

某市液态奶中氯酸盐和高氯酸盐污染来源分析

张 卿^{1#}, 毛伟峰^{2#}, 郭卫东^{3*}, 蒲云霞^{4*}, 侯 坤⁴

(1. 内蒙古医科大学公共卫生学院, 呼和浩特 010010; 2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100000;
3. 内蒙古自治区卫生健康委员会, 呼和浩特 010010; 4. 内蒙古自治区综合疾病预防控制中心, 呼和浩特 010010)

摘要: 目的 了解某市液态奶中氯酸盐和高氯酸盐的污染来源和水平, 探寻液态奶中氯酸盐与高氯酸盐污染的关键环节。**方法** 选择2家乳品企业, 采集包括饲草料、奶牛饮水和生产用水等环境样本, 乳头奶、巴氏杀菌后乳和灌装后成品乳等生产过程样本, 以及消毒产品等11类共145份样本。采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)检测样本中氯酸盐和高氯酸盐含量, 并对检测数据进行统计分析。**结果** 氯酸盐的总体检出率为19.31% (28/145), 检测值在ND(小于检出限)~307.07 μg/kg之间, 检出率较高的是奶牛乳头药浴液、清洗用水和配料水, 其中乳头药浴液中氯酸盐平均含量最高, 为118.10 μg/kg; 高氯酸盐的总体检出率为95.17% (138/145), 检测值在ND(小于检出限)~270.80 μg/kg之间, 除配料水外, 其余的样本均检出了高氯酸盐, 样本中高氯酸盐的检出率大于75.00%, 其中, 挤奶前用的乳头奶、净化前原乳、净化后原乳、巴氏杀菌后乳及灌装后成品乳中的高氯酸盐检出率高达100.00%, 饲草料中高氯酸盐平均含量最高, 为58.37 μg/kg。**结论** 液态奶中氯酸盐可能主要由加工过程中的消毒和清洗等环节带入, 饲草料可能是液态奶中高氯酸盐污染的一个主要来源, 建议加强对相关环节的监管, 有效控制氯酸盐和高氯酸盐的污染来源。

关键词: 液态奶; 氯酸盐和高氯酸盐; 污染来源

Source analysis of chlorate and perchlorate pollution in liquid milk in a city

ZHANG Qing^{1#, 1}, MAO Wei-Feng^{2#, 2}, GUO Wei-Dong^{3*, 3}, PU Yun-Xia^{4*, 4}, HOU Kun⁴

(1. School of Public Health, Inner Mongolia Medical University, Hohhot 010010, China;
2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100000, China; 3. Inner Mongolia Autonomous Region Health Committee, Hohhot 010010, China; 4. Inner Mongolia Autonomous Region Comprehensive Disease Control and Prevention Center, Hohhot 010010, China)

ABSTRACT: Objective To understand the sources and levels of chlorate and perchlorate pollution in liquid milk in a city, and explore the key links of chlorate and perchlorate pollution in liquid milk. **Methods** Two dairy companies

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目(2020MS08058)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region (2020MS08058)

[#]张卿、毛伟峰为共同第一作者。

[#]ZHANG Qing, MAO Wei-Feng are co-first authors.

*通信作者: 郭卫东, 硕士, 主任医师, 主要研究方向为流行病学与卫生统计学。E-mail: gwd.com@126.com

蒲云霞, 硕士, 主任检验师, 主要研究方向为食品安全风险监测与评估。E-mail: btlisa2008@163.com

*Corresponding author: GUO Wei-Dong, Master, Professor, Inner Mongolia Autonomous Region Health Committee, No.63 Xinhua Street, Xincheng District, Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010010, China. E-mail: gwd.com@126.com

