DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260104002
引用格式: 李嘉, 景鹏娟, 张婷, 等. 动物源性食品中高氯酸盐残留特征与色谱-质谱检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(10): 223–230.
LI J, JING PJ, ZHANG T, *et al*. Research progress on residue characteristics of perchlorate in animal-derived foods and chromatography-mass spectrometry detection technology [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(10): 223–230. (in Chinese with English abstract).

动物源性食品中高氯酸盐残留特征与色谱-质谱检测技术研究进展

李 嘉[1], 景鹏娟[2], 张 婷[1], 王舒婷[1], 刘 伟[1], 程用斌[1*]
(1. 陕西省农业检验检测中心, 西安 710018; 2. 陕西省耕地质量与农业环境保护工作站, 西安 710018)

摘 要: 高氯酸盐是一类典型的持久性环境污染物, 可通过竞争性抑制碘化物转运, 干扰人体甲状腺功能, 进而对健康构成潜在威胁。动物源性食品基质复杂且残留水平低, 给检测带来一定难度。本文围绕动物源性食品中高氯酸盐的残留特征与检测方法展开综述。在残留特征方面, 通过对近十年代表性文献的系统梳理发现, 高氯酸盐在不同食品中呈现规律性分布: 蜂蜜残留量最高, 其次为乳类、蛋类, 畜禽肉类最低。这一特征与基质含水量、生物排泄途径及加工浓缩效应密切相关。检测技术方面, 液相色谱-串联质谱法和离子色谱-串联质谱法是当前主流方法, 前者适用范围广、灵敏度高, 后者抗干扰能力强, 更适用于乳、蛋等复杂基质。前处理则以乙腈沉淀蛋白结合固相萃取为主。目前国内外尚无动物源性食品中高氯酸盐的限量标准, 上述残留特征与技术现状可为后续监测方法选择和标准制定提供基础参考。

关键词: 动物源性食品; 高氯酸盐; 液相色谱-串联质谱法; 离子色谱-串联质谱法

Research progress on residue characteristics of perchlorate in animal-derived foods and chromatography-mass spectrometry detection technology

LI Jia[1], JING Peng-Juan[2], ZHANG Ting[1], WANG Shu-Ting[1], LIU Wei[1], CHENG Yong-Bin[1*]
(1. *Agricultural Inspection and Testing Center of Shaanxi Province*, *Xi'an* 710018, *China*; 2. *Cultivated Land Quality and Agricultural Environment Protection Workstation of Shaanxi Province*, *Xi'an* 710018, *China*)

ABSTRACT: Perchlorate is a typical persistent environmental pollutant that poses a potential health threat by competitively inhibiting iodide transport, thereby interfering with human thyroid function. The complex matrix of animal-derived foods and the trace levels of perchlorate residues present challenges for accurate detection. This review summarized the residual characteristics of perchlorate in animal-derived foods and the advances in detection methods. In terms of residual characteristics, through a systematic analysis of representative literature from the past

收稿日期: 2026-01-04
第一作者: 李嘉(1994—), 女, 硕士, 农艺师, 主要研究方向为畜禽产品质量安全检测与环境检测。E-mail: 1015699833@qq.com
***通信作者:** 程用斌(1974—), 男, 高级畜牧师, 主要研究方向为畜禽产品质量安全检测及风险评估。E-mail: 121359709@qq.com

decade, the residual levels of perchlorate exhibited a distinct pattern across different food categories: The highest concentrations were found in honey, followed by dairy products, eggs and the lowest in livestock and poultry meat. This distribution was closely associated with matrix water content, biological excretion pathways and processing-induced concentration effects. In terms of detection techniques, liquid chromatography-tandem mass spectrometry and ion chromatography-tandem mass spectrometry were currently the predominant methods. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry offered wide applicability and high sensitivity, while ion chromatography-tandem mass spectrometry exhibited superior anti-interference capability, making it particularly suitable for complex matrices such as milk and eggs. Sample pretreatment mainly involved acetonitrile for protein precipitation combined with solid-phase extraction. Currently, no uniform standards for perchlorate in animal-derived foods exist domestically or internationally. The residue characteristics and technological status outlined above can serve as a fundamental reference for the selection of monitoring methods and the establishment of regulatory limits.

KEY WORDS: animal-derived foods; perchlorate; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; ion chromatography-tandem mass spectrometry

0 引 言

近年来，高氯酸盐因其潜在的甲状腺毒性广泛存在于环境和食品中，已成为食品安全与环境健康领域关注的热点[1]。其主要来源于工业和农业活动(如火箭燃料、烟花爆竹、汽车制造以及化肥和农药的生产和使用)，以及含氯漂白剂的降解及食品塑料包装的迁移，少部分可自然形成[2–5]。我国作为工业大国，高氯酸盐的使用较为普遍，可能加剧其在环境和食品链中的累积。高氯酸根离子水溶性强、化学性质稳定，在环境中难以降解，易通过水体、土壤及饲料等途径进入动物体内，并在肌肉、脂肪及乳汁等组织中蓄积，进而影响食品安全问题[6]。KIRK 等[7]研究发现，母乳中高氯酸盐的暴露来源中饮用水贡献很低，提示以往食物中该物质的暴露水平可能存在低估。因此动物源性食品作为膳食摄入的重要一环，其高氯酸盐残留问题更应引起重视。

