乳及乳制品中氯酸盐和高氯酸盐检测技术进展研究

皇超英[1]，丁青青[2, 3]，毛程鑫[3]，潘 磊[1, 3]，吴一鸣[1, 3]，高 娜[2, 3*]

1 河南省奶牛生产性能测定中心，河南郑州 450000
2 河南省奶牛生产性能测定有限公司，河南郑州 450000
3 河南省奶牛健康养殖国际联合实验室，河南郑州 450000

摘 要：氯酸盐和高氯酸盐作为具有持久性的环境污染物，近年来已成为国际食品安全领域关注的热点问题之一。研究表明，氯酸盐和高氯酸盐广泛存在于环境、农产品和食品中，乳及乳制品中氯酸盐和高氯酸盐是人群暴露水平较高的食品之一。本文介绍了乳及乳制品中氯酸盐和高氯酸盐的来源和污染现状，并详细论述和总结目前氯酸盐和高氯酸盐检测技术的进展，以期为未来乳及乳制品中氯酸盐和高氯酸盐的检测方法的建立、标准的制定和污染限量的制定提供参考。

关键词：乳及乳制品；氯酸盐；高氯酸盐；检测技术

文章编号：1671–4393（2025）07–0121–05 DOI:10.12377/1671–4393.25.07.20

0 引言

高氯酸盐（Perchlorate）是含有高氯酸根（ClO_4^-）盐类的统称，该物质具有化学性质稳定、易溶于水、难降解[1, 2]，是一种常见的环境污染物。自然界中的高氯酸盐既有天然的，也有人工合成的。天然的高氯酸盐主要被用作化肥原料，人工合成的高氯酸盐被广泛应用于润滑油添加剂、橡胶制造、皮革加工、烟火制造、军火工业和涂料生产等领域[3~5]。高氯酸盐对环境的污染通过生态系统可进入到各种农产品和食品中，且在食物链的各个环节

基金项目：河南省现代农业产业技术体系建设专项资金资助（HARS–22–14–S）；河南省国际科技合作项目（242102520015）；河南省重点研发专项（2022–2024年）；中原科技创新领军人才（2022–2024年）

作者简介：皇超英（1986–），女，河南商丘人，硕士，高级兽医师，研究方向为基础兽医；
丁青青（1990–），女，河南商丘人，本科，助理工程师，研究方向为生鲜乳质量安全；
毛程鑫（1987–），男，河南信阳人，硕士，工程师，研究方向为生鲜乳质量安全；
潘 磊（1991–），男，河南平顶山人，本科，畜牧师，研究方向为生鲜乳质量安全；
吴一鸣（1994–），男，河南郑州人，本科，助理工程师，研究方向为生鲜乳质量安全。
*通信作者：高 娜（1986–），女，河南新乡人，硕士，畜牧师，研究方向为生鲜乳质量安全。

中国乳业线上阅读

逐级富集，最终传递到食物链最顶端——人类。高氯酸盐对人类的危害主要是通过抑制甲状腺对碘离子的吸收，从而导致甲状腺激素和三碘甲状腺原氨酸的合成量减少，最终影响人体甲状腺的功能、代谢和发育。孕妇甲状腺功能障碍会影响腹中胎儿的大脑发育，从而引发多动症、发育迟缓和学习障碍等[6，7]。氯酸盐（Chlorate）是含有氯酸根（ClO_3^-）盐类的统称，是含氯消毒剂的副产物。氯酸盐进入人体后会对血液系统产生影响，导致贫血、高铁血红蛋白血症、溶血症等，并对生殖系统和呼吸系统等造成不良影响[8~11]。氯酸盐对甲状腺的影响和高氯酸盐作用机制相同[12]，其对人体的最大危害是引起血液氧化，导致组织缺氧，引发头晕、乏力、呼吸急促等症状，严重时可能出现发绀，即皮肤和黏膜呈现青紫色[13]。

