

实验技术与方法

液相色谱串联质谱法测定调味品中氯酸盐和高氯酸盐

孟娟^{1,2}, 陈容^{1,3}, 范赛^{1,2}, 张晶^{1,2}, 邵兵^{1,2}

- (1. 北京市疾病预防控制中心食物中毒诊断溯源技术北京市重点实验室, 北京 100013;
2. 北京市预防医学研究中心, 北京 100013; 3. 中国医科大学公共卫生学院, 辽宁 沈阳 110013)

摘要:目的 建立调味品中氯酸盐和高氯酸盐的超高效液相色谱三重四极杆质谱(UPLC-MS/MS)测定方法, 对市售调味品样品进行检测。方法 调味品用水和酸化的乙腈溶液超声提取, 提取液经石墨化炭黑柱(GCB)和Ag/H固相萃取小柱净化, 采用UPLC-MS/MS多反应监测模式测定, 同位素内标校正曲线法定量。结果 氯酸盐和高氯酸盐的线性范围分别为1~1 000 μg/L和0.10~100 μg/L, 相关系数 $R^2 \geq 0.99$ 。调味品中氯酸盐的检出限为3.0 μg/kg, 定量限为10.0 μg/kg; 高氯酸盐的检出限为0.3 μg/kg, 定量限为1.0 μg/kg。两种目标化合物在三个加标水平下的平均回收率为86.5%~113.7%, 相对标准偏差RSD为1.8%~15.3%。122件调味品中氯酸盐和高氯酸盐的检出率分别是76.2%(93/122)和93.4%(114/122), 最高检出浓度分别为30.4 mg/kg和12.3 mg/kg。结论 本方法灵敏度高, 重现性好, 适用于调味品中的氯酸盐和高氯酸盐残留的测定; 调味品中高氯酸盐的污染较为普遍, 应进一步加强研究。

关键词:超高效液相色谱-串联质谱; 氯酸盐; 高氯酸盐; 调味品

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2021)06-0797-06

DOI: 10.13590/j.cjfh.2021.06.027

Determination of chlorate and perchlorate in seasoning by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

MENG Juan^{1,2}, CHEN Rong^{1,3}, FAN Sai^{1,2}, ZHANG Jing^{1,2}, SHAO Bing^{1,2}

- (1. Beijing Key Laboratory of Diagnostic and Traceability Technologies for Food Poisoning, Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100013, China;
2. Beijing Center for Preventive Medicine Research, Beijing 100013, China;
3. School of Public Health, China Medical University, Liaoning Shenyang 110013, China)

Abstract: Objective To establish a method for the determination of chlorate and perchlorate in seasoning samples by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** Seasoning sample was ultrasonically extracted with acidic acetonitrile solution, and then purified with a graphitized carbon black (GCB) cartridge and an Ag/H cartridge. UPLC-MS/MS analysis was conducted under multi-reaction monitoring mode with isotope-labelled internal standard calibration for quantification. **Results** Chlorate and perchlorate showed a good linearity ($R^2 \geq 0.99$) in the range of 1-1 000 μg/L and 0.1-100 μg/L, respectively. The limits of detection for chlorate and perchlorate were 3.0 μg/kg and 0.3 μg/kg, as well as the limits of quantification were 10 μg/kg and 1.0 μg/kg, respectively. The average recoveries of two compounds in seasoning samples at three spiked levels were 86.5%-113.7% and the relative standard deviations were 1.8%-15.3%. The detection rates of chlorate and perchlorate from 122 seasoning samples were 76.2% and 93.4%, with the maximum concentration of 30.4 mg/kg and 12.3 mg/kg, respectively. **Conclusion** The method is suitable for qualitative and quantitative analysis of chlorate and perchlorate in seasoning. Further study should be focused on the perchlorate in seasoning products since its relative prevalence contamination.