目前，高氯酸盐的检测方法主要包括离子色谱法(ion chromatography, IC)[8–9]、表面增强拉曼散射法(surface-enhanced Raman scattering, SERS)[10–11]、荧光传感技术[12]以及色谱-质谱法[13–16]等。其中，IC 操作简便，但用于复杂基质的痕量分析时，灵敏度和抗干扰能力常显不足。而 SERS 和荧光传感技术在快速筛查方面具有潜力，但目前大多仍局限于水样或简单基质的加标实验，在复杂生物基质中的稳定性与重现性仍有待突破[17]。动物源性食品基质复杂、高氯酸盐残留水平低，对检测技术提出较高要求。液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)和离子色谱-串联质谱法(ion chromatography-tandem mass spectrometry, IC-MS/MS)凭借优异的定性能力和抗基质干扰性能，已成为当前该领域痕量分析的主流技术和官方标准方法(如 GB 5009.291—2023《食品安全国家标准 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》)的核心支撑。

然而，现有综述多侧重于环境和植物源性食品基质，针对动物源性食品这一特定复杂基质中高氯酸盐检测技术的系统性梳理尚显不足，尤其是对 LC-MS/MS 与 IC-MS/MS 两种主流技术的适用场景与性能差异的深入对比较为缺乏。鉴于此，本文在系统阐述高氯酸盐理化性质及动物源性食品中残留分布特征的基础上，重点综述了近年来 LC-MS/MS 与 IC-MS/MS 技术在乳、蛋、肉等基质中的应用进展，通过比较不同前处理方法和检测参数的优劣，明晰各自的技术优势与局限，以期为动物源性食品中高氯酸盐的高灵敏检测、相关标准的完善及安全限量的制定提供参考。

1 高氯酸盐的理化性质及毒性

高氯酸盐由 1 个氯原子和 4 个氧原子呈正四面体结构包围组成，具有极其稳定的物理化学性质[18]。这种化学物质及其盐类以固体形式存在于环境中或溶于水中，常见的高氯酸盐化合物包括高氯酸钾($KClO_4$)、高氯酸钠($NaClO_4$)、高氯酸铵(NH_4ClO_4)、高氯酸钙[$Ca(ClO_4)_2$]、高氯酸镁[$Mg(ClO_4)_2$]及高氯酸银($AgClO_4$)等[19]。

高氯酸盐的毒性机制主要在于其离子特性，高氯酸根离子的电荷和离子半径与碘离子(I^-)极为相似，能够竞争性地抑制甲状腺对碘的摄取。这导致甲状腺激素合成受阻，进而引发新陈代谢紊乱、神经发育异常等一系列健康问题[20–22]。其中，婴幼儿、孕妇及哺乳期妇女因其特殊的生理状态和碘需求，面临的健康风险尤为突出[23]。高氯酸盐是一种很强的碘摄取抑制剂，在低碘水平的易感人群中，任何剂量的高氯酸盐都会增加神经发育受损的风险。

2　高氯酸盐在动物源性食品中的残留情况

目前高氯酸盐已在土壤、水体及多种食品基质中被广泛检出[24–25], 为客观反映高氯酸盐在动物源性食品中的残留水平, 本文对相关文献进行了梳理, 纳入文献满足以下条件: (1)样品来源明确, 样本量具有一定代表性($n \geqslant 10$); (2)采用 LC-MS/MS 或 IC-MS/MS 进行确证分析; (3)明确报告残留量均值或中位值。基于上述标准, 筛选 2015—2025 年发表的代表性文献进行分析。

2.1　乳及乳制品

乳制品是婴幼儿及广大人群膳食摄入的重要组成部分, 也是高氯酸盐暴露研究的热点基质。KIRK 等[26]对 47 份牛奶样品和 36 份母乳样品的检测表明, 81 份样品中均检测出不同浓度的高氯酸盐, 平均含量分别为 2.0 μg/L 和 10.5 μg/L, 最高浓度分别达到 11 μg/L 和 92 μg/L; 该研究还进一步证实, 奶液中高氯酸盐的存在会导致碘化物含量的降低, 进而可能影响婴儿甲状腺的正常发育。因此, 母乳喂养的婴儿所暴露的高氯酸盐水平, 显著高于以牛奶为基础的配方奶粉喂养的婴儿。康婕等[27]检测了陕西省 105 批次生鲜乳(包括 87 批次生羊乳和 18 批次生牛乳), 高氯酸盐检出率为 89.52%, 检出的生羊乳和生牛乳中高氯酸盐平均含量分别为 22.89 μg/kg 和 10.459 μg/kg。并指出其含量与食用饲草有明显的相关性。

乳制品中高氯酸盐普遍存在与其理化性质和动物生理特征密切有关。高氯酸盐为强极性阴离子, 水溶性高, 易随体液循环进入乳腺并经乳汁分泌; 乳汁含水量高, 为极性污染物的稳定存在提供了有利环境。

2.2　蛋及蛋制品

蛋类食品因富含优质蛋白质而广受消费者青睐, 但研究显示其同样面临高氯酸盐污染风险。吴云钊等[28]对北京昌平区市售 70 份鸡蛋进行分析, 在 32 份样品中检测出了浓度介于 5.6~87.4 μg/kg 的高氯酸盐。张文婷等[29]检测鸭蛋、鹌鹑蛋、鹅蛋共 50 份, 高氯酸盐的检出率为 100%, 平均含量分别为 20.3、14.7 和 158.2 μg/kg。鹅蛋含量明显高于其他蛋类, 可能与其饲养方式、摄食范围等有关。CHEN 等[30]分析广州深圳 20 份鸡蛋, 均值为 48.8 μg/kg, 中位值为 7.03 μg/kg, 数据离散程度较大, 提示个体差异显著。