欧洲和美国对氯酸盐和高氯酸盐的研究相对较早，2005年，美国环境保护署制定了高氯酸盐的安全阈值为0.7 μg/（kg·d）[14]。2015年，欧洲食品安全局制定氯酸盐和高氯酸盐每日最大允许摄入量分别为3 μg/kg·BW和0.3 μg/kg·BW[15]。2020年，欧盟委员会发布（EU）2020/685号条例，修订高氯酸盐在部分食品中的残留限量，具体修订为：高氯酸盐在婴儿配方奶粉、后续配方奶粉、婴幼儿专用医疗食品和幼儿配方奶粉中的最大残留限量为0.01 mg/kg[16]。2018年，国家市场监督管理局将氯酸盐纳入食品安全风险监测计划。2020年，国家市场监督管理局将氯酸盐和高氯酸盐纳入液体乳风险监测中[17]。研究表明，在茶叶、大米、蔬菜、水果、饲料、畜禽肉、液态奶和婴幼儿乳粉等中均有氯酸盐和高氯酸盐检出[18]，其中，乳制品和蔬菜水果中人群暴露水平最高[19]。

1 乳及乳制品中氯酸盐和高氯酸盐残留来源

氯酸盐和高氯酸盐广泛存在于水、土壤和空气等环境介质中，尤其在水生态系统中。环境中的氯酸盐和高氯酸盐可经农作物吸收进入乳畜的饲草料中，再经过消化与代谢在其乳中残留。生鲜乳在加工成乳制品的过程中，含有氯酸盐或高氯酸盐的清洗剂或消毒剂会对其造成污染，因此乳及乳制品中的污染主要途径存在于生鲜乳原料的生产加工环节。闫旭[20]对黄河、长江、淮河、三峡库区、南水北调等水体水系进行高氯酸盐调查，均有高氯酸盐检出。李媛等[1]在牛羊养殖基地采集204 份饲草料（饲草128 份）和141 份水样本，水样本中高氯酸盐的检出率为50%，平均值为3 μg/kg；饲草料样本中高氯酸盐的检出率为80%，平均值为1 152 μg/kg，其中饲草中高氯酸盐的检出率为90%，平均值为1 762 μg/kg。该研究认为饲草料是生鲜乳中高氯酸盐残留的主要来源，且饲草的根茎叶中，叶子对高氯酸盐的蓄积最大。康婕等[21]研究中检测了230 份环境样本和105 份生鲜乳样本，生鲜乳中高氯酸盐的检出率为87.36%，该研究认为饲草中蓄积的高氯酸盐是造成生羊乳高氯酸盐残留的主要原因。

2 氯酸盐和高氯酸盐对乳及乳制品污染现状

Nobile等[22]从意大利牧场采集148 批次生牛乳样品，73%样品检出氯酸盐，检测值分布在检出限至18.7 μg/kg之间，平均值为7.10 μg/kg；99%样品检出高氯酸盐，检测值分布在检出限至6.95 μg/kg之间，平均值为4.06 μg/kg。张卿等[23]对挤奶前的乳头奶进行了高氯酸盐检测，高氯酸盐的检出率为100%，饲草料的检出平均值为58.37 μg/kg。李媛等[1]对陕西省采集的124 批生鲜乳（包括9 批次生牛乳和115 批次生羊乳）样品进行高氯酸盐检测，检出率为88%，检出平均值为19 μg/kg。斯里兰卡和日本在乳制品的常规检测中检测出的高氯酸盐浓度为1.14~38.50 μg/L[24]。李素颖等[25]在内蒙古采集市售539 份婴幼儿配方乳粉，氯酸盐的检出率为73.10%，检出平均值为93.25 μg/kg；高氯酸盐的检出率为92.4%，检出平均值为14.45 μg/kg。

中国乳业杂志网

3 氯酸盐和高氯酸盐的检测方法

随着科技的发展和检测技术的进步，目前存在多种氯酸盐和高氯酸盐检测方法，如分光光度法、重量测定法、原子吸收光谱法、离子选择电极法、液质联用法、离子色谱法（IC）、离子色谱-质谱法（IC-MS/MS）等。目前有关乳及乳制品中氯酸盐和高氯酸盐检测方法仅有IC、IC-MS/MS和高效液相色谱法（HPLC）。我国现行有效标准的《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》和《BJS 201706 食品中氯酸盐和高氨酸盐的测定》中均采用高效液相色谱串联质谱法（HPLC-MS/MS）检测关乳及乳制品中氯酸盐和高氯酸盐。