Key words: UPLC-MS-MS; chlorate; perchlorate; seasoning

调味品是指在饮食、烹饪和食品加工中广泛应

用的,用于调和滋味和气味并具有去腥、除膻、解腻、增香、增鲜等作用的产品^[1]。其主要功能是增进菜品质量,满足消费者的感官需要,从而刺激食欲。调味品的质量是食品安全的重要组成部分。尽管调味品的绝对消费量不高,但因其在全球产品中广泛使用,因此,调味品一旦发生品质问题可能会波及很多食品。如2005年辣椒粉“苏丹红”事件导致了英国最大规模的食物召回,造成了巨大

收稿日期:2021-10-08

基金项目:国家自然科学基金重点项目(U1736201);国家重点研发计划(2017YFE0110800)

作者简介:孟娟 女 主管技师 研究方向为色谱分析

E-mail: mengj777@sina.com

通信作者:张晶 女 副研究员 研究方向为食品检测

E-mail: brightjing@163.com

的经济损失^[2]。因此,加强调味品的安全监测具有重要意义。

氯酸盐和高氯酸盐是一类含氯阴离子型无机化合物。这类物质会通过污染水源、土壤等途径影响农产品和相关食品的安全。高氯酸盐对人体的主要危害是影响机体甲状腺的正常功能,抑制其对碘离子的吸收,降低甲状腺激素和三碘甲状腺原氨酸的合成量,从而干扰甲状腺的正常代谢和发育,导致甲状腺癌的发生^[3]。氯酸盐会损害血红细胞,从而引起高铁血红蛋白症,并会干扰碘的吸收代谢,危害人体健康^[4]。鉴于这些危害效应,欧盟食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)对食品中氯酸盐和高氯酸盐的健康风险进行了评估,设定两者的每日耐受摄入量分别为 $3 \mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{BW}$ ^[5]和 $0.3 \mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{BW}$ ^[6]。Commission Regulation (EU) 2020/685 规定食品中高氯酸盐的残留限量为 $0.01 \sim 0.75 \text{ mg}/\text{kg}$ ^[7]; Commission Regulation (EU) 2020/749 规定了果蔬等多类食品中的氯酸盐的限量为 $0.05 \sim 0.70 \text{ mg}/\text{kg}$ ^[8]。

有关食品中氯酸盐和高氯酸盐的研究主要集中于水果、蔬菜、谷物、饮用水等大宗农产品或制品,调味品的报道非常有限。贺巍巍等^[9]对水果、牛奶、谷物、动物性食品及香辛料调味品进行了检测,值得注意的是17份香辛料中有9份高氯酸盐含量超过了 $1.0 \text{ mg}/\text{kg}$,最高达 $10.30 \text{ mg}/\text{kg}$ 。说明调味品的污染水平较高,应引起重视。可靠的检测方法是开展检测和监测的基础和前提。目前,食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定主要使用离子色谱法^[10-11]、离子色谱-质谱法^[12-13]和高效液相色谱质谱法等^[14-17]。由于调味品种类繁多,性质各异,现有的检测技术在用于这类样品的检测时存在覆盖度低、重现性差等问题。本研究采用两步固相萃取净化结合超高效液相色谱三重四极杆质谱(Ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)建立了多类调味品中氯酸盐和高氯酸盐的同时测定方法。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

UPLC 超高效液相色谱-TQ-XS 三重四极杆质谱仪(配ESI源,美国沃特世公司)、冷冻离心机(最大转速 $10\,000 \text{ r}/\text{min}$,美国贝克曼公司),超声波清洗器(上海科导公司)。

甲醇、乙腈、甲酸均为色谱纯,超纯水(电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$,由Milli-Q超纯水系统制得),高氯酸钠和氯酸钠标准品(含量大于99.9%,德国Fluka公司);高氯酸盐和氯酸盐同位素内标液($\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-$ 浓度 $100 \text{ mg}/\text{L}$, $\text{Cl}^{18}\text{O}_3^-$ 浓度 $100 \text{ mg}/\text{L}$,美国剑桥同位素实验室), EnviCarb 石墨化炭黑

(GCB)固相萃取柱($500 \text{ mg}, 6 \text{ mL}$,德国默克公司), Ag/H柱($1 \text{ g}, 6 \text{ mL}$,青岛盛翰公司)。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制

