等优点,可用于食品中多种离子的同时检测,但由于其流动相多为无机盐类,长期检测对离子源有一定污染,从而影响长期分析稳定性。重量法实验条件简单,但重现性差,易受干扰,灵敏度低,不适合测定低含量样品。分光光度法对仪器设备和操作水平要求不高,但抗干扰性差,前处理繁琐,污染环境,灵敏度低。离子选择电极法选择性好,抗干扰能力强,检测时间短,是分析水样的较为理想的方法,但对电极制作工艺要求高,电极寿命不长。原子吸收光谱法重现性好,但检出限高。表面增强拉曼散射法可实现水中高氯酸根的原位、实时和高灵敏度检测,但该方法还不够成熟,设备价格高。X 射线荧光光谱法研究较少,主要用于测定饮用水。

对食品中氯酸盐和高氯酸盐检测方面有以下展望:第一,优化样品的前处理方法,扩大氯酸盐和高氯酸盐分析检测的应用领域。由于食品种类繁多,在某一类别食品中采用的前处理方法,不一定适用于其他类别,要针对食品类样品基体较复杂的特点,开发新的前处理技术应用于食品中氯酸盐和高氯酸盐的分析。第二,优化现有的检测方法,提高氯酸盐和高氯酸盐检测的灵敏度和精密度。虽然现有方法已经达到了一定技术程度,但随着社会对食品要求的提高,要应对越来越严格的食品监控要求,势必要对分析方法有进一步深入的研究;第三,探索新的检测技术,使氯酸盐和高氯酸盐的检测更快速、更简单。现有检测方法大多集中在仪器分析方面,检测周期相对较长,且对实验室设备和人员配备都有一定要求。如要实现对氯酸盐和高氯酸盐的快速初检,还需要后续在氯酸盐和高氯酸盐快速检测方面进行研究。

参考文献

- [1] Borjesson E, Torstensson L. New methods for determination of glyphosate and (amino-methyl) phosphonic acid in water and soil [J]. J Chromatogr