蛋类中高氯酸盐富集机制与母体生殖生理过程相关: 污染物经消化道吸收进入血液循环后, 在肝脏合成的卵黄蛋白原可携带血源性污染物经血液转运至卵母细胞, 从而实现向蛋类的迁移。

2.3　畜禽肉类

相较于乳、蛋类食品, 畜禽肉类中高氯酸盐的残留水平总体较低。WANG 等[31]对武汉市猪肉、牛肉、鸡肉、鸭肉及蛋类共 75 个样本进行检测, 其中有 69 份检出高氯酸盐。鸡蛋平均含量最高(15.87 μg/kg), 肉类平均含量为 6.62 μg/kg, 显著低于蛋类。于艳丽等[32]对猪肉、鸡肉和鸭肉等多种肉类的进行检测发现禽肉中高氯酸盐含量远高于猪肉, 推测与禽类代谢率较高、饮水摄食量较大有关。

肉类中高氯酸盐残留相对较低与其代谢特征有关。高氯酸盐进入机体的高氯酸盐主要经肾脏以原形随尿液排出[33], 同时也可通过乳汁、蛋类排泄等分泌途径排泄, 肌肉组织蓄积能力有限。

2.4　蜂　蜜

蜂蜜作为天然甜味剂, 其高氯酸盐污染问题近年来受到广泛关注。FEI 等[34]分析了来自中国 20 个省份的 151 份蜂蜜样品, 涵盖多花种蜂蜜和单花种蜂蜜共 83 份和 68 份。结果显示: 高氯酸盐检出率达 95.4%, 总体含量范围从低于定量限到 612 μg/kg, 平均含量为 34.5 μg/kg。这说明蜂蜜高氯酸盐污染较为普遍, 且平均含量高于大多数食品。此外, 研究指出南部地区蜂蜜中的高氯酸盐的平均含量高于西南、东部和北部地区, 与区域工业污染分布有关, 提示环境背景值对最终产品残留具有决定性影响。

蜂蜜中高氯酸盐残留突出原因有: (1)蜜蜂采集范围广, 直接接触受污染的水源和植物花蜜; (2)蜂蜜熟化过程水分蒸发, 非挥发性污染物被动浓缩富集。这一“生物采集-物理浓缩”机制使蜂蜜成为残留水平最高的动物源性食品之一。

2.5　不同食品类别残留特征比较与机制分析

综合上述文献, 不同动物源性食品中高氯酸盐的平均残留量呈现蜂蜜>乳类>鸡蛋>畜禽肉类的分布趋势, 与 GAN 等[35]的研究基本一致。这一特征与以下因素有关: (1)基质含水量。高氯酸盐作为强极性水溶性离子, 蜂蜜、乳类等水相丰富的食品有利于其稳定存在。(2)生物排泄途径。具分泌功能的乳腺、卵巢是污染物排出体外的途径之一, 导致乳汁、蛋类残留水平高于肌肉组织。(3)浓缩效应。蜂蜜加工过程中的水分蒸发使污染物被动浓缩, 进一步提高残留水平。此外, 同类食品中残留量存在较大离散度(如鸡蛋 2.07~834 μg/kg), 提示除食品类别外, 养殖模式、地域分布及个体差异等因素同样重要。

上述规律提示, 在膳食暴露评估中应将蜂蜜、乳制品、蛋制品作为重点监测对象。需要指出的是, 现有研究在地域覆盖和样本量方面仍存在局限, 同类食品间的可比性有待大范围的系统性监测加以验证。

3　高氯酸盐残留测定方法

3.1　前处理技术

动物源性食品基质复杂, 脂肪、蛋白质与磷脂等干扰物的存在对检测灵敏度影响显著。近年来, 高氯酸盐残留测定的前处理技术研究主要围绕提取与净化方法展开。高

氯酸盐化学性质稳定且水溶性强，通常采用甲醇、乙腈等溶剂沉淀蛋白以去除基质干扰，常见的提取体系有水、乙腈、甲醇及其酸化形式等。例如，肖国军等[36]通过比较水-甲醇、水-乙腈、0.1%甲酸水-甲醇和 0.1%甲酸水-乙腈 4 种体系对鸡蛋基质的提取效率发现，乙腈沉淀蛋白的效果优于甲醇，酸化后高氯酸盐和氯酸盐更易以离子化形态溶出，从而提高提取效率。

在净化方面，张文婷等[29]对比了 C_{18}、PRiME HLB 和 ENVI^{TM}-Carb II/PSA 3 种固相萃取柱对蛋类样品中高氯酸盐的净化效果，发现其加标回收率均处于 80%~120%之间。C_{18} 和 ENVI^{TM}-Carb II/PSA 需活化处理，操作较为烦琐，而 PRiME HLB 柱无需活化，可简便高效地去除约 95%的磷脂、脂肪及色素等常见基质干扰物。此外，FEI 等[37]采用冷冻辅助糖化液-液萃取技术，较好地实现了蜂蜜中高氯酸盐的一步同时提取和净化，为该类复杂基质中污染物的分析提供了新思路。