3.1 IC

IC是一种利用离子交换原理对共存的多种阴离子或阳离子进行分离、定性和定量的方法，其中阴离子和阳离子检测切换通过更换分离柱实现。IC被广泛应用于食品、环境、材料、生物和医药等领域。李荔等[26]利用乙腈沉淀蛋白、RP柱除脂、IonPac AS19分析柱进行分离，采用离子色谱仪检测乳及乳制品中的氯酸盐，得到氯酸盐检出限和定量限分别为0.010 mg/L和0.030 mg/L，加标回收率为87.5%～108.6%。丛鑫等[27]以氢氧化钾为淋洗液、Ion-Pac ASI6为分析柱进行分离，建立牛乳及牛乳制品中高氯酸盐的IC，得到检出限为0.025 mg/L。

3.2 HPLC-MS/MS

HPLC-MS/MS是将液相色谱和质谱技术结合，利用液相色谱高分离特性和质谱精准定性和定量的特点，实现分析物的识别和定量分析。液质联用技术的灵敏度高、分辨率高、自动化程度高，在食品安全、环境分析和生物医药等多个领域得到广泛的应用。该方法主要用于检测食品中的痕量物。2015年，我国实施《SN/T 4089—2015 出口食品中高氯酸盐的测定 液相色谱-质谱/质谱法》的行业标准。2017年，国家食品药品监督管理总局发布食品补充检验方法《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》（BJS 201706），其中规定食品中氯酸盐和高氯酸盐含量的液相色谱-串联质谱测定方法，适用于包装饮用水、液体乳、大米、胡萝卜、哈密瓜、猪肉、鱼肉、茶叶、婴幼儿配方乳粉（不包括特殊医学用途的婴幼儿配方乳粉）中氯酸盐和高氯酸盐的测定。

王珍妮等[28]用乙腈提取，PRIME HLB柱净化，Waters Torus DEA色谱柱分离，采用UPLC-MS/MS检测液体乳中氯酸盐和高氯酸盐，得到检出限分别为1.0 μg/kg和0.5 μg/kg。詹胜群等[29]运用UPLC-MS/MS检测婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐，并采用内标法进行定量，得到检出限均为4.5 μg/kg，定量限分别为15 μg/kg和7.5 μg/kg，加标回收率分别为90.4%～104.3%和80.2%～106.2%。张立佳等[30]用甲酸水提取，乙腈沉淀蛋白，正己烷去除脂肪，采用UPLC-MS/MS检测婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐，得到定量限分别为15.0 μg/kg和7.5 μg/kg，加标回收率为82.5%～98.5%。刘煜等[31]利用甲酸水-甲醇（10∶90，v∶v）进行提取，HLB固相萃取柱净化，采用内标表法检测液体乳中氯酸盐和高氯酸盐，得到检出限分别为0.4 μg/kg和0.6 μg/kg，回收率为80.0%～93.6%。梁志森等[32]建立液体乳中氯酸盐和高氯酸盐的UPLC-MS/MS方法，检出限分别为2.0 μg/kg和1.5 μg/kg，定量限分别为8.0 μg/kg和5.5 μg/kg，回收率为97.5%～102.0%。

3.3 IC-MS/MS

IC-MS/MS是离子色谱技术和质谱技术的结合，通过离子色谱的离子交换作用将复杂样品中离子高效分离，再利用质谱电离、质量分析和碎片分析识别化合物的结构信息。该方法被广泛应用于食品安全、环境分析和生物医药等领域。

张明辉等[33]通过优化牛奶和婴幼儿配方乳粉前处理，以氢氧化钾淋洗液进行洗脱，利用高效阴离子色谱柱进行分离，采用IC-MS/MS进行定性定量

中国乳业线上阅读

检测，婴幼儿配方乳粉中氯酸盐的检出限和定量限分别为1.7 ng/L和5 ng/L，牛乳中高氯酸的检出限和定量限分别为7 ng/L和20 ng/L，加标回收率为88.9%～102.3%。张萍等[34]建立IC-MS/MS方法检测牛奶中高氯酸盐，得到检出限为0.02 μg/L，加标回收率为102%～108%。