- A, 2000, 886(1/2): 207–216.
- [2] 尹江伟, 刘祖强, 李红华, 等. 离子色谱法测定饮用水中 3 种加氯消毒副产物[J]. 中国热带医学, 2004, 4(3): 458–459.
- Yin JW, Liu ZQ, Li HH, *et al.* Determination of three by-products by using ion chromatography after adding chloride disinfectant in the drinking water [J]. *China Tropic Med*, 2004, 4(3): 458–459.
- [3] 陈谷. 氧化型消毒剂优劣分析及趋势[J]. 工业用水和废水, 1999, 30(2): 1–3.
- Chen G. Analysis of advantages and disadvantages of some oxidizing disinfectants and their development trend [J]. *Ind Water Wastewater*, 1999, 30(2): 1–3.
- [4] 魏建荣, 王振刚. 饮用水中消毒副产物研究进展[J]. 卫生研究, 2004, 33(1): 116.
- Wei JR, Wang ZG. Study advance and control measure on disinfection by-products in drinking water [J]. *J Hyg Res*, 2004, 33(1): 116.
- [5] Environmental Protection Service of Canada Sodium Chlorate. Environmental and technical information for problem spills [M]. Ottawa: Technical Branch of the Environmental Protection Service, 1985.
- [6] Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington Office. Perchlorate environmental contamination: toxicological review and risk characterization [M]. Washington, DC: NCEA-1-0503, 2002.
- [7] Cahyana Y, Gordon MH. Interaction of anthocyanins with human serum albumin: Influence of pH and chemical structure on binding [J]. *Food Chem*, 2013, 141(3): 2278–2285.
- [8] Susarla S, Collette TW, Garrison AW, *et al.* Perchlorate identification in fertilizers [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, (33): 3469–3472.
- [9] 蔡亚岐, 史亚利, 张萍, 等. 高氯酸盐的环境污染问题[J]. 化学进展, 2006, 18(11): 1554–1564.
- Cai YQ, Shi YL, Zhang P, *et al.* Perchlorat related environmental problems [J]. *Progr Chem*, 2006, 18(11): 1554–1564.
- [10] 张丹, 段慧. 环境中高氯酸盐的污染、分析方法及去除技术的研究进展[J]. 西南农业学报, 2013, 26(6): 2648–2653.
- Zhang D, Duan H. Advances in perchlorate contamination in environment and its analytical method and removal technology [J]. *Southwest Chin J Agric Sci*, 2013, 26(6): 2648–2653.
- [11] Shi YL, Zhang N, Gao JM, *et al.* Effect of fireworks display on perchlorate in air aerosols during the spring festival [J]. *Atmospher Environ*, 2011, 45(6): 1323–1327.
- [12] 于佳, 唐玄乐, 宋建平, 等. 高氯酸盐的急性毒性和遗传毒性研究[J]. 毒理学志, 2007, 21(4): 267–269.
- Yu J, Tang XY, Song JP, *et al.* Research in acute toxicity and genotoxicity of perchlorate [J]. *J Toxicol*, 2007, 21(4): 267–269.
- [13] Strawson J, Zhao Q, Dourson M. Reference dose for perchlorate based on thyroid hormone change in pregnant women as the critical effect [J]. *Regul Toxicol Pharmacol*, 2004, (39): 44–65.
- [14] Collette TW, Williams TL, Urbansky ET, *et al.* Analysis of hydroponic fertilizer matrixes for perchlorate: comparison of analytical techniques [J]. *Analyst*, 2003, 128(1): 88–97.
- [15] Tonacchera M, Pinchera A, Dimida A, *et al.* Relative potencies and additivity of perchlorate, thiocyanate, nitrate, and iodide on the inhibition of radioactive iodide uptake by the human sodium iodide symporter [J]. *Thyroid*, 2004, 14(12): 1012–1019.
- [16] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
- GB 5749-2006 Standards for drinking water quality [S].