PU Yun-Xia, Master, Chief Inspector, Inner Mongolia Autonomous Region Comprehensive Disease Control and Prevention Center of Inner Mongolia Autonomous Region, Ordos Street, Yuquan District, Hohhot City, Hohhot 010010, China. E-mail: btlisa2008@163.com

were selected to collect 145 samples of 11 categories, including environmental samples such as forage, drinking water for dairy cows, production water, production process samples such as nipple milk, pasteurized milk and finished milk after filling, and disinfection products. The content of chlorate and perchlorate in the samples were determined by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), and the data were analyzed statistically. **Results** The overall detection rate of chlorate was 19.31% (28/145), and the detection value was ND (not detected)-307.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the samples with high detection rates were medicinal bath, cleaning water and ingredients water, the average content of chlorate in medicinal bath was the highest, which was 118.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the overall detection rate of perchlorate was 95.17% (138/145), and the detection value was ND (not detected)-270.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$, except for the ingredients water, perchlorate was detected in the other samples, and the detection rates of perchlorate in the samples were above 75.00%, the detection rates of perchlorate in pre-medicine bath solution, ingredients water, nipple milk, raw milk before purification, purified raw milk, pasteurized milk and finished milk after filling were as high as 100.00%, the average content of perchlorate in forage feed was the highest, which was 58.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** Chlorate in liquid milk may be mainly brought in by disinfection and cleaning in the processing process, and forage may be one of the main sources of perchlorate pollution in liquid milk, it is suggested to strengthen the supervision of relevant links and effectively control the pollution sources of chlorate and perchlorate.

KEY WORDS: liquid milk; chlorate and perchlorate; pollution sources

0 引言

近年来,乳及乳制品中的氯酸盐、高氯酸盐的污染问题引起广泛关注。氯酸盐是使用氯、二氧化氯、次氯酸盐等消毒剂对饮用水消毒时产生的副产物^[1],在食品生产线上,经过消毒处理的水被循环利用,可导致氯酸盐残留在食品中。人体经口摄入含氯酸盐的饮用水是氯酸盐环境暴露的主要途径,氯酸盐经口摄入可被迅速吸收,可广泛分布于全身,代谢为氯化物,主要通过尿液进行排泄^[2-3]。甲状腺和红细胞是在动物实验中确定的氯酸盐毒性的主要靶器官,最敏感的毒理学效应包括大鼠甲状腺组织病理学(如类胶质耗竭,滤泡细胞肥大和增生)和甲状腺激素水平改变,雄性大鼠比雌性大鼠更敏感^[4-6]。

高氯酸盐是持久性污染物,环境中的高氯酸盐除自然存在外^[7-8],还主要来源于人工生产过程,包括将高氯酸盐用作强氧化剂的火箭推进剂、烟火制造和军火工业等领域,以及含氯消毒剂、润滑油和肥料等产品的生产过程^[9-10]。高氯酸盐具有易溶于水、稳定性强和难降解的特点,可随水体快速大范围迁移,进而污染食品和饮用水,人体暴露高氯酸盐的主要途径是通过摄入含高氯酸盐的食物和饮用水^[11]。高氯酸盐的主要毒性效应表现为对甲状腺功能的抑制作用,高氯酸盐阴离子竞争性抑制甲状腺滤泡上皮细胞膜基底侧钠-碘转运体与碘的结合,从而抑制甲状腺滤泡上皮细胞对碘的摄取和使用^[12-18]。

近年来,国内外对食品中氯酸盐、高氯酸盐的污染水平进行了深入的研究,欧洲食品安全管理局发布的高氯酸盐在各食品类别上的暴露水平显示,人群主要是通过蔬菜及其制品、乳及乳制品和水果及其制品摄入高氯酸盐,婴幼儿长期暴露量的均值在每天 0.04~0.61 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$ 之间,老

年人长期暴露量均值在 0.04~0.19 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$ 之间^[19]。2016年,上海市对市售的 8 类食品开展了高氯酸盐的含量检测及人群膳食暴露评估,评估结果表明,上海市居民通过 8 类食品摄入高氯酸盐暴露量的均值为 0.25 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$,高消费人群暴露量(P95)为 0.44 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$ 。在 8 类食品中,蔬菜、粮食、肉类和乳制品是对高氯酸盐暴露量贡献率较大的食品^[20]。《2020 中国奶业质量报告》显示 2019 年我国人均消费生鲜乳 35.8 公斤,比 2015 年增长 4.9 公斤,居民对液态奶的消费量呈逐年增长趋势,但是有关液态奶中的氯酸盐、高氯酸盐污染来源及污染水平的研究很少,基于此,本研究拟开展环境样本及液态奶生产线中氯酸盐与高氯酸盐的污染调查分析,探寻液态奶中氯酸盐与高氯酸盐污染的关键环节,为指导企业建立良好的生产和操作规范、科学监管及制定食品安全标准提供依据。

