

食品中高氯酸盐污染及检测

明双喜,刘伟,张然,杨颖,吴裕建,王爱竹,高伟伟
(山东省食品药品检验研究院,山东 济南 250101)

摘要:食品中高氯酸盐污染情况越来越受到关注,相应的检测和监管也得以逐步加强。初步分析世界各地高氯酸盐污染、监管情况,讨论离子色谱电导检测法、离子色谱质谱联用、液相色谱质谱联用等几类方法在高氯酸盐检测方面的应用。

关键词:食品;高氯酸盐;离子色谱电导检测法;离子色谱质谱联用;液相色谱质谱联用

Pollution and Determination for Perchlorate of Food

MING Shuang-xi, LIU Wei, ZHANG Ran, YANG Ying, WU Yu-jian, WANG Ai-zhu, GAO Wei-wei
(Shandong Institute for Food and Drug Control, Jinan 250101, Shandong, China)

Abstract: In the case of perchlorate contaminated food has attracted more and more attention, the corresponding inspection and supervision has been gradually strengthened. This paper preliminary analysed of perchlorate pollution, supervision of all over the world, and discussed the application of ion chromatography, ion chromatography-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and other methods in the detection of perchlorate.

Key words: food; perchlorate; ion chromatography; ion chromatography-mass spectrometry; liquid chromatography-mass spectrometry

2016年年初《新京报》报道我国出口欧盟的茶叶被曝检出“新型污染物”高氯酸盐,并指出很多食品中均存在此污染物,该消息唤起了公众对高氯酸盐的广泛关注^[1]。高氯酸盐是一种常用于军工、航天、工业制造业的氧化剂,也作为添加剂较多地被用于润滑油、橡胶制品、染料涂料、冶炼铝等,其废弃物排放后便会对水源、土壤造成污染。高氯酸盐水溶性高,可经土壤、水等途径被植物吸收富集,并通过食物链进入人体,其毒性主要体现在对甲状腺的干扰效应,还影响动物生长发育、生殖功能、神经系统等,并具有潜在致癌性^[2-5]。由于高氯酸盐具有高度扩散性和持久性,且化学性质稳定,难于在有氧条件下进行生物降解,这使得其危害性倍增。

1 世界各地食品中高氯酸盐污染情况

高氯酸盐污染情况几乎遍布世界各地,Prasanna^[6]

作者简介:明双喜(1981—),男(汉),工程师,硕士,主要从事食品安全理化分析技术的研究应用、食品中污染物及食品添加剂的分析检测、食品安全法律法规及相关标准的理论研究。

汇总了大量研究数据,发现中、美、日、加、韩、印,以及越南、希腊、玻利维亚、智利、沙特,甚至南极等很多地区,均在泥土、灰尘、空气或者水体等介质中发现了高氯酸盐,其中玻利维亚的盐、戈佐岛和马耳他岛的落尘中含量甚至超过500 mg/kg。

以往对高氯酸盐污染的研究更多地是从环境保护的角度出发,现在直接针对食品中高氯酸盐污染的研究越来越多。2000年Magnuson^[7]就发现美国内华达州饮用水中高氯酸盐含量为 $(8.2 \pm 0.2) \mu\text{g/L}$;2003年Krik^[8-9]在牛奶中检出高氯酸盐,随后又确认母乳中含量显著高于牛乳;2008年美国食品药品监督管理局(FDA)调查了1065份涉及十余类食品的样品,其中625份(59%)中检出高氯酸盐^[10]。表1统计了中国、美国、韩国、澳大利亚等国家或地区的部分研究情况。

2 世界各地对高氯酸盐污染的相关管控情况

目前大多数国家一直未发布食品中高氯酸盐的标准限量值,美国是最早发现和研究高氯酸盐污染问

表 1 各国(地区)食品中高氯酸盐污染情况

Table 1 Perchlorate contamination in food of several countries (regions)