分别称取氯酸钠 0.128 g 和高氯酸钠 0.123 g 用水溶解并定容至 100 mL ,获得氯酸根和高氯酸根浓度分别为 $1 \text{ mg}/\text{mL}$ 的标准储备液。吸取适量混合,梯度稀释,获得混合标准使用液。吸取 0.5 mL 氯酸盐同位素内标和 $50 \mu\text{L}$ 高氯酸盐同位素内标,置于同一 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,制成氯酸盐内标、高氯酸盐内标浓度分别为 $1.0, 0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合同位素内标使用液。

1.2.2 样品前处理

调味品样品称取 1 g (精确到 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加氯酸盐和高氯酸盐混合内标使用液 $200 \mu\text{L}$,再加 10 mL 含有 0.1% 甲酸的 50% 乙腈水溶液, $2\,000 \text{ r}/\text{min}$ 涡旋混匀 1 min ,超声提取 30 min , $4 \text{ }^\circ\text{C}$ $10\,000 \text{ r}/\text{min}$ 离心 10 min ,上清液转移到另一支 50 mL 离心管中,待净化。

GCB柱在使用前依次用 5 mL 乙腈 5 mL 水活化,抽干柱体中残留的水分,移取待净化液 6 mL 过柱,弃去前 1 mL ,收集后面的 5 mL 流出液,再用Ag/H小柱净化,流出液经 $0.22 \mu\text{m}$ 有机系滤膜过滤,液相色谱-串联质谱仪测定。

1.2.3 仪器条件

色谱柱:Waters CSH 氟苯基柱($2.1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}, 1.7 \mu\text{m}$);色谱柱温度: $35 \text{ }^\circ\text{C}$;进样体积: $5 \mu\text{L}$;流动相A为乙腈,流动相B为 0.1% 甲酸溶液;梯度洗脱程序: $0 \sim 4 \text{ min}$, 30% A线性升到 80% A; $4 \sim 5 \text{ min}$, 80% A线性升到 99% A,并保持到 6.5 min ; $6.5 \sim 7.0 \text{ min}$, 99% A降到 30% A,并保持到 8.5 min ,流速 $0.4 \text{ mL}/\text{min}$ 。

离子源:ESI;离子源温度: $450 \text{ }^\circ\text{C}$;锥孔气流量: $150 \text{ L}/\text{h}$;脱溶剂气流量: $1\,000 \text{ L}/\text{h}$;扫描模式:多反应监测(MRM)。具体参数见表1。

表1 目标化合物质谱检测参数

化合物	母离子 m/z	子离子 m/z	锥孔电压 $/\text{V}$	碰撞电压 $/\text{V}$
氯酸根	83.0	67.0*	25	18
	85.0	69.0	25	17
高氯酸根	99.0	83.0*	20	18
	101.0	85.0	20	17
氯酸根内标	89.0	71.0*	25	18
高氯酸根内标	107.0	89.0*	20	18

注:标记*的为定量离子

2 结果与分析

2.1 仪器方法的建立和优化

采用ESI负离子模式测定氯酸盐和高氯酸盐,

目前文献报道的色谱柱通常为极性 HILIC 柱,或者是带有离子交换基团的氟苯基柱及离子交换型复合柱^[18-20]。Acquity CSH 氟苯基柱采用 BEH 亚乙基桥杂化颗粒键合了五氟苯基,其表面带有少量正电荷,对卤代化合物和极性化合物具有优异的选择性,流动相中仅需加入 0.1% 的甲酸就能使高氯酸盐和氯酸盐在柱上得到很好的保留和分离,峰形对称、尖锐且出峰时间较短。因此,本试验选择 Acquity CSH 氟苯基柱作为分析柱。