1 材料与方法

1.1 样本来源

1.1.1 环境样本

采集的环境样本有饲草料、水和包装材料,饲草料样本包括粗饲料(干草料、青贮、苜蓿、燕麦草)、精饲料(泌乳期精料、玉米粉、棉籽、压片玉米、甜菜颗粒、豆粕、乳维宝)和混合后饲料共 34 份;水样本包括牛饮用水、配料水、自来水、清洗用水共 16 份;包装材料 1 份。

1.1.2 消毒产品

采集的消毒产品是挤奶前和挤奶后给奶牛乳头消毒的药浴液,共 10 份。

1.1.3 生产过程样本

采集的生产过程样本包括乳头奶、净化前原乳、净化

后原乳、巴氏杀菌后乳及灌装后成品乳共 84 份。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器与设备

Agilent Technologies 6460 液相色谱三重四极杆质谱联用仪(美国 Agilent 公司); SCR20BA 低温高速离心机(HITACHI 公司); Millipore-Academic 超纯水机(美国 Millipore 公司); Multi Reax 多功能涡漩式混合器(德国 Heidolph 公司); BT124S 电子天平(德国 Sartorius 公司); XC-1200 型数控超声波清洗机(济宁鑫欣超声设备有限公司); GM200 样品均质器(德国 Retsch 公司)。

1.2.2 试剂与材料

50 mL 具塞聚丙烯离心管(美国 CORNING 公司); 2.0 mL 具塞离心管(海门市罗泰克实验器材制造有限公司); 2.5 mL 注射器(河南曙光汇知康生物科技股份有限公司); PRiME HLB 固相萃取柱、Waters TorusTM DEA Column 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司)。

高氯酸盐标准溶液(100 mg/L, 纯度>99%, 美国 Inorganic Ventures 公司); 高氯酸盐-¹⁸O₄ 标准溶液(100 mg/L, 以 Cl¹⁸O₄⁻ 离子计, 纯度 98%); 氯酸盐-¹⁸O₃ 标准溶液(100 mg/L, 以 Cl¹⁸O₃⁻ 离子计, 纯度 98%)(美国 Cambridge Isotope Laboratories 公司); 氯酸盐标准品(100 mg/L, 纯度>99%, 美国 AccuStandard 公司); 乙腈、甲酸(色谱纯, 美国 Sigma 公司); 乙酸铵[分析纯, 西亚化学科技(山东)有限公司]; 实验用水为超纯水(电阻率≥18.2 MΩ·cm)。

1.3 方法

1.3.1 样本的制备

根据《2021 年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册》中氯酸盐、高氯酸盐测定的液相色谱-串联质谱法对采集的样本进行检测。工作手册中包含饮用水和液态乳的前处理方法, 乳头药浴液采用和液态乳相同的处理方法。取适量有代表性的草料试样, 使用样品均质器研磨打碎, 均分成 2 份, 作为试样和留样, 分别装入洁净容器中, 密封并标记, 于-18 °C 避光保存。

1.3.2 混合标准工作溶液的配制

混合标准使用液配制: 准确量取 200 μL 氯酸盐标准溶液和 100 μL 高氯酸盐标准溶液, 置于同一 10 mL 棕色容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 摇匀, 制成氯酸盐、高氯酸盐质量浓度分别为 2.0、1.0 μg/mL 的混合标准使用液, 4 °C 棕色试剂瓶保存。

同位素内标使用液的配制: 分别准确量取 100 μL 氯酸盐同位素内标溶液和 20 μL 高氯酸盐同位素内标溶液置于同一 10 mL 棕色容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 摇匀, 制成氯酸盐-¹⁸O₃ 和高氯酸盐-¹⁸O₄ 质量浓度分别为 1000、200 ng/mL 的同位素内标使用液, 4 °C 棕色试剂瓶保存。