国家或地区	监测食品	监测结果	数据来源	时间
澳大利亚、新西兰	自来水	未检出(<0.005 mg/kg)	澳新食品标准局 ^[11]	2014 年
美国,内华达	饮用水	(8.2±0.2) μg/L	Magnuson ^[7]	2000 年
美国	牛奶	1.7 μg/kg~6.4 μg/kg	Kirk ^[8]	2003 年
	牛奶	2.0 μg/kg~10.5 μg/kg	Kirk ^[9]	2005 年
	母乳	11 μg/kg~92 μg/kg		
	自来水	11 μg/L	美国环境保护署(EPA) ^[12]	2013 年
	鸡蛋	(7.16±1.99)μg/kg(以干基计)	Blount ^[13]	2008 年
美国,波士顿	母乳	1.3 μg/kg~411 μg/kg	Pearce ^[14]	2007 年
美国西南部	牛奶	0.9 μg/kg~10.3 μg/kg	Sanchez ^[15]	2008 年
美国,德克萨斯	小麦	982 μg/kg~3 924 μg/kg	Sanchez ^[16]	2006 年
中国	自来水	0.1 μg/kg~6.8 μg/L	刘勇建等 ^[17]	2003 年
	饮用水	0.040 μg/L~0.262 μg/L	金军 ^[18]	2010 年
	蔬菜、水果、谷物	3.11 μg/kg~70.91 μg/kg	杨佳佳 ^[19]	2007 年
	奶	0.30 μg/kg~9.1 μg/kg	Shi ^[20]	2007 年
	大米	0.16 μg/kg~4.88 μg/kg		
韩国	大米	0.38 μg/kg~3.23 μg/kg	Kim ^[21]	2014 年
	豆芽	35.2 μg/kg	Yang and Her ^[22]	2011 年
	水芹	20.7 μg/kg		
	菠菜	39.9 μg/kg	Lee ^[23]	2012 年
	番茄	19.8 μg/kg		
	火腿香肠	7.31 μg/kg		
	方便面	7.58 μg/kg		
	鱼类、肉类和饮料	<2 μg/kg		
加拿大,渥太华	危地马拉哈密瓜	(156±232)μg/kg	Wang ^[24]	2009 年
	美国菠菜	(133±24.9)μg/kg		
	智利绿葡萄	(45.5±13.3)μg/kg		
	美国生菜	(29.1±10.5)μg/kg		
加拿大,安大略湖	西红柿、越桔、牛奶、矿泉水等	0.067 μg/kg~4.795 μg/kg	戴安公司 ^[25]	2006 年
智利	杏	145.650 μg/kg		
墨西哥	西红柿	62.800 μg/kg		
哥斯达黎加	哈密瓜	125.650 μg/kg		
危地马拉	哈密瓜	463.50 μg/kg		
土耳其	奶、饮用水、鱼	0.30 μg/kg~0.94 μg/kg	Sungur and Sangun ^[26]	2011 年
	自来水	0.02 μg/L~0.31 μg/L	Yiğit Erdemgil ^[27]	2015 年

题的国家,相应的监管也是最完备的,但也仅仅对饮用水作出了相关规定。美国环境保护署(EPA)分别在1998、2005、2009年3次将高氯酸盐列入污染物候选名单(contaminant candidate list, CCL)^[28],2002年设立饮用水初期公共健康目标(PHG),规定其中高氯酸盐限量为1 μg/L,但该限量值引起过于严厉的争议;2005年给出一个饮用水终生健康临时指导值,建议高氯酸盐不能超过15 μg/L^[12],按照人体0.0007 mg/(kg·d)的摄入限量折算到饮用水的当量水平为24.5 μg/L^[12,29];2011年8月EPA为制定饮用水中高氯酸盐的法规开

始征求意见^[30]。2013年1月美国环境工作小组(Environmental Working Group, EWG)敦促EPA为饮用水中高氯酸盐含量设定低于1 μg/L的标准。