2.2 前处理条件的优化

为了去除样品中的杂质,使用炖肉调料提取液分别对比了 Waters C18(6 mL/200 mg) 固相萃

取柱、Waters PRiME HLB(6 mL/200 mg) 固相萃取柱、Oasis HLB(6 mL/200 mg) 固相萃取柱和 EnviCarb 石墨化炭黑(GCB) 固相萃取柱的净化效果。从外观上来看,GCB 小柱的净化效果最好,其色度去除能力显著优于其他五种小柱(图 1)。进一步考察回收率和基质效应两项指标,发现各小柱的平均回收率均在 90% 以上,但从基质效应来看 GCB 的效果最佳,可降至 20% 以内,GCB 较好的净化效果可能是由于该填料具有六边形的微观结构,对化合物表现出广谱吸附性,既可以吸附非极性和弱极性化合物,又可以吸附极性化合物的缘故。

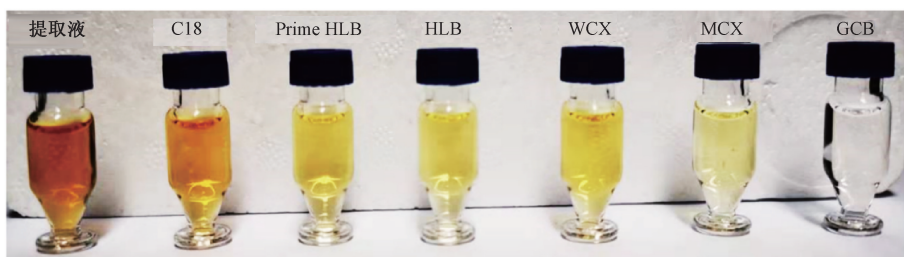


图 1 不同固相萃取小柱炖肉调料提取液的净化效果图

Figure 1 Purification results using different SPE cartridges for the extraction of a meat-stew composite seasoning

实验中发现分析部分调味品,如酱油、蚝油、椒盐时,尽管提取液经 GCB 净化后能够有效去除色素,但是依然呈现出明显的基质抑制,且峰形会展宽和前移。推测是 Cl^- 干扰的结果。根据文献报道,离子色谱测定卤酸盐时其色谱峰信号易受样品中共存的 Cl^- 影响^[21]。由于酱油中含有 5%~15% 的 Cl^- ,尽管提取液可对其进行 10 倍稀释,但依然有高浓度的 Cl^- ,GCB 小柱对这类强阴离子的去除效果不明显,使得上样液中大量共存的 Cl^- 影响了目标化合物的质谱响应。为了证实这一点,在 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准溶液中加入不同浓度的氯化钠溶液,色谱图如图 2 所示,可以看到当进样体系中氯化钠的浓度为 0.05% 时,样品中的氯酸盐(RT 2.88 min)的基质抑制达到了 52.3%;氯化钠的浓度为 0.1% 时,氯酸盐的色谱峰前伸明显,高氯酸盐的基质抑制约为 28.4%;氯化钠的浓度达到 0.2% 时,高氯酸盐的色谱峰也出现了前伸的肩峰。氯化钠进一步增加到 0.5% 时,两目标化合物的基质抑制均在 65% 以上,氯酸盐甚至达到了 85.5%。因此,要想改善这种现象,实现对高盐调味品的准确定量,必须去除样品中的 Cl^- 。

比较了 Ag 柱和 Ag/H 复合柱的除氯效果(图 3),发现对酱油样品,两小柱均能达到较好的效果,但是对于基体更为复杂的蚝油样品来说,Ag/H 复合柱处理明显优于 Ag 柱。Ag/H 型小柱的填料中

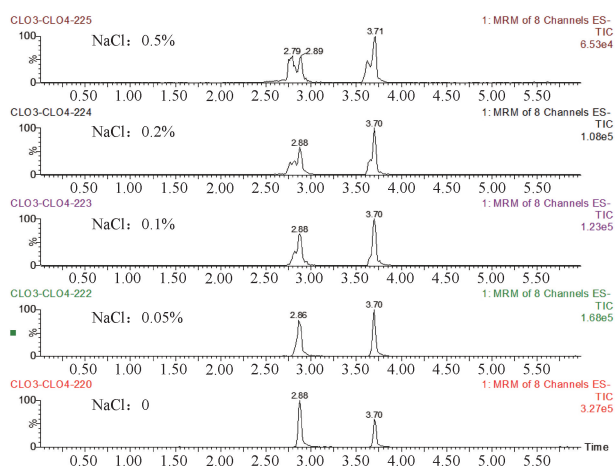


图 2 NaCl 浓度对目标化合物色谱行为的影响
Figure 2 LC-MS/MS chromatograms of chlorate and perchlorate in different levels of NaCl solution