混合标准工作溶液: 分别准确移取混合标准使用液 0、

10、25、50、100、250、500、750、1000 μL 至 9 个 10 mL 容量瓶中, 每个容量瓶中加入同位素内标使用液 100 μL, 用初始流动相稀释并定容, 混匀, 分别配制氯酸盐质量浓度为 0、2、5、10、20、50、100、150、200 ng/mL, 高氯酸盐质量浓度为 0、1.0、2.5、5.0、10.0、25.0、50.0、75.0、100.0 ng/mL, 氯酸盐-¹⁸O₃ 质量浓度均为 10.0 ng/mL, 高氯酸盐-¹⁸O₄ 质量浓度均为 2.0 ng/mL 的混合标准系列, 上机测定。

1.3.3 样本前处理

水样: 准确移取 1.0 mL 试样, 加入 10.0 μL 同位素内标使用液, 涡旋振荡 10 s, 4 °C 条件下 14000 r/min 离心 10 min, 上清液上机测定。

液态奶、乳头药浴液及其他液态样本: 准确称取 5 g(精确至 0.001 g) 试样置于 50 mL 具塞离心管中, 加入 150 μL 同位素内标使用液, 准确加入 1.0 mL 0.1% 甲酸水溶液, 9.0 mL 甲醇, 涡旋振荡提取 10 min, 4 °C 条件下 7000 r/min 离心 10 min, 取上清液待净化。

饲草料(干、湿): 准确称取 2 g(精确至 0.001 g) 试样置于 50 mL 具塞离心管中, 加入 200 μL 同位素内标使用液, 准确加入 7.0 mL 超纯水, 涡旋振荡 5 min, 再准确加入 13.0 mL 甲醇, 涡旋混匀 5 min, 超声提取 30 min, 4 °C 条件下 7000 r/min 离心 10 min, 取上清液待净化。

净化: 取 3.0 mL 上述待净化上清液, 置于 PRiME HLB 固相萃取柱内, 用注射器推杆推动过柱, 弃去前段约 1.0 mL 流出液, 收集续滤液于 2.0 mL 离心管内, 4 °C 条件下 14000 r/min 离心 10 min, 取上清液待测。

1.3.4 液相色谱条件

流动相 A 为 20 mmol/L 乙酸铵溶液, 流动相 B 为乙腈, 流速为 0.35 mL/min, 柱温为 35 °C, 进样体积 10 μL, 梯度洗脱条件如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱条件
Table 1 Conditions of gradient elution

洗脱时间/min	流动相 A 体积分数/%	流动相 B 体积分数/%
Initial	85	15
0.00~3.00	5	95
3.00~6.00	5	95
6.00~8.00	85	15
8.00~10.00	85	15

1.3.5 质谱条件

多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM), 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI), 氯酸盐、高氯酸盐均采用负离子模式, 毛细管电压 3500 V, 离子源温度: 150 °C, 脱溶剂气温度: 400 °C。干燥气温度: 320 °C; 干燥气流量 5 L/min, 鞘流气温度 350 °C, 鞘流气流量: 11 L/min。定性离子对、定量离子对, 锥孔电压及碰撞能量见表 2。

表 2 氯酸盐、高氯酸盐及其内标定性、定量离子对和质谱参数

Table 2 Qualitative and quantitative ion pairs, and mass spectrometry parameters of chlorate, perchlorate and their internal labels

化合物	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
氯酸根	83.0	67.0*	65	24
	85.0	69.0	65	27
高氯酸根	99.0	83.0*	85	24
	101.0	85.0	85	22
氯酸根内标	89.0	71.0*	65	25
高氯酸根内标	107.0	89.0*	105	25

注: *定量离子对; 1.3.5 的质谱条件仅供参考, 使用不同质谱仪器时, 仪器参数可能存在差异。

1.3.6 定性和定量条件

根据《2021 年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册》, 采用保留时间和 2 对离子(特征离子对/定量离子对)色谱峰的相对丰度对氯酸盐、高氯酸盐进行定性分析。样本与标准溶液中氯酸盐和高氯酸盐保留时间的相对偏差不能大于 5%, 内标法定量。样本中氯酸盐、高氯酸盐的定性/定量离子对的相对丰度大于 50%时, 与标准溶液相比, 允许的偏差不超过±20%; 相对离子丰度在 20%~50%之间, 允许的偏差不超过±25%; 相对离子丰度在 10%~20%之间, 允许的偏差不超过±30%; 相对离子丰度小于 10%, 允许的偏差不超过±50%。