2015年4月29日欧盟发布关于监测食物中高氯酸盐的第(EU)2015/682号委员会建议案^[31],建议成员国对水果、蔬菜及其加工产品、饮料、专供婴幼儿食用的特殊营养用途食品进行监测,随后又发布了每日容许摄入量(tolerable daily intake, TDI)为0.0003 mg/(kg·d)^[32]。截至目前,欧盟虽尚未正式出台食品中高氯酸盐的限量标准,但已考虑设定0.75 mg/kg^[33-34]的限量。

表 2 美国及欧盟对高氯酸盐的限量规定

Table 2 The limits of perchlorate in the United States and the European Union

限量或摄入量	相关机构	时间
1 $\mu\text{g/L}$ (饮用水)	美国环境保护署(EPA)	2002年
0.08 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})\sim 0.39 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ (14岁以下人群)	美国食品药品监督管理局(FDA) ^[10]	2008年
0.000 7 $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$	美国毒物与疾病登记署 ^[12]	2008年
	美国环境保护署(EPA) ^[12]	2005年
	美国科学院国家研究委员会(NRC) ^[35]	2005年
1 $\mu\text{g/L}\sim 18 \mu\text{g/L}$ (饮用水)	美国政府责任署(GAO) ^[35]	2010年
6 $\mu\text{g/L}$ (饮用水)	美国加利福尼亚公共卫生署 ^[36]	2007年
2 $\mu\text{g/L}$ (地表水)	美国马萨诸塞州环保署 ^[37]	2006年
0.000 3 $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ (tolerable daily intake,TDI)	欧盟食品安全局 ^[32]	2015年

3 高氯酸盐检测方法研究情况

如前文所述,随着检验检测技术的进步,针对高氯酸盐的研究也越来越深入。汇总现在高氯酸盐的检测方法,主要有:离子色谱电导检测法、离子色谱质谱联用技术以及液相色谱质谱联用技术;在1997年美国加州卫生部开发离子色谱电导法检测高氯酸盐以前^[38],高氯酸盐最常用的分析方法为分光光度法,另外电极法、光谱法等也被用于高氯酸盐的分析。至于重量测定法和滴定法,不适用于食品中的微量甚至痕量检测。

3.1 分光光度法

某些络合剂如亚甲基蓝、1,10-邻菲罗啉亚铁、2,2'-联吡啶亚铁、2,9-二甲基-1,10-邻菲罗啉亚铜等,会与 ClO_4^- 在水溶液中形成有色络合物,然后用氯仿、1,2-二氯乙烷、乙酸乙酯或丁腈等萃取剂萃取,即可用分光光度法进行测定^[39-42]。由于重现性差、操作复杂及检出限等原因,目前已很少使用分光光度法用于高氯酸盐检测。

3.2 离子选择电极法

用某些人工合成的络合物载体如 $\text{Ni}(\text{DBM})_2$,以铂(II)络合物 $\text{PtR}_2(\text{NN})$ ($\text{R}=\text{Me}$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ 和 $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $\text{NN}=2,2'$ -二吡啶基), $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pPhCl}$ 等,制成的多聚膜修饰电极对 ClO_4^- 有敏感响应,可以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净电流来表征它对目标物的电学响应。该方法抗干扰能力强,测定速度快,对样品的预处理也比较简单,但是当样品中高氯酸根浓度低于 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时,测得的结果很难令人满意^[39]。

3.3 离子色谱电导检测法

加州卫生部开发的离子色谱电导检测法(IC)以亲水的Dionex IonPac AS5的阴离子交换色谱柱为分析柱,以加入对硝基苯酚的 120mmol/L 的氢氧化钠来作

为淋洗液^[41]。该方法随后普及并被不断改进,为使检出限达到痕量分析的目的,许多人采用了加大进样量的方式,但这会带入大量 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等常见阴离子,在分析柱上过饱和产生拖尾,从而影响检测分析。