3.2 检测方法

3.2.1 液相色谱-串联质谱法

LC-MS/MS 因其高效、灵敏度高、定量准确等优点在高氯酸盐检测中应用较多。表 1 对近年动物源性食品中高氯酸盐残留量的 LC-MS/MS(包括基质类型、前处理方式、色谱条件和 LOD 等)进行了汇总。

高氯酸盐因极性较强，在传统的反向色谱柱(如 C_{18})上难以保留[46]，研究者多采用 Thermo Acclain^{TM} Trinity^{TM} P1 等复合离子交换柱对蛋类、肉类等食品基质中高氯酸盐进行分离检测。该柱键合相能够通过离子交换机制与高氯酸盐发生动态分配平衡，从而实现有效分离。流动相通常采用乙腈-水体系，并在水相中加入一定量的甲酸铵或乙酸铵，以提高目标物的离子化效率。于艳丽等[32]研究指出，在乙腈-水流动相中添加铵盐能够改善高氯酸根离子的峰形；其中添加 20 mmol/L 乙酸铵时，高氯酸盐的响应值约为相同浓度甲酸铵体系的 3 倍。

除流动相对溶液分离洗脱的影响外，质谱条件也是影响高氯酸盐检测灵敏度的关键因素。唐玥等[41]采用高分辨质谱法(high resolution mass spectrometry, HRMS)，在单一离子监测(targeted single ion monitoring, tSIM)扫描模式下对牛奶基质中的高氯酸盐进行靶向监测，并选用稳定同位素标记的高氯酸盐-$^{18}O_4$ 作为内标，有效校正基质抑制效应。该方法在 0.3、1.0 和 10.0 μg/L 3 个加标水平下，回收率为 88.7%~116.8%，精密度在 2.3%~8.1%之间。方法 LOD 与 LOQ 分别达 0.1 μg/L、0.3 μg/L，适用于复杂基质中高氯酸盐的痕量检测。

表 1 LC-MS/MS 检测动物源性食品中的高氯酸盐残留量

Table 1 Determination of perchlorate residues in animal-derived foods by LC-MS/MS

基质	目标物	前处理方法	流动相	色谱柱	灵敏度	回收率/%	定量方法	参考文献
鸡蛋	高氯酸盐、氯酸盐	0.1%甲酸水-乙腈超声提取，经 PRiME HLB 固相萃取柱净化	20 mmol/L 乙酸铵溶液-乙腈	Acclain^{TM} Trinity^{TM} P1 (2.1 mm×50 mm, 3 μm)	LOD: 0.7 μg/kg, LOQ: 2.1 μg/kg	92.7~101.5	内标法定量	[28]
鸭蛋、鹌鹑蛋、鹅蛋	氯酸盐、高氯酸盐	0.1%甲酸水-乙腈提取，PRiME HLB 柱净化	20 mmol/l 甲酸铵-乙腈	Thermo Acclain^{TM} Trinity^{TM} P1 (10 mm×2.1 mm, 3 μm)	LOD: 1.0 μg/kg, LOQ: 3.3 μg/kg	95.6~115.3	内标法定量	[29]
猪肉、鸡肉、鸭肉	氯酸盐、高氯酸盐	乙腈-水(13:7, *V*:*V*)提取，PRiME HLB 固相萃取柱净化	乙腈-20 mmol/L 乙酸铵溶液	Acclain^{TM} Trinity^{TM} P1 (50 mm×2.1 mm, 3 μm)	LOD: 0.3 μg/kg; LOQ: 1.0 μg/kg	94.2~110.5	内标法定量	[32]
鸡蛋	高氯酸盐、氯酸盐	0.1%甲酸水-乙腈超声提取，经 PRiME HLB 固相萃取柱净化	20 mmol/L 甲酸铵溶液-乙腈	Acclain^{TM} Trinity^{TM} P1 (100 mm× 2.1 mm, 3 μm)	LOD: 0.1 μg/kg, LOQ: 0.3 μg/kg	94.3~113.0	内标法定量	[37]
肉、蛋、奶、水产品	高氯酸盐	乙腈-水(2:1, *V*:*V*)超声提取，C_{18} 柱净化	0.1%甲酸溶液-甲醇	Synergi^{TM} Max-RP (4.6 mm×150 mm, 4 μm)	牛奶的 LOQ: 2.0 μg/kg，其他的 LOQ: 10.0 μg/kg	82.6~108.6	内标法定量	[38]
鸡蛋、鸭肉	氯酸盐、高氯酸盐	纯水溶解，乙腈提取，ProElut^{TM} PLS-A 固相萃取柱净化	乙腈-20 mmol/L 甲酸铵溶液	Acclain^{TM} Trinity^{TM} P1 (50 mm×2.1 mm, 3 μm)	LOD: 1.0 μg/kg, LOQ: 3.0 μg/kg	87.8~112.8	内标法定量	[39]
牛奶	高氯酸盐、氯酸盐	乙腈-甲醇-乙酸(90:10:1, *V*:*V*:*V*)提取，正己烷除脂	1%乙酸水溶液-甲醇	Thermo Hypercarb (100 mm×2.1 mm, 5 μm)	LOQ: 0.8 μg/kg	83.8~85.0	外标法定量	[40]
牛奶	高氯酸盐	木糖为相分离诱导剂，乙腈提取	甲醇-1%乙酸水	Poroshell 120 (50 mm×2.1 mm, 1.9 μm)	LOD: 0.1 μg/L, LOQ: 0.3 μg/L	88.7~116.8	内标法定量	[41]
鸡肉、鸡肝	高氯酸盐	1%乙酸溶液-乙腈提取，C_{18} 固相萃取柱净化	乙腈-100 mmol/L 乙酸铵溶液	IC-Pak^{TM} Anion HR (4.6 mm×75 mm, 6 μm)	LOQ: 3.0 μg/kg	91.8~96.0	内标法定量	[42]