1.4 质量控制

采样时充分保证样本的代表性, 制样时液体样本充分混匀, 固体样本采用四分法缩分, 所有样本均进行 2 次独立分析测定, 氯酸盐、高氯酸盐的含量结果以 2 次检测结果的平均值计算。

每一类别样品中均加入一个过程空白, 过程空白测定与样本前处理同时进行, 除不称取试样外, 完全按照整个样品分析过程进行, 最后获得过程空白值, 氯酸盐、高氯酸盐的含量结果以扣除空白值计算。

1.5 结果统计学处理

按照世界卫生组织(World Health Organization, WHO)全球环境监测系统/食品污染监测与评估规划(GEMS/FOOD)第 2 次会议关于“食品中低水平污染物可信评价”中对未检出数据处理原则, 低于检出限的样本比例少于 60%, 所有小于检出限的检测值按 1/2 检出限(limit of detection, LOD, 氯酸盐为 0.50 μg/kg, 高氯酸盐为 0.15 μg/kg)计算; 低于检出

限的样本比例高于 60%, 所有小于检出限的检测值按 LOD(氯酸盐为 1.00 μg/kg, 高氯酸盐为 0.30 μg/kg)计算^[21]。数据统计采用 Excel 2013、SPSS 22.0 软件进行处理, 氯酸盐、高氯酸盐在不同种类样本中含量的差异采用秩和检验, 检出率的差异采用卡方检验, 所有检验均为双侧检验, 检验水准为 $\alpha=0.05$ 。

2 结果与分析

氯酸盐的总体检出率为 19.31% (28/145), 检测值在 ND(小于检出限)~307.07 μg/kg 之间; 高氯酸盐的总体检出率为 95.17% (138/145), 检测值在 ND(小于检出限)~270.80 μg/kg 之间。

2.1 饲草料中氯酸盐和高氯酸盐含量分析

饲草料中氯酸盐的检出率为 23.53% (8/34), 检测值范围为 ND~70.66 μg/kg, 平均值为 9.41 μg/kg; 高氯酸盐的检出率为 97.06% (33/34), 检测值的范围是 ND~270.80 μg/kg, 平均值 58.37 μg/kg。饲草料中干草料、青贮、苜蓿和混后精料中高氯酸盐检出值较高, 平均含量均超过 50 μg/kg, 详见表 3。经卡方检验, 饲草料中高氯酸盐的检出率高于氯酸盐($P<0.001$), 说明饲料中高氯酸盐污染的程度高于氯酸盐污染程度。由于高氯酸盐易溶于水, 饲草料中高氯酸盐的污染可能与被污染的地下水和灌溉水有关^[22]。

采用卡方检验分别比较氯酸盐、高氯酸盐在各类饲草料中检出率的差异, 得出 5 类饲草料中氯酸盐、高氯酸盐的检出率差异无统计学意义($P>0.05$)。经过秩和检验比较不同饲草料种类中高氯酸盐含量的差异, 得出青贮中高氯酸盐的检测值显著高于精饲料($P=0.039$)。

表 3 不同饲草料中氯酸盐和高氯酸盐含量的统计结果

Table 3 Statistical results of chlorate and perchlorate content in different forages

草料名称	样本量/份	氯酸盐/(μg/kg)				高氯酸盐/(μg/kg)			
		检出份数/份	均值	最大值	最小值	检出份数/份	均值	最大值	最小值
干草料	5	0	ND	ND	ND	5	88.65	164.52	28.40
青贮	6	1	5.03	25.16	ND	6	118.89	270.80	4.32
苜蓿	4	1	5.53	19.12	ND	3	56.87	148.23	ND
精饲料	11	5	20.62	70.66	ND	11	17.65	35.11	4.45
混后精料	8	1	4.46	28.66	ND	8	50.78	111.45	8.16