采用亲水性或柱容量更佳的IonPac AS11、AS16、AS20等,不但可以降低检出限,适当降低洗脱液的浓度还可减少干扰离子的影响^[43-46]。Liu Y J等^[47]采用大体积($500 \mu\text{L}$)直接进样,AS16柱检测饮用水中卤乙酸和高氯酸盐时,使用了On-Guard-Ag小柱去除水样中的 Cl^- ,该法高氯酸盐检出限达 $0.60 \mu\text{g/L}$,分析时间为35 min(梯度洗脱)。

美国环保署(EPA)标准方法(EPA314.0)同样采用AS16色谱柱,加置ASRS-Ultra阴离子抑制器,采用外加模式,可避开样品中的干扰离子,进样量为 $1000 \mu\text{L}$ 时,检出限为 $0.53 \mu\text{g/L}$,其平均回收率为108%;干扰实验表明,样品中痕量($25 \mu\text{g/L}$) ClO_4^- 的测定不受基体中高浓度干扰离子(1000mg/L Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的影响,其回收率为97%~105%。于波^[48]对EPA314.0进行了改进,将4 mm的AS16分析柱改成2 mm的分析柱,将4 mm的ASRS ULTRA抑制器改成2 mm的AMMS III抑制器,同时使用On-Guard柱对水样进行预处理,减少干扰离子含量,最低检测限为 $0.1 \mu\text{g/L}$ 。

柱前浓缩技术也可消除大体积直接进样带来的常见阴离子干扰,同时提高灵敏度,其中应用最为广泛的为在线预浓缩/预淋洗(PC/PE)离子色谱电导检测。EPA于2005年发布的method 314.1,它在原来定量环的位置接入 $4 \text{mm}\times 35 \text{mm}$ 的基体消除/预浓缩柱,进样2 mL,先以低浓度(10mmol/L NaOH)淋洗液洗脱基体中弱保留阴离子,再以高浓度淋洗液(65mmol/L NaOH)洗脱高氯酸盐至分析柱上进行检测,保留时间为43 min,检出限达 $0.03 \mu\text{g/L}$ 。Tian K等^[49-50]将在线浓缩柱改为TAC-LP1($4 \text{mm}\times 35 \text{mm}$),当进样

体积为 18 mL 时以 3 倍基线噪音计算得到的检出限为 0.052 $\mu\text{g/L}$; 随后他又把浓缩柱改为由两个浓缩柱串联而成, 灵敏度得到极大提高, 同时也能处理基质更为复杂的样品, 当 25 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液中基质阴离子电导率高达 14 680 $\mu\text{s/cm}$ 时得到的回收率达到 98.3 %。

为进一步提高灵敏度, 去除基体干扰, 2006 年 Rong L 等^[50]提出二维离子色谱电导检测法, 该法利用 AS20 为一维分析柱, 2 mL~4 mL 进样, 经一维分析柱分离后通过抑制器抑制, 然后检测液被切入二维系统, 被浓缩柱(UTAC ULP1 柱)吸附浓缩并切出大量基体离子, 再采用 AS16 柱进一步分离电导检测, 该法检出限达 0.018 $\mu\text{g/L}$ 。

3.4 离子色谱质谱联用技术

离子色谱电导检测有非特异性, 可能产生假阳性, EPA Method 314.0 的色谱条件下就存在 4-氯苯磺酸和高氯酸盐共淋洗的问题。为消除大量阴离子对检测的干扰, 避免大量阴阳离子对离子源的污染, 离子色谱质谱联用技术开始用于高氯酸盐检测, 该类方法的检出限能达到几十个 ng/L 。高峰^[52]利用离子色谱-电喷雾离子化质谱(IC/ESI-MS)测定碳酸饮料高氯酸盐, 以 IonPac AS19(2.0 mm \times 250 mm)进行分离, 以 KOH 溶液梯度淋洗, 经过抑制器抑制后直接进入 ESI-MS 以负离子模式进行检测, 定量限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ 。