表 1(续)

基质	目标物	前处理方法	流动相	色谱柱	灵敏度	回收率/%	定量方法	参考文献
牛奶	高氯酸盐	1%乙酸-乙腈(1:4, *V*:*V*)提取, 经 0.2 μm 的尼龙滤膜、On-Guard II RP 柱、On-Guard II Ag 柱和 On-Guard II Ba 柱净化	1%甲酸溶液-甲醇	Synergi 4u MAX-RP 80A 柱(2.00 mm×150 mm, 4 μm)	LOD: 0.03 μg/L, LOQ: 0.1 μg/L	84~94	外标法定量	[43]
蜂蜜	高氯酸盐	1%甲酸-甲醇水(1:1, *V*:*V*)提取, WAX 固相萃取柱净化	5%甲醇溶液(含1%甲酸)-1%甲酸甲醇溶液	Phenyl-hexyl 色谱柱(150 mm×2.1 mm, 3.5 μm)	LOD: 0.33 μg/kg, LOQ: 1 μg/kg	91.6~108.32	内标法定量	[44]
猪肉、牛肉	高氯酸盐	甲醇-超纯水溶液(7:3, *V*:*V*)提取, 离心, 上清液过 PRiME HLB 小柱净化	20 mmol/L 甲酸铵溶液-乙腈	Thermo Acclain™ Trinity™ P1 (50 mm×2.1 mm, 3 μm)	LOD: 1.0 μg/kg, LOQ: 3.0 μg/kg	85.2~106.0	外标法定量	[45]

注: 检出限(limit of detection, LOD); 定量限(limit of quantitation, LOQ)。

3.2.2　离子色谱-串联质谱法

与液相色谱-质谱法相比, IC-MS/MS 在分析高氯酸盐时具备独特优势。其核心在于利用高容量亲水性阴离子交换色谱柱对高氯酸根等阴离子进行高效分离, 后接化学抑制器以降低淋洗液背景噪声, 再通过串联质谱的多反应监测模式消除假阳性干扰, 从而大幅提高方法的选择性与灵敏度[47]。

针对高氯酸盐强极性及其与疏水固定相的相互作用导致的色谱保留行为异常问题, 通常需采用亲水性强、交换容量高的阴离子交换柱。IonPac AS16、AS19[48]、AS20[49]和 AS21 等系列色谱柱在此类分析中应用广泛。其中, AS16 和 AS20 专门优化用于高氯酸盐分析, AS20 柱因其超疏水性而更适用于复杂基质。张涛等[50]建立了基于 IC-MS/MS 技术, 建立了海产品中多种含氧卤素阴离子的同时分析方法。该方法使用高容量亲水性阴离子交换柱 IonPac AS16 (250 mm×2 mm)进行目标物的分离, 高氯酸盐的 LOD 可达 0.01 μg/L, 在 1~10 μg/L 加标范围内的回收率为 92.4%~98.8%, 精密度为 3.6%~3.8%。

在鸡蛋和奶粉等基质分析中, IC-MS/MS 的抗干扰能力得到进一步验证。王泽林等[51]采用乙腈/水(3:2, *V*:*V*)提取样品, 经石墨化炭黑小柱净化后, 分别采用 Ion Pac™ AS20 离子色谱柱和 CSH™ Fluoro-Phenyl 液相色谱柱作为分析柱, 结合三重四极杆质谱法及内标法进行测定。结果表明, IC-MS/MS 和 LC-MS/MS 所测得的高氯酸盐浓度基本一致, LOQ 均为 0.5 μg/kg, 但 IC-MS/MS 在表现出更强的抗基质干扰能力。张明辉等[52]通过优化前处理方法, 采用 IonPac AS19 阴离子交换柱测定牛奶及婴幼儿配方奶粉中高氯酸盐, 方法 LOD 与 LOQ 分别为 7 ng/L 和 20 ng/L。WANG 等[53]则建立了一种基于同位素稀释 IC-MS/MS 测定婴儿配方奶粉中高氯酸盐的方法。样品经高氯酸盐-$^{18}O_4$ 内标加标后, 采用甲醇-1%乙酸溶液提取, 并经石墨化碳净化、IonPac AS20 柱分离, 三重四极杆质谱多反应监测检测, 液态与粉状样品 LOQ 分别为 0.4 μg/L 和 0.95 μg/kg, 平均回收率为 98%。

4　结束语

高氯酸盐在动物源性食品中的残留量呈现两大特征: (1)检出普遍, 乳、蛋、蜜、肉等各类基质中均有较高检出率; (2)分布不均: 残留水平整体表现为蜂蜜>乳类>鸡蛋>畜禽肉类的趋势。这一分布规律与高氯酸盐的强水溶性密切相关—水相丰富的基质更易富集, 而乳汁排泄、卵黄转移等代谢途径进一步加剧了乳、蛋中的蓄积。这些特征不仅为膳食暴露评估提供了基础依据, 也凸显了复杂机制中痕量分析的技术需求。