注: ND 表示低于检出限, 下同。

2.2 水中氯酸盐和高氯酸盐含量分析

水样本中氯酸盐的检出率为 37.50% (6/16), 检测值范围为 ND~237.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 27.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 高氯酸盐的检出率为 68.75% (11/16), 检测值范围为 ND~5.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 1.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 详见表 4。经卡方检验, 水样本中氯酸盐和高氯酸盐的检出率差异无统计学意义($P>0.05$)。

牛饮用水均为深度 100 m 以下的地下水, 未检出氯酸盐, 这可能与地下水没有经过含氯消毒剂消毒有关^[5]。配料水是经过反渗透的水, 未检出高氯酸盐。清洗用水和自来水中氯酸盐和高氯酸盐均有检出, 其中的氯酸盐是含氯消毒剂的副产物, 高氯酸盐的中位值和平均值非常接近, 且水平较低, 表明这 2 类样本的高氯酸盐污染都处于较低水平。

2.3 生产过程样本中氯酸盐和高氯酸盐含量分析

生产过程样本中只有乳头奶检出了氯酸盐, 检出率为 4.76% (4/84), 检测值范围为 ND~23.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 1.26 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 挤奶前用的乳头奶、净化前原乳、净化后原乳、巴氏杀菌后乳及灌装后成品乳中的高氯酸盐检出率高达 100.00%, 检测值范围为 1.17~24.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 7.49 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 详见表 5。通过卡方检验, 发现生产过程样本中高氯酸盐检出率显著高于氯酸盐($P<0.001$)。采用秩和检验比较各类生产过程样本中高氯酸盐含量的差异, 得出乳头奶中高氯酸盐检测值显著高于净化后原乳($P=0.019$)。

2.4 消毒产品中氯酸盐、高氯酸盐结果分析

奶牛乳头药浴液中氯酸盐的检出率高达 100.00%, 检测值范围为 34.80~307.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 118.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 高氯酸盐的检出率为 90.00% (9/10), 检测值范围为 ND~2.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 1.85 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。奶牛乳头药浴液中氯酸盐和高氯酸盐的检出率都较高, 氯酸盐的检出值显著高于高氯酸盐

($P=0.002$)。经过秩和检验, 挤奶前后用的乳头药浴液中氯酸盐和高氯酸盐的检测值差异均无统计学意义($P>0.05$)。

2.5 包装材料

包装材料中高氯酸盐的含量为 1.72 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 氯酸盐的检测值低于检出限。

2.6 各样本类别间氯酸盐、高氯酸盐结果分析

对饲草料、水、生产过程样本、消毒产品和包装材料中氯酸盐、高氯酸盐的检出率和检测值进行比较, 得出奶牛乳头药浴液中氯酸盐的检出率显著高于饲草料、乳头奶($P<0.05$); 值得注意的是, 除配料水外, 其余的样本均检出了高氯酸盐, 样本中高氯酸盐的检出率大于 75.00%, 饲草料中高氯酸盐检测值显著高于其他类型样本($P<0.05$), 对液态奶中高氯酸盐的污染贡献最大。

3 结论

本研究对 2 条液态奶生产线上关键环节的 145 份样本中氯酸盐、高氯酸盐含量进行检测, 结果表明, 氯酸盐在饲草料、配料水、清洗用水、乳头奶和乳头药浴液中均有检出, 其中奶牛乳头药浴液氯酸盐的检出率和检出值较高, 且提示奶牛乳头药浴液是液态奶中氯酸盐的主要来源; 高氯酸盐在饲草料、牛饮用水、奶牛乳头药浴液以及生产管道的清洗用水中均有检出, 其中饲草料高氯酸盐的检出值较高, 提示饲草料可能是液态奶中高氯酸盐污染的主要来源, 这与 RICE、SANCHEZ 等的研究结果一致, RICE 等^[23]研究发现, 降低饲草料尤其是青贮和苜蓿中高氯酸盐的浓度可能会降低牛奶中的高氯酸盐浓度。SANCHEZ 等^[22]的研究表明苜蓿是牛奶中高氯酸盐的重要来源, 牛奶中的高氯酸盐含量与饲料中高氯酸盐存在显著关系。