4 展望

目前，检测乳及乳制品中氯酸盐和高氯酸盐的技术已相对成熟，主要研究方法有为IC、IC-MS/MS和HPLC-MS/MS，这些方法所依赖的大型精密仪器和设备各具优势，但仍存在缺陷，如设备使用和维护费用高，对检测环境要求苛刻，前处理复杂，不利于普及等。随着科技发展，有望出现更高效、精准的检测技术。未来的检测技术将更便携化、智能化，并致力于实现更高的灵敏度、更低的成本、更快的速度，以满足日益增长的食品安全需求。本文总结归纳目前乳及乳制品中氯酸盐和高氯酸的检测方法，以期为未来乳及乳制品中氯酸盐和高氯酸检测方法的建立、标准的制定和污染限量的制定提供参考。

参考文献

[1] 李媛，康婕，安瑜，等.生鲜乳中高氯酸盐污染分析及来源研究[J].食品工业，2024，45（5）：321-323.

[2] 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.

[3] 王昌钊，方悦，付骋宇.环境和食品样品中高氯酸盐检测方法进展[J].化学分析计量，2018，27（1）：115-119.

[4] 方齐乐，陈宝梁.环境中高氯酸盐的自然来源、形成机制及其归趋行为[J].化学进展，2012，24（10）：2040-2053.

[5] 姜苏，李院生，马红梅，等.环境中高氯酸盐的来源、污染现状及其分析方法[J].地球科学进展，2010，25（6）：617-624.

[6] Steinmausc C M.Perchlorate in water supplies：Sources，exposures，and health effects[J].Current Environmental Health Reports，2016，3（2）：136-143.

[7] 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.

[8] Bo P，Lien J C，Chen Y Y，et al.Allyl isothiocyanate induces cell toxicity by multiple pathways in human breast cancer cells[J].American Journal of Chinese Medicine，2016，44（2）：415-437.

[9] 文静，张志军，古再丽努尔·艾麦提，等.乳及乳制品中高氯酸盐、氯酸盐的危害和原因分析[J].中国乳业，2024（3）：57-64.

[10] Fu J，Lee W N，Coleman C，et al.Removal of disinfection byproduet（DBP） precursors in water by two-stage biofltration treatment[J].Water Research（Oxford），2017，123：224-235.

[11] Lee E，Phua D H，Lim B L，et al.Severe chlorate poisoning successfully treated with methylene blue[J].Journal of Emergency Medicine，2013，44（2）：381-384.

[12] Ali S N，Ansari F A，Khan A A，et al.Sodium chlorate，a major water disinfeetion byproduct，alters brush border membrane enzymes，carbohydrate metabolism and impairs antioxidant system of Wistar rat intestine[J].Environmental Toxicology，2017，32（5）：1607-1616.

[13] Keutlitz B，Kemendi G，Thorgrimsson N，et al.Why chlorate occurs in potable water and processed foods：A critical assessment and challenges faced by the food industry[J].Food Additives and Contaminants Part A-Chemistry，Analysis，Control，Exposure & Risk Assessment，2016，33（6）：968-982.

[14] United States Environmental Poteetion Ageney.Integmted Risk Information System（IRIS）：Perhlorate（Cl0，） and PerchlorateSalts[S].

[15] Banach J，Sampers I，Van Haute S，et al.Effect of disinfeetants on preventing te eross-contamination of pathogens in fresh produeewashing water[J].International Journal of Environmental Research and Publie Health，2015，12（8）：8658-8677.

[16] 周密，马娇，么赛，等.婴幼儿配方乳粉高氯酸盐污染风险分析研究[J].中国乳业，,2024（10）：78-83，92.

[17] 方晓丽，李瑞芬，杨舒然，等.食品中氯酸盐、高氯酸盐检测方法研究进展[J].中国卫生检验杂志，2023，33（12）：1531-1534.

[18] 田一媚，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.

[19] 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.