也包含有氢 H^+ 型的强酸型聚苯乙烯型的阳离子交换树脂。该树脂对多价阳离子如过渡金属离子和钙离子 Ca^{2+} 具有很好的选择。这种复合柱的设计目的就是为了从样品基体中除去较高浓度的碱土金属和过渡金属离子、中和强碱性样品溶液。在该复合柱的结构中,H 树脂被放在两层结构中的下层,该层树脂可除去样品基体中的可溶性 Ag^+ 离子和其他阳离子。Ag/H 型离子色谱预处理柱可用来生产沉淀的方式从样品溶液中去除 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 SCN^- 等阴离子。因此,对于调味品样品,我们统一使用

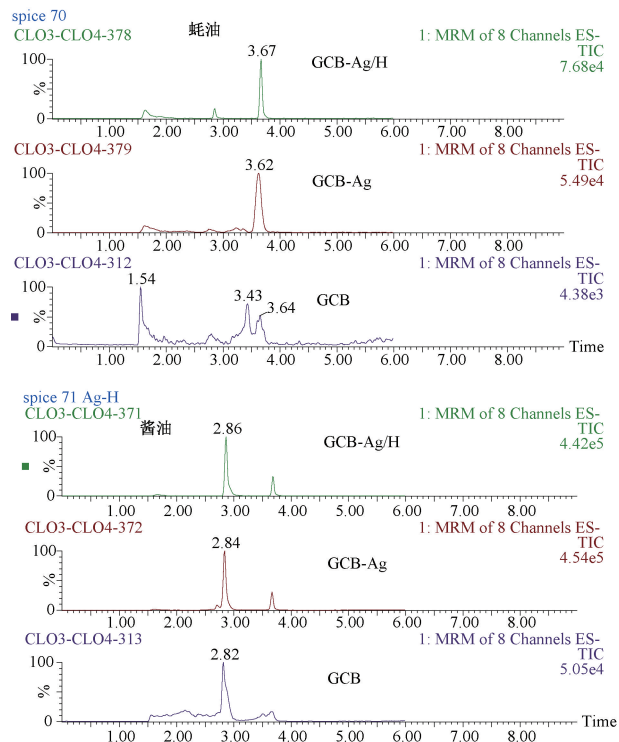


图3 不同小柱净化后酱油和蚝油样品的LC-MS/MS谱图

Figure 3 LC-MS/MS chromatograms of chlorate and perchlorate in soy sauce and oyster sauce purified by different cartridges

在GCB和Ag/H小柱后做两步固相萃取净化。

表2 调味品中氯酸盐和高氯酸盐的回收率和精密度($n=6$)Table 2 Recovery and precision of chlorate and perchlorate in seasoning samples ($n=6$)

样品名称	氯酸盐			高氯酸盐		
	添加水平/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率/%	RSD/%	添加水平/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率/%	RSD/%
酱油	10	96.0	10.4	10	104.9	4.6
	20	107.7	6.9	20	110.3	5.3
	100	112.3	4.0	100	91.3	4.3
醋	10	104.0	8.6	10	88.2	10.7
	20	113.3	14.4	20	103.3	3.5
	100	98.0	15.3	100	94.0	1.8
胡椒粉	10	108.7	4.3	2	91.6	10.7
	20	90.6	4.2	5	88.5	2.5
	100	102.4	6.8	10	108.5	6.4
脆皮炸鸡粉	10	97.8	4.3	2	88.7	10.1
	20	104.3	4.5	5	88.1	4.7
	100	90.1	7.8	10	113.7	3.9
味精	10	86.5	11.2	2	89.5	8.4
	20	95.6	5.8	5	92.3	7.9
	100	94.3	8.6	10	105.6	6.8