当前, LC-MS/MS 与 IC-MS/MS 是该领域的主流检测技术。LC-MS/MS 通常借助混合模式色谱柱实现高氯酸盐的有效保留与分离, 灵敏度高、适用性广, 适合多残留筛查, 但对强极性离子分离选择性有限, 基质抑制效应明显, 需依赖同位素内标校正。IC-MS/MS 则采用高容量亲水性阴离子交换柱结合化学抑制器, 在高氯酸盐特异性分离和抗干扰方面优势突出, 尤其适用于乳、蛋等复杂基质, 但仪器专用性强, 难以同步分析多类污染物。两种技术在实践中互为补充: LC-MS/MS 服务于高通量筛查, IC-MS/MS 专精于高灵敏度确证, 共同支撑起动物源性食品中高氯酸盐的检测体系。

目前, 国内外尚未建立动物源性食品中高氯酸盐的统一残留限量标准, 制约了监管落地。未来研究可从以下方向突破: (1)开发基于高分辨质谱的高通量多残留检测技术, 实现氯酸盐、溴酸盐等多残留的同步分析; (2)优化前处理流程, 探索 QuEChERS 改进、自动在线净化等技术, 在保障净化效果的同时提升效率; (3)结合稳定同位素示踪, 系统开展“环境-饲料-养殖-食品”全链条污染溯源与迁移规律研究; (4)在积累全国性残留数据基础上, 结合居民膳食消费模式开展科学暴露评估, 推动限量标准制修订。随着

方法创新与标准完善，动物源性食品中高氯酸盐污染有望得到有效管控，为食品安全治理提供更有力的技术支撑。

参考文献

[1] KUMARATHILAKA P, OZE C, INDRARATNE SP, *et al*. Perchlorate as an emerging contaminant in soil, water and food [J]. Chemosphere, 2016, 150: 667–677.

[2] LI Y, WANG H, ZHANG M, *et al*. Risk assessment of dietary perchlorate exposure in typical areas of fireworks manufacturing in China using a perchlorate intake model [J]. Chemosphere, 2024, 366: 143511.

[3] DASGUPTA PK, DYKE JV, KIRK AB, *et al*. Perchlorate in the United States. Analysis of relative source contributions to the food chain [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(21): 6608–6614.

[4] MAFFINI MV, TRASANDE L, NELTNER TG. Perchlorate and diet: Human exposures, risks, and mitigation strategies [J]. Current Environmental Health Reports, 2016, 3: 107–117.

[5] 陈杰, 莫蔓, 魏坤, 等. 大体积进样-离子色谱法测定食品中接触用塑料制品中高氯酸盐迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(1): 15–21.
CHEN J, MO M, WEI K, *et al*. Determination of perchlorate migration in food contact plastic products by large volume injection-ion chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(1): 15–21.

[6] JIA W, WANG X, WU X, *et al*. Monitoring contamination of perchlorate migrating along the food chain to dairy products poses risks to human health [J]. Food Chemistry, 2022, 374: 131633.

[7] KIRK AB, DYKE JV, OHIRA SI, *et al*. Relative source contributions for perchlorate exposures in a lactating human cohort [J]. Science of the Total Environment, 2013, 443: 939–943.

[8] 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]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(7): 224–227.

[9] 周亮, 吴国权, 陈洁. 离子色谱法同时测定饮用水中铬(六价)、草甘膦、高氯酸盐及 7 种阴离子含量[J]. 中国酿造, 2024, 43(12): 271–275.
ZHOU L, WU GQ, CHEN J. Simultaneous determination of chromium (hexavalent), glyphosate, perchlorate and 7 anions content in drinking water by ion chromatography [J]. China Brewing, 2024, 43(12): 271–275.

[10] 李联鑫, 黄静, 陈娜, 等. 表面增强拉曼光谱技术检测高氯酸根离子[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(8): 20–22.
LI LX, HUANG J, CHEN N, *et al*. Detection of perchlorate ion using surface-enhanced Raman spectroscopy technology [J]. Environmental Pollution & Control, 2013, 35(8): 20–22.

[11] GU B, RUAN C, WANG W. Perchlorate detection at nanomolar concentrations by surface-enhanced Raman scattering [J]. Applied Spectroscopy, 2009, 63(1): 98–102.

[12] 闵婉妮, 李艳妮, 安瑜, 等. 高氯酸盐的快速荧光检测及其食品分析应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(18): 209–218.
MIN WN, LI YN, AN Y, *et al*. Research progress on rapid fluorescence detection of perchlorate and its application in food analysis [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(18): 209–218.

[13] ZHANG H, FENG X, LIU D, *et al*. A HILIC LC-MS/MS method for the determination of perchlorate and chlorate in coffee samples [J]. Microchemical Journal, 2022, 181: 107822.

[14] 周凯, 铁晓威, 付健, 等. 全自动 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定辣椒粉中的氯酸盐及高氯酸盐[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(8): 282–287.
ZHOU K, TIE XW, FU J, *et al*. Rapid determination of chlorate and perchlorate in *Capsicum annuum* L. powder by automatic QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(8): 282–287.