[20] 闫旭.我国重点流域及重点地区饮用水中高氯酸盐污染水平调查研究[D].北京：中国疾病预防控制中心，2020.

[21] 康婕，陈鸿剑，李媛.羊乳制品中高氯酸盐污染来源分析[J].中国乳品工业，2024，52（4）：45-49.

中国乳业线上阅读

[22] Nobile M，Danesi L，Pavlovic R，et al.Presence of chlorate and perchlorate residues in raw bovine milk from Italian farms[J].Foods，2022，11（18）：2741.

[23] 张卿，毛伟峰，郭卫东，等.某市液态奶中氯酸盐和高氯酸盐污染来源分析[J].食品安全质量检测学报，2021，12（20）：7940–7945.

[24] Guruge K S，Wu Q，Kannan K.Occurrence and exposure assessment of perchlorate，iodide and nitrate ions from dairy milk and water in Japan and Sri Lanka[J].Journal of environmental monitoring，2011，13（8）：2312–2320.

[25] 李素颖，侯坤，张卿，等.内蒙古地区婴幼儿配方乳粉中高氯酸盐与氯酸盐膳食暴露风险评估[J].中国食品卫生杂志，2023，35（9）：1317–1322.

[26] 李荔，钟志雄.离子色谱法测定鲜乳与乳制品中的亚氯酸盐和氯酸盐[J].中国卫生检验杂志，2016，26（3）：331–334.

[27] 丛鑫，苏葳艺，赵晓云，等.离子色谱法同时测定牛乳及牛乳制品中硫氰酸盐和高氯酸盐[J].沈阳药科大学学报，2013，30（8）：601–604，609.

[28] 王珍妮，陈颖，宋月，等.超高效液相色谱–三重四级杆串联质谱法测定液体乳中氯酸盐和高氯酸盐[J].中国卫生工程学，2024，23（4）：455–457.

[29] 詹胜群，张浩，周钧，等.超高效液相色谱–串联质谱法测定婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐[J].食品科技，2022，47（1）：312–318.

[30] 张立佳，胡雪，文静，等.UPLC–MS/MS同时检测婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐残留[J].中国酿造，2021，40（6）：162–166.

[31] 刘煜，周佳，朱书强，等.高效液相色谱–串联质谱法测定液体乳中氯酸盐和高氯酸盐[J].食品安全质量检测学报，2021，12（7）：2913–2918.

[32] 梁志森，岑建斌，区硕俊.同位素稀释超高效液相色谱–串联质谱法同时测定液态乳中的高氯酸盐和氯酸盐[J].当代化工，2019，48（7）：1619–1622.

[33] 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.

[34] 张萍，史亚利，蔡亚岐，等.离子色谱–质谱联用测定牛奶中的高氯酸盐、溴酸盐和碘离子[J].分析测试学报，2007，26（5）：690–693.

Research on the Progress of Chlorate and Perchlorate Detection Technology in Milk and Dairy Products

HUANG Chaoying[1]，DING Qingqing[2，3]，MAO Chengxin[3]，PAN Lei[1，3]，WU Yiming[1，3]，GAO Na[2，3*]

[1]Henan Dairy Herd Improvement Center，Zhengzhou Henan 450000

[2]Henan Dairy Herd Improvement Company Co.，Ltd.，Zhengzhou Henan 450000

[3]Henan Provincial International Joint Laboratory for Dairy Health Farming，Zhengzhou Henan 450000

Abstract：Chlorate and perchlorate，as persistent environmental pollutant，have become one of the hot issues in the field of international food safety in recent years.According to research reports，chlorate and perchlorate are widely found in the environment，agricultural products and food.Chlorate and perchlorate in milk and dairy products are one of the foods with high levels of human exposure.This paper introduced the sources and pollution status of chlorate and perchlorate in milk and dairy products，and elaborated and summarized the current progress of chlorate and perchlorate detection technologies in detail，with the aim of providing references for the establishment of chlorate and perchloric acid detection methods，the formulation of standards and the setting of pollution limits for chlorate and perchlorate in milk and dairy products in the future.

Keywords：milk and dairy product；chlorate；perchlorate；detection technology

中国乳业线上阅读