2.4 样品测定

参考《GB/T 20903—2007 调味品分类》^[1],在北京市内大型超市和市场购买了122份调味品样品,包括酱油11份、蚝油和鲍汁5份、醋13份、酱和腐乳11份、料酒5份、香辛料50份、味精5份、其他复合调味料22份。采用本文建立的方法对其进行检测,结果如表3所示。11份酱油中有7件检出了

2.3 方法确证

配制高氯酸盐浓度为0.1~100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、氯酸盐浓度为1~1000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准工作液,其中氯酸盐同位素内标溶液浓度为20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、高氯酸盐同位素内标溶液浓度为2.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。采用UPLC-MS-MS进行数据采集,结果表明氯酸盐和高氯酸盐分别在0.1~100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和1~1000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内线性良好,相关系数(r)>0.995。将标准溶液使用基质溶液进行逐级稀释,以3倍信噪比的色谱峰对应的浓度计算,调味品中高氯酸盐和氯酸盐的检出限分别为0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。以10倍信噪比的色谱峰对应的浓度计算,高氯酸盐和氯酸盐的定量限分别为1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

实验中选用了5种不同的调味品,分别为酱油、醋、胡椒粉、脆皮炸鸡粉和味精。氯酸盐的加标浓度为LOQ的1、2和10倍,由于样品中含有一定量的高氯酸盐,故酱油、醋和味精的加标浓度水平为10、20和100 $\mu\text{g}/\text{kg}$,胡椒粉和脆皮炸鸡粉中的加标浓度为2、5和10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,每个浓度水平设定6个平行。精密用相对标准偏差(RSD)表示。由表2可知,氯酸盐和高氯酸盐在5种调味品中的平均加标回收率为86.5%~113.7%,精密为1.8%~15.3%。方法确证的各项指标均满足食品中痕量污染物检测的要求。

氯酸盐,含量范围为<LOD~17.1 mg/kg ,最大值来自一份老抽酱油;尽管高氯酸盐的检出率为100%(11/11),但最大浓度仅为0.213 mg/kg 。对于醋类样品,氯酸盐和高氯酸盐的检出率分别为92.3%(12/13)和100%(13/13),最大浓度分别为2.34 mg/kg 和4.09 mg/kg ,浓度次高的氯酸盐为0.133 mg/kg ,其余样品均不高于0.10 mg/kg 。酱和

腐乳样品中两种目标物检出率均为 100% (11/11), 含量在 0.5 mg/kg 以下。5 份蚝油和鲍汁中, 有 1 份蚝油的氯酸盐浓度达到了 7.57 mg/kg, 其余浓度值均低于 0.3 mg/kg, 高氯酸盐的平均值和中位值均低于氯酸盐。料酒和味精中分别有 4 份检出了氯酸盐, 两类样品全部检出高氯酸盐, 检出浓度均低于 0.6 mg/kg。50 份辛香料中有 37 份检出了氯酸盐, 46 份检出了高氯酸盐, 两目标物的最大值分别来自 1 份辣酱粉和 1 份麻椒样品, 浓度值为 30.4 mg/kg 和 12.3 mg/kg。22 份其他类调料包括韩式烤肉调料、香酥炸鸡配料、五香炸鸡配料、炖卤鱼调料、烧烤料、十三香等复合干调味料, 其中 14 份样品检出了氯酸盐, 18 份检出了高氯酸盐, 其平均值分别为 0.123 mg/kg 和 0.245 mg/kg, 中位值分别为 0.090 mg/kg 和 0.042 mg/kg。总体看来, 高氯酸盐的检出率高于氯酸盐, 说明调味品中高氯酸盐的污