[15] 张昊, 蒋晓宏, 霍宗利. 基于 Captiva EMR-Lipid 净化的婴儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐的离子色谱-串联质谱测定[J]. 食品科学, 2021, 42(12): 315–321.
ZHANG H, JIANG XH, HUO ZL. Determination of chlorate and perchlorate in infant formula powder by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry based on Captiva EMR-Lipid clean-up [J]. Food Science, 2021, 42(12): 315–321.

[16] El-ARIBI H, LE-BLANC YJC, ANTONSEN S, *et al*. Analysis of perchlorate in foods and beverages by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry (IC-ESI-MS/MS) [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 567(1): 39–47.

[17] 朱懿杰, 李艳妮, 闵婉妮, 等. 食品中高氯酸盐的样品前处理及检测方法研究进展[J/OL]. 食品与发酵工业, 1–11. [2026-02-24]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.044167
ZHU YJ, LI YN, MIN WN, *et al*. Research progress on sample pretreatment and detection methods of perchlorate in food [J/OL]. Food and Fermentation Industries, 1-11. [2026-02-24]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.044167

[18] 滕俊, 张云英, 王艳, 等. 人群暴露高氯酸盐污染及其在饮用水中去除技术:综述[J]. 环境化学, 2025, 44(3): 1–13.
TENG J, ZHANG YY, WANG Y, *et al*. Population exposure to perchlorate contamination and its removal technologies in drinking water: A review [J]. Environmental Chemistry, 2025, 44(3): 1–13.

[19] 陈超, 钱玉亭, 黄红, 等. 高氯酸盐的来源及去除工艺研究进展[J]. 山东化工, 2022, 51(12): 77–79, 86.
CHEN C, QIAN YT, HUANG H, *et al*. Research advance in the source and treatment processes of perchlorate [J]. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(12): 77–79, 86.

[20] 李婉奕. 高氯酸盐暴露水平与甲状腺功能的关联性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
LI WY. The association between perchlorate exposure and thyroid function [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.

[21] 郝瑞婷, 张岚. 环境中高氯酸盐的暴露状况及健康风险研究进展[J]. 中华预防医学杂志, 2025, 59(4): 509–515.
HAO RT, ZHANG L. Research progress on exposure and health risks of perchlorate in the environment [J]. Chinese Journal of Preventive Medicine, 2025, 59(4): 509–515.

[22] CHEN Y, ZHANG H, LU S, *et al*. Serum levels of perchlorate and chlorate in pregnant women from south China and the related health risk

with thyroid function [J]. Food and Chemical Toxicology, 2024, 193: 114982.

[23] 宋正规, 沈坚, 张爱芝, 等. 高氯酸盐毒性及其检测方法研究进展[J]. 食品工业科技, 2018, 39(8): 341–347.
SONG ZG, SHEN J, ZHANG AIZ, *et al*. Research progress in toxicological effects of perchlorate and its detection methods [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(8): 341–347.

[24] CHEN YN, ZHU Z, WU X, *et al*. A nationwide investigation of perchlorate levels in staple foods from China: Implications for human exposure and risk assessment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 439: 129629.

[25] CALDERÓN R, GODOY F, ESCUDEY M, *et al*. A review of perchlorate (ClO_4^-) occurrence in fruits and vegetables [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2017, 189(2): 82.

[26] KIRK AB, MARTINELANGO PK, TIAN K, *et al*. Perchlorate and iodide in dairy and breast milk [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(7): 2011–2017.

[27] 康婕, 陈鸿剑, 李媛, 等. 羊乳中高氯酸盐暴露途径及贡献率分析[J]. 食品工业, 2023, 44(1): 151–156.
KANG J, CHEN HJ, LI Y, *et al*. Pathogens exposure pathway and contribution rate analysis of perchlorate in goat milk [J]. The Food Industry, 2023, 44(1): 151–156.

[28] 吴云钊, 乔庆东, 孙潇, 等. 鸡蛋中高氯酸盐和氯酸盐残留量的高效液相色谱-串联质谱同时测定法[J]. 职业与健康, 2022, 38(9): 1193–1197.
WU YZ, QIAO QD, SUN X, *et al*. Simultaneous determination of perchlorate and chlorate residues in egg by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric method [J]. Occupation and Health, 2022, 38(9): 1193–1197.

[29] 张文婷, 陆秋艳, 华永有, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定蛋类中氯酸盐和高氯酸盐[J]. 国际药学研究杂志, 2019, 46(11): 879–884.
ZHANG WT, LU QY, HUA YY, *et al*. Determination of chlorate and perchlorate in eggs by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of International Pharmaceutical Research, 2019, 46(11): 879–884.

[30] CHEN YN, ZHANG H, GE Y, *et al*. Perchlorate in foodstuffs from South China and its implication for human dietary exposure [J]. Food and Chemical Toxicology, 2024, 191: 114876.

[31] WANG Y, DONG J, CHEN M, *et al*. Dietary exposure and risk assessment of perchlorate in diverse food from Wuhan, China [J]. Food Chemistry, 2021, 358: 129881.

[32] 于艳丽, 李杰. 高效液相色谱-串联质谱法测定肉类中的氯酸盐和高氯酸盐[J]. 食品工业科技, 2023, 44(11): 265–270.
YU YL, LI J. Determination of chlorate and perchlorate amounts in meat by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(11): 265–270.