表 4 水样中氯酸盐、高氯酸盐含量的统计结果

Table 4 Statistical results of chlorate and perchlorate content in water samples

分类	样本量/份	氯酸盐/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$				高氯酸盐/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$			
		检出份数/份	均值	最大值	最小值	检出份数/份	均值	最大值	最小值
牛饮用水	8	0	ND	ND	ND	6	0.88	1.43	ND
配料水	3	1	2.82	6.46	ND	0	ND	ND	ND
清洗用水	2	2	2.54	2.54	2.54	2	4.52	5.51	3.52
自来水	3	3	80.96	237.40	2.74	3	3.15	5.22	0.65

表 5 牛奶中氯酸盐、高氯酸盐含量的统计结果

Table 5 Statistical results of chlorate and perchlorate content in milk

分类	样本量/份	氯酸盐/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$				高氯酸盐/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$			
		检出份数/份	均值	最大值	最小值	检出份数/份	均值	最大值	最小值
乳头奶	57	4	1.38	23.25	ND	57	8.12	24.78	1.17
净化前原乳	8	0	1.00	ND	ND	8	7.51	15.93	2.76
净化后原乳	7	0	1.00	ND	ND	7	3.25	7.83	1.62
巴氏杀菌后乳	5	0	1.00	ND	ND	5	7.19	14.73	3.30
灌装后成品乳	7	0	1.00	ND	ND	7	6.84	14.01	2.01

但是, 本研究仅在某市进行采样, 不具有全国代表性, 研究地区牧场中牛饮用水均为深井水, 未考虑到牛饮用水可能为自来水或地表水的情况, 因此, 研究还存在一定的局限性, 后续将针对以上问题开展深入研究。