染相对更为普遍。欧盟规定干草药中高氯酸盐的限量为 0.5 mg/kg, 若调味品以此为限值, 则有 22 份样品超标, 其中 16 份是香辛料。

以往的研究对于调味品中氯酸盐和高氯酸盐的关注较少。贺巍巍等^[9]发现 17 份香辛料中有 9 份花椒样品的高氯酸盐含量超过了 1.0 mg/kg, 最高为 10.3 mg/kg。本研究的结果与其类似, 9 份花椒样品中有 8 份的检出浓度在 1 mg/kg 以上, 最高为 12.3 mg/kg。香辛料高氯酸盐的检出水平高于其他类调料。在 EFSA 的评估报告中, 蔬菜、水果、牛奶、大米、面粉中高氯酸盐的加权平均浓度为 0.5~111 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[6], 相比之下, 本研究测定的调味品中高氯酸盐的含量处于较高水平。由于调味品在整个食品行业中的使用非常广泛, 加之传统中式烹调使用的调味品较多, 因此, 这类产品中氯酸盐和高氯酸盐的污染应引起进一步重视。

表 3 调味品中氯酸盐和高氯酸盐的检出情况

Table 3 Occurrence of chlorate and perchlorate in seasoning samples

调味品种类	化合物名称	检出个数	检出率/%	最大值/(mg/kg)	最小值/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	中位值/(mg/kg)
酱油 (n=11)	氯酸盐	7	63.6	17.10	<LOD	1.71	0.025
	高氯酸盐	11	100	0.213	0.018	0.071	0.027
醋 (n=13)	氯酸盐	12	92.3	2.34	<LOD	0.204	0.022
	高氯酸盐	13	100	4.09	0.013	0.365	0.062
酱和腐乳 (n=11)	氯酸盐	11	100	0.476	0.039	0.148	0.106
	高氯酸盐	11	100	0.033	0.011	0.017	0.013
蚝油和鲍汁 (n=5)	氯酸盐	4	80	7.572	<LOD	1.592	0.145
	高氯酸盐	5	100	0.057	0.021	0.030	0.024
料酒 (n=5)	氯酸盐	4	80	0.060	<LOD	0.026	0.022
	高氯酸盐	5	100	0.043	0.026	0.031	0.030
味精 (n=5)	氯酸盐	4	80	0.559	<LOD	0.219	0.163
	高氯酸盐	5	100	0.136	0.032	0.088	0.084
香辛料 (n=50)	氯酸盐	37	74	30.40	<LOD	0.903	0.052
	高氯酸盐	46	92	12.30	<LOD	1.47	0.148
复合调味料 (n=22)	氯酸盐	14	63.6	0.327	<LOD	0.123	0.090
	高氯酸盐	18	81.8	0.680	<LOD	0.245	0.042

3 小结

本文以调味品中氯酸盐和高氯酸盐为研究对象, 在建立高效液相色谱串联质谱分析方法的基础上, 对调味品中目标化合物的提取和净化条件进行了优化, 最终选用 0.1% 甲酸水和乙腈溶液进行提取, GCB 固相萃取小柱去除样品的色素和亲脂性有机物, Ag/H 固相萃取小柱去除高浓度的盐, 同位素内标法定量。方法的灵敏度、检出限、回收率、精密度等指标均满足食品中污染物残留检测的要求。对市售的 122 件调味品样品进行了分析, 发现酱油和香辛料中氯酸盐含量较高, 整体上高氯酸盐的污染较重。为保护消费者健康, 有必要开展调味品中氯酸盐和高氯酸盐的来源解析、迁移转化、污染控

制等研究, 为食品污染的风险评估和风险削减提供技术支持。

参考文献

- [1] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 调味品分类 GB/T: 20903—2007 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [2] REBANE R, LEITO I, YURCHENKO S, et al. A review of analytical techniques for determination of Sudan I-IV dyes in food matrixes [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217: 2747-2757.
- [3] CLEWELL R A, MERRILL E A, NARAYANAN L, et al. Evidence for competitive inhibition of iodide uptake by perchlorate and translocation of perchlorate into the thyroid [J]. *International Journal of Toxicology*, 2004, 23(1): 17-23.
- [4] LEE E, PHUA D H, LIM B L, et al. Severe chlorate poisoning