- [17] Jennifer B, Imca S, Sam VH, *et al.* Effect of disinfectants on preventing the cross-contamination of pathogens in fresh produce washing water [J]. *Inter J Environ Res Publ Health*, 2015, 12(8): 8658–8677.
- [18] 张文龙. 离子色谱法测定生活饮用水中溴酸盐和氯酸盐[J]. 化学工程师, 2018, 32(5): 33–35.
- Zhang WL. Determination of bromate and chlorate in drinking water by ion chromatography [J]. *Chem Eng*, 2018, 32(5): 33–35.
- [19] 王晓婧, 赵岚, 刘长福, 等. 离子色谱法同时测定饮水中 4 种消毒副产物和 5 种阴离子[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(13): 1560–1562.
- Wang XJ, Zhao L, Liu CF, *et al.* Determination of four disinfection by-products and five anions in drinking water by ion chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2018, 28(13): 1560–1562.
- [20] Yan JL. Determination of chlorite, chlorate and bromate of byproductdisinfection in drinking water by ion chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2005, 15(6): 67–92.
- [21] SN/T 4049-2014 出口食品中氯酸盐的测定 离子色谱法[S].
- SN/T 4049-2014 Determination of chlorate in exported food-Ion chromatography [S].
- [22] 杨志国, 吕牧羊. 在线超滤-离子色谱法测定饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐及常规阴离子[J]. 江苏预防医学, 2018, 29(1): 6–8.
- Yang ZG, Lv MY. Determination of chlorite, chlorate and common inorganic anions in drinking water by on-line ultrafiltration-ion chromatography [J]. *Jiangsu J Prev Med*, 2018, 29(1): 6–8.
- [23] California Department of Health Services. Determination of perchlorate by ion chromatography [Z]. 1997
- [24] Application Note 121. Sunnyvale, CA: Dionex Corporation [Z]. 2000
- [25] Anonymous. Effects of environmental stressors on disease susceptibility in american lobsters: A controlled laboratory study [J]. *J Shellf Res*, 2005, 24(3): 773–779.
- [26] Jackson PE, Laikhtman M, Rohrer JS. Determination of trace level perchlorate in drinking water and ground water by ion chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 1999, 850(1–2): 131–135.
- [27] Hautman DP, Munch DJ, Epa U, *et al.* Determination of perchlorate in drinking water using ion chromatography [Z]. 2008: 1–49.
- [28] Wagner HP, Suarez FX, Pepich BV, *et al.* Challenges encountered in extending the sensitivity of US Environmental Protection Agency Method 314.0 for perchlorate in drinking water [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1039(1): 97–104.
- [29] Jackson PE, Gokhale S, Streib T, *et al.* Improved method for the determination of trace perchlorate in ground and drinking waters by ion chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 888(1): 151–158.
- [30] Tian K, Dasgupta PK, Anderson TA. Determination of trace perchlorate in high-salinity water samples by ion chromatography with on-line preconcentration and preelution [J]. *Anal Chem*, 2003, 75(3): 701–706.
- [31] Tian K, Cañas JE, Dasgupta PK, *et al.* Preconcentration/preelution ion chromatography for the determination of perchlorate in complex samples [J]. *Talanta*, 2005, 65(3): 750–755.
- [32] Washington JW, Henderson WM, Ellington JJ, *et al.* Analysis of perfluorinated carboxylic acids in soils II: optimization of chromatography and extraction [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1181(1): 21–32.
- [33] 王飞, 高飞, 崔岩宗, 等. 离子色谱法测定乳粉中的高氯酸盐[J]. 中国