[33] KUMAR P, RAGHUNATHAN MK. A review on the detection of perchlorate in water and food samples, health impacts, and analytical methods [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2025, 236(3): 174.

[34] FEI Z, MIAO Q, LI Y, *et al*. Perchlorate in honey from China: Levels, pollution characteristics and health risk assessment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 465: 133226.

[35] GAN ZW, PI L, LI YW, *et al*. Occurrence and exposure evaluation of perchlorate in indoor dust and diverse food from Chengdu, China [J], Science of the Total Environment, 2015, 536: 288–294,

[36] 肖国军, 蔡超海. 鸡蛋中高氯酸盐和氯酸盐残留量的超高效液相色谱-串联质谱测定法[J]. 职业与健康, 2022, 38(8): 1046–1049.
XIAO GJ, CAI CH. Determination of perchlorate and chlorate in egg by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Occupation and Health, 2022, 38(8): 1046–1049.

[37] FEI Z, SUN M, SONG Q, et al. Freezing-assisted sugaring-out liquid-liquid extraction coupled with LC-MS/MS for quantitative determination of perchlorate in honey[J]. Food Chemistry, 2024, 435: 137604.

[38] 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, 29(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]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2017, 29(4): 438–444.

[39] 林玉萍, 吴敏, 张纯, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中的氯酸盐和高氯酸盐残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(6): 2204–2212.
LIN YP, WU M, ZHANG C, *et al*. Simultaneous determination of chlorate and perchlorate in foods by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(6): 2204–2212.

[40] 毕瑞锋. 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]. China Dairy Industry, 2018, 46(2): 49–51, 58.

[41] 唐玥, 李少华, 陈达炜, 等. 糖诱导相分离/超高效液相色谱-高分辨质谱法测定牛奶中高氯酸盐含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(19): 228–234.
TANG Y, LI SH, CHEN DW, *et al*. Determination of perchlorate content in milk by sugar-induced phase separation and ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(19): 228–234.

[42] 邵琳智, 吴映璇, 欧阳少伦, 等. 离子交换高效液相色谱串联质谱法测定鸡肉和鸡肝中的高氯酸盐[J]. 食品科学, 2016, 37(20): 167–171.
SHAO LZ, WU YX, OUYANG SL, *et al*. Determination of perchlorate in chicken meat and liver by ion exchange high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science, 2016, 37(20): 167–171.

[43] 刘艳英, 吴敏, 林立毅, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定牛奶中的高氯酸盐[J]. 分析测试学报, 2011, 30(7): 821–824.
LIU YY, WU M, LIN LY, *et al*. Determination of perchlorate in milk using liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(7): 821–824.

[44] 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]. Journal of Food Safety & Quality, 2019,

10(5): 1178–1183.

[45] 黄永桥, 马凯, 吴新文, 等. UHPLC-MS/MS 法测定猪肉和牛肉中的高氯酸盐[J]. 食品工业, 2019, 40(12): 298–300.
HUANG YQ, MA K, WU XW, *et al*. Determination of perchlorate in pork and beef by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. The Food Industry, 2019, 40(12): 298–300.

[46] 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]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(14): 3679–3685.

[47] 宁啸骏, 朱伟, 杜茹芸, 等. 离子色谱-串联质谱法测定婴幼儿配方奶粉中的高氯酸盐[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(1): 19–23.
NING XJ, ZHU W, DU RY, *et al*. Determination of perchlorate in infant formula by IC-MS/MS [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2016, 52(1): 19–23.

[48] 魏静, 董德泉. 离子色谱法同时测定饮用水中高氯酸盐和 5 种消毒副产物[J]. 化学分析计量, 2025, 34(1): 106–111.
WEI J, DONG DQ. Simultaneous determination of perchlorate and five disinfection by-products in drinking water by ion chromatography [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2025, 34(1): 106–111.

[49] 刘小芳, 方从容, 刘慧, 等. 离子色谱-串联质谱法检测茶叶中的高氯酸盐[J]. 色谱, 2016, 34(10): 986–988.
LIU XF, FANG CR, LIU H, *et al*. Determination of perchlorates in tea by ion chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(10): 986–988.

[50] 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 Science and Technology, 2017, 42(11): 326–330.

[51] 王泽林, 郭巧珍, 孟娟, 等. 液相色谱-串联质谱法与离子色谱-串联质谱法测定食品中氯酸盐和高氯酸盐方法比较研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(10): 15–21.
WANG ZL, GUO QZ, MENG J, *et al*. Comparison of liquid chromatography-tandem mass spectrometry and ion chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of chlorate and perchlorate in foods [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(10): 15–21.

[52] 张明辉, 贾舸, 乔为仓, 等. 离子色谱-串联质谱检测牛奶和婴幼儿配方乳粉中的氯酸盐和高氯酸盐[J]. 中国食品学报, 2022, 22(9): 239–247.
ZHANG MH, JIA K, QIAO WC, *et al*. Determination of perchlorate and chlorate in milk and infant formula powder by ion chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(9): 239–247.

[53] WANG Z, LAU BPY, TAGUE B, *et al*. Determination of perchlorate in infant formula by isotope dilution ion chromatography/ tandem mass spectrometry [J]. Food Additives and Contaminants, 2011, 28(6): 799–806.

(责任编辑: 蔡世佳 安香玉)