- successfully treated with methylene blue [J]. The Journal of Emergency Medicine, 2013, 44(2):381-384.
- [5] European Food Safety Authority (EFSA). Risks for public health related to presence of chlorate in food EFSA panel on Contaminants in the Food [J]. EFSA Journal, 2015, 13(6): 4135.
- [6] European Food Safety Authority (EFSA). Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of perchlorate in food, in particular fruits and vegetables [J]. EFSA Journal, 2014, 12(10): 3869.
- [7] Commission Regulation (EU). 2020/685 of 20 May 2020 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of perchlorate in certain foods (Text with EEA relevance) [EB/OL]. (2020-05-20) [2021-01-18]. <http://data.europa.eu/eli/reg/2020/685/oj>.
- [8] Commission Regulation (EU). 2020/749 of 4 June 2020 amending Annex III to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for chlorate in or on certain products (Text with EEA relevance) [EB/OL]. (2020-06-04) [2021-01-18]. <http://data.europa.eu/eli/reg/2020/749/oj>.
- [9] 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.
- [10] 李柚, 喻宏伟, 王飞. 离子色谱法测定葡萄酒中的高氯酸盐 [J]. 色谱, 2016, 34(10): 989-991.
- [11] 张少华, 应璐, 张书芬, 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.
- [12] 杨佳佳, 杨奕, 张晶, 等. 离子色谱-串联质谱同时测定蔬菜中的溴酸盐和高氯酸盐 [J]. 卫生研究, 2012, 41(2): 273-278.
- [13] KIM D H, YOON Y, BAEK K, et al. Occurrence of perchlorate in rice from different areas in the Republic of Korea [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(2): 1251-1257.
- [14] LEE J W, OH S H, OH J E. Monitoring of perchlorate in diverse foods and its estimated dietary exposure for Korea populations [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 243: 52-58.
- [15] CHANG W H, CHEN H L, LEE C C. Dietary exposure assessment to perchlorate in the Taiwanese population: A risk assessment based on the probabilistic approach [J]. Environmental Pollution, 2020, 267:115486.
- [16] 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]. 食品安全测试学报, 2021, 12(6): 2204-2212.
- [17] 吴映璇, 林峰, 谢敏玲, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定乳制品中的高氯酸盐 [J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(2): 160-164.
- [18] LI S H, REN J, ZHANG Y P, et al. A highly-efficient and cost-effective pretreatment method for selective extraction and detection of perchlorate in tea and dairy products [J]. Food Chemistry, 2020, 328: 127113.
- [19] 陈东, 范赛, 沙博郁, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中高氯酸盐 [J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(4): 925-929.
- [20] ANASTASSIADES M, WACHTLER A K, KOLBERG D I, et al. Quick method for the analysis of highly polar pesticides in food involving extraction with acidified methanol and LC- or IC-MS/MS measurement I. Food of Plant Origin (QuPpe-PO-Method) [EB/OL]. (2021-07-22) [2021-09-12]. https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EurlSrm_meth_QuPpe_PO_V12.pdf.
- [21] 王建宏, 蒋明蔚, 尹建军, 等. Ag-H 柱去除氯离子提高包装水中溴酸盐的检测精度 [J]. 食品工业科技, 2010, 31(12): 349-351.

· 公告 ·

关于食叶草等 15 种“三新食品”的公告

2021 年 第 9 号

根据《食品安全法》规定,审评机构组织专家对食叶草新食品原料、蛋白酶等 9 种食品添加剂新品种、N,N-二甲基-N-2-丙烯基-2-丙烯-1-氯化胺(1:1)与 2-丙烯酰胺脱羧基盐酸盐的共聚物等 5 种食品相关产品新品种的安全性评估材料审查并通过。

特此公告。

附件:食叶草等 15 种“三新食品”公告文本

国家卫生健康委

2021 年 10 月 13 日

相关链接:解读《关于食叶草等 15 种“三新食品”的公告》(2021 年第 9 号)

食品安全标准与监测评估司

二〇二一年十月二十二日

(相关链接:<http://www.nhc.gov.cn/sps/s7892/202110/0c1d177c19384989acfd24a37a8b8692.shtml>)