参考文献

- [1] 潘宁, 李金成, 许友芹. 二氧化氯消毒无机副产物的产生及控制[J]. 环境工程, 2006, 24(4): 66–68, 70.
PAN N, LI JC, XU YQ. Production and control of disinfection by-products of chlorine dioxide [J]. Environ Eng, 2006, 24(4): 66–68, 70.
- [2] ALI SN, AHMAD MK, MAHMOOD R. Sodium chlorate, a herbicide and major water disinfectant byproduct, generates reactive oxygen species and induces oxidative damage in human erythrocytes [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2017, 24(2): 1898–1909.
- [3] CHA CN, JUNG WC, CHO IH, *et al.* Effects of short-term sodium chlorate exposure on pigs [J]. Acta Vet Hung, 2012, 60(1): 93–101.
- [4] STEFFEN C, WETZEL E. Chlorate poisoning: Mechanism of toxicity [J]. Toxicology, 1993, 84(1-3): 217–231.
- [5] MCCARTHY WP, O'CALLAGHAN TF, DANAHAR M, *et al.* Chlorate and other oxychlorine contaminants within the dairy supply chain [J]. Compr Rev Food Sci Food Saf, 2018, 17(6): 1561–1575.
- [6] HOOTH MJ, DEANGELO AB, GEORGE MH, *et al.* Subchronic sodium chlorate exposure in drinking water results in a concentration-dependent increase in rat thyroid follicular cell hyperplasia [J]. Toxicol Pathol, 2001, 29(2): 250–259.
- [7] 方齐乐, 陈宝梁. 新型环境污染物高氯酸盐的环境化学行为、食品安全及健康风险[J]. 科学通报, 2013, 58(26): 2626–2642.
FANG QL, CHEN BL. Environmental transport behaviors of perchlorate as an emerging pollutant and their effects on food safety and health risk [J]. Chin Sci Bull, 2013, 58(26): 2626–2642.
- [8] 赵茜, 姜苏, 史贵涛, 等. 极地雪冰中高氯酸盐的研究进展[J]. 极地研究, 2021, 33(1): 139–147.
ZHAO Q, JIANG S, SHI GT, *et al.* Rev of perchlorate res in polar snow and ice [J]. Chin J Polar Res, 2021, 33(1): 139–147.
- [9] NIZIŃSKI P, BŁAŻEWICZ A, KONCZYK J, *et al.* Perchlorate-properties, toxicity and human health effects: An updated review [J]. Rev Environ Health, 2021, 36(2): 199–222.
- [10] 高宝玉, 宋雯, 姚广平, 等. 环境中高氯酸盐的来源、水污染现状与处理工艺研究进展[J]. 山东大学学报(工学版), 2020, 50(5): 107–117.
GAO BY, SONG W, YAO GP, *et al.* Research advance in the source, water pollution status and treatment processes of perchlorate [J]. J Shandong Univ (Eng Sci), 2020, 50(5): 107–117.
- [11] 陈文秀, 何纳轮, 史亚利, 等. 我国人群高氯酸盐暴露途径及贡献率分析[J]. 科学通报, 2020, 65(14): 1387–1394.
CHEN WX, HE NL, SHI YL, *et al.* Analysis of exposure routes and contribution rate of perchlorate in China [J]. Chin Sci Bull, 2020, 65(14): 1387–1394.
- [12] 吴春笃, 李顺, 许小红, 等. 高氯酸盐的环境毒理学效应及其机制的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(1): 85–89.
WU CD, LI S, XU XH, *et al.* Environmental toxicological effect and mechanism of perchlorate [J]. J Environ Health, 2013, 30(1): 85–89.
- [13] MAFFINI MV, TRASANDE L, NELTNER TG. Perchlorate and diet: Human exposures, risks, and mitigation strategies [J]. Curr Environ Health Rep, 2016, 3(2): 107–117.
- [14] 田一娟, 宫智勇. 食品中高氯酸盐的污染现状及毒理作用研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(5): 276–281.
TIAN YM, GONG ZY. Advances in research on pollution status and toxicological effects of perchlorate in food matrices [J]. Food Sci, 2020, 41(5): 276–281.
- [15] 郑雯静, 闻自强, 沈昊宇, 等. 高氯酸盐的来源、危害及其检测方法研究进展[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(S1): 103–108.
ZHENG WJ, WEN ZQ, SHEN HY, *et al.* Research progress on the source, harmfulness and the determination methods of perchlorate [J]. Environ Sci Technol, 2018, 41(S1): 103–108.
- [16] STEINMAUS CM. Perchlorate in water supplies: Sources, exposures, and health effects [J]. Curr Environ Health Rep, 2016, 3(2): 136–143.
- [17] ORATHEL SP, THOMAS R, CHANDRAMOHANAKUMAR N, *et al.* Possible effects of perchlorate contamination of drinking water on thyroid health [J]. J Thyroid Res, 2020. DOI: 10.1155/2020/5208657
- [18] LEUNG AM, PEARCE EN, BRAVERMAN LE. Environmental perchlorate exposure: Potential adverse thyroid effects [J]. Curr Opin Endocrinol Diabetes Obes, 2014, 21(5): 372–376.
- [19] ARCELLA D, BINAGLIA M, VERNAZZA F, *et al.* Dietary exposure assessment to perchlorate in the European population [J]. EFSA J, 2017, 15(10): e05043.
- [20] 宇盛好, 李亦奇, 张旭晟, 等. 上海市市售食品中高氯酸盐污染的暴露评估[J]. 上海预防医学, 2017, 29(6): 426–430.
YU SH, LI YQ, ZHANG XS, *et al.* Perchlorate contamination exposure assessment on commercial foods in Shanghai [J]. Shanghai J Prev Med, 2017, 29(6): 426–430.
- [21] World Health Organization. Second workshop on reliable evaluation of low-level contamination of food [R]. Rome: World Health Organization, 1995.
- [22] SANCHEZ CA, BLOUNT BC, VALENTIN-BLASINI L, *et al.* Perchlorate in the feed-dairy continuum of the southwestern United States [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(13): 5443–5450.
- [23] RICE CP, BALDWIN VI RL, ABBOTT LC, *et al.* Predicting perchlorate exposure in milk from concentrations in dairy feed [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(21): 8806–8813.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

作者简介



张卿, 硕士, 医师, 主要研究方向为流行病学与卫生统计学。
E-mail: 429023310@qq.com



毛伟峰, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品中化学污染物风险评估。
E-mail: maoweifeng@cfssa.net.cn



郭卫东, 硕士, 主任医师, 主要研究方向为流行病学与卫生统计学。
E-mail: gwd.com@126.com



蒲云霞, 硕士, 主任检验师, 主要研究方向为食品安全风险监测与评估。
E-mail: btlisa2008@163.com