- 无机分析化学, 2017, 7(3): 8–11.
- Wang F, Gao F, Cui YZ, *et al.* Determination of perchlorate in milk powder by ion chromatography [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2017, 7(3): 8–11.
- [34] 张少华, 应璐, 张叔芬, 等. 超声辅助热水提取-离子色谱法同时测定蔬菜中的硫氰酸盐和高氯酸盐[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(7): 224–227.
- Zhang SH, Ying L, Zhang SF, *et al.* Simultaneous determination of thiocyanate and perchlorate in vegetables by ultrasonic assisted extraction of hot water-ion chromatography [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(7): 224–227.
- [35] Wagner HP, Pepich BV, Pohl C, *et al.* US Environmental Protection Agency Method 314.1, an automated sample preconcentration/matrix elimination suppressed conductivity method for the analysis of trace levels (0.50 microg/L) of perchlorate in drinking water [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1118(1): 85–93.
- [36] 王骏, 胡梅, 张卉, 等. 液相色谱-质谱测定饮用水中的溴酸盐和高氯酸盐[J]. *食品科学*, 2010, 31(10): 244–246.
- Wang J, Hu M, Zhang H, *et al.* HPLC-MS determination of bromated and perchlorate in drinking water [J]. *Food Sci*, 2010, 31(10): 244–246.
- [37] 郭莹莹, 叶明立, 施青红, 等. 离子色谱-抑制电导法分别测定海水中阴离子和阳离子[J]. *理化检验: 化学分册*, 2006, 42(3): 185–188.
- Guo YY, Ye ML, Shi QH, *et al.* IC determination of anions and cations in seawater with suppression-conductivity detection [J]. *Anal Part B (Chem Anal)*, 2006, 42(3): 185–188.
- [38] Boring CB, Dasgupta PK, Sjogren A. Compact, field-portable capillary ion chromatograph [J]. *J Chromatogr A*, 1998, 804(1): 45–54.
- [39] Martinelango PK, Anderson JL, Dasgupta PK, *et al.* Gas-phase ion association provides increased selectivity and sensitivity for measuring perchlorate by mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2005, 77(15): 4829–4835.
- [40] Waters. LC/MS/MS 检测水中的高氯酸盐[J]. *环境化学*, 2005, 24(1): 114–115.
- Waters. LC/MS/MS detection of perchlorate in water [J]. *Environ Chem*, 2005, 24(1): 114–115.
- [41] 张涛, 崔鹤, 胡东青, 等. 离子色谱-质谱联用同时测定海产加工品中亚氯酸盐、氯酸盐、高氯酸盐和溴酸盐[J]. *食品科技*, 2017, 42(11): 326–330.
- Zhang T, Cui H, Hu DQ, *et al.* Simultaneous determination of chlorite, chlorate, perchlorate and bromate of seafood processed products by IC-MS [J]. *Food Sci Technol*, 2017, 42(11): 326–330.
- [42] 孙文闪, 周敏, 刘芯成, 等. 同位素稀释离子色谱-串联质谱法同时测定食品中的氯酸盐和高氯酸盐[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(14): 3679–3685.
- Sun WS, Zhou M, Liu XC, *et al.* Simultaneous determination of chlorate and perchlorate in food by isotope dilution ion chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(14): 3679–3685.
- [43] BJS 201706 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定(2017 年第 64 号公告发布)[S].
- BJS 201706 Determination of chlorate and perchlorate in food (Announcement No. 64 of 2017) [S].
- [44] 宋正规, 张书芬, 周子炎, 等. 超高效液相色谱-串联质谱同时测定茶叶中的氯酸盐和高氯酸盐[J]. *茶业科学*, 2017, 37(6): 597–604.
- Song ZG, Zhang SF, Zhou ZY, *et al.* Simultaneous determination of perchlorate and chlorate in tea by ultra-peryethylene liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Tea Sci*, 2017, 37(6): 597–604.
- [45] SNT 4089-2015 出口食品中高氯酸盐的测定 液相色谱-质谱质谱法[S].
- SNT 4089-2015 Determination of perchlorate in export food-Liquid chromatography-mass spectrometry [S].
- [46] 毕瑞峰. 高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中的高氯酸盐和氯酸盐[J]. *中国乳品工业*, 2018, 46(2): 49–51, 58.
- Bi RF. Simultaneous determination of perchlorate and chlorate in milk by porous graphitic carbon column-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin Dair Ind*, 2018, 46(2): 49–51, 58.
- [47] 戴玉婷, 赵琴, 朱伟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定大米中高氯酸盐含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(7): 1982–1986.
- Dai YT, Zhao Q, Zhu W, *et al.* Determination of perchlorate in rice by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(7): 1982–1986.
- [48] 王浩, 贾婧怡, 张杉, 等. 液质联用法同时测定婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐残留[J]. *中国乳品工业*, 2019, 47(2): 48–50, 64.
- Wang H, Jia JY, Zhang S, *et al.* Simultaneous determination of chlorate and perchlorate in infant milk powder by HPLC-MS/MS [J]. *Chin Dair Ind*, 2019, 47(2): 48–50, 64.
- [49] 贺巍巍, 杨杰, 王雨昕, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食品中高氯酸盐[J]. *中国食品卫生杂志*, 2017, (4): 438–444.
- He WW, Yang J, Wang YX, *et al.* Determination of perchlorate in food by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2017, (4): 438–444.
- [50] 杨志伟, 刘晓茂, 裴岗, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中的高氯酸盐[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(5): 1178–1183.
- Yang ZW, Liu XM, Pei G, *et al.* Determination of perchlorate in honey using solid-phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(5): 1178–1183.
- [51] Josefa LS. New membrane perchlorate-selective electrodes containing polyazacycloalkanes as carriers [J]. *Sens Actuat B Chem*, 2004, 101(1-2): 20–27.
- [52] Zanjanchi MA, Arvand M, Akbari M, *et al.* Perchlorate-selective polymeric membrane electrode based on a cobaloxime as a suitable carriers [J]. *Sens Actuat B Chem*, 2006, 113(1): 304–309.
- [53] Hao J, Han MJ, Li JW, *et al.* Surface modification of silver nanofilms for improved perchlorate detection by surface-enhanced Raman scattering [J]. *J Colloid Int Sci*, 2012, 377(1): 51–57.
- [54] Rahul K, Sandeep K, Prabhpreet S, *et al.* A fluorescent chemosensor for detection of perchlorate ions in water [J]. *Analyst*, 2012, (137): 4913–4916.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



宋 瑞, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品分析。

E-mail: songrui@sqi.org.cn