Krynitsky J A 等^[53]将离子色谱-电喷雾离子化串联质谱(IC/ESI-MS/MS)用于食品中痕量高氯酸盐的测定, 以 Waters IC-Pak Anion HR(4.6mm \times 75 mm)为分析柱, 50 μL 进样, 1:1 甲醇/水溶液配制的 100 mmol/L 乙酸铵为淋洗液, 0.35 mL/min 的流速淋洗, 电喷雾离子化监测 Cl m/z 99 \rightarrow 83 (定量)和 Cl m/z 101 \rightarrow 85 (定性)离子对, 标准曲线范围 0.25 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ 。美国 Dionex 公司协助 EPA 发展的方法 332.0^[29]: 分析柱为 Dionex IonPac AS16 (250 \times 2 mm i.d.), 保护柱为 IonPac AG16(50 \times 2 mm i.d.), 抑制器 ASRS MS(2 mm), 淋洗液为 90 % 乙腈水溶液, 流速 0.3 mL/min, 100 μL 进样, 其标准溶液线性范围在 0.005 $\mu\text{g/L}$ ~5.0 $\mu\text{g/L}$ 。

张萍^[54]用 IC/ESI-MS/MS 测定牛奶中高氯酸盐时用 IonPac AS20 (2 mm)为分析柱, IonPac AG20 型保护柱, 40 mmol/L KOH 淋洗液以 0.25 mL/min 的流速等浓度淋洗, 25 μL 进样, ESI-MS/MS 以多元反应监测(MRM)模式监控高氯酸盐的 m/z 100.8/84.9、98.8/82.9 离子对, 检出限 0.02 $\mu\text{g/L}$ 加标回收率 102 %~108 %。

3.5 液相色谱质谱法

离子色谱实际为液相色谱的一种, 我国 2015 年发布的《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》^[55]的方法就与 Krynitsky J A^[53]相

似。其他液相色谱与质谱联用技术也有很多被用于高氯酸盐检测。

冯德建^[56]用热水提取茶叶中高氯酸盐, 经 C18 固相萃取柱净化, 进样量 5 μL , ZORBAX SAX 色谱柱分离, 以 100 mmol/L 乙酸铵溶液-甲醇-乙腈为流动相进行梯度洗脱, 多重反应监测(MRM), 外标法定量。结果表明, 高氯酸盐质量浓度在 0.5 $\mu\text{g/L}$ ~200.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内与峰面积呈现良好线性关系, 方法的加标回收率为 98.9 %~101.9 %, 相对标准偏差均 $<$ 6 %, 检出限为 0.004 mg/kg, 定量限为 0.01 mg/kg。

高氯酸盐在一般的 C18 柱没有保留或保留很弱(经过特殊亲水处理的除外), 往往要求样品基体单一或用萃取、过前处理小柱等方法去除基体离子。Snyder S A^[56]在 LC-MS/MS 检测水中高氯酸盐时, 就以钡柱和氢柱去除其中的硫酸盐和碳酸盐, 利用 Synergi Max-RP C12 色谱柱, 0.1 % 甲酸水溶液、甲醇溶液以 0.7 mL/L 梯度洗脱, 进样体积为 10 μL 时, 该法检出限达 0.02 $\mu\text{g/L}$ 。

为增加分配系数, 还可以采用反相离子对色谱技术。Chen H C 等^[57]以乙酸二正己基铵(DHAA)作为离子对试剂, 用离子对中空纤维液相微萃取(HF/LPME)技术进行高氯酸盐萃取, 采用流动注射电喷雾离子化串联质谱(FIA-ESI/MS/MS)检测, 该方法检出限 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。王骏^[58]利用液相色谱分离、电喷雾四极杆质谱测定饮用水中高氯酸盐, 采用 Xterra™ C18 色谱柱进行分离, 以乙腈-四丁基氢氧化铵溶液为流动相, ESI MS 负离子模式, 选择离子监测, 线性范围 1.0 ng/mL ~200.0 ng/mL , 方法检出限均为 1.0 ng/mL 。

3.6 其他方法

荧光分析。高氯酸根与罗丹明 6G 在酸性介质中产生荧光络合物, 可用苯萃取后测定荧光强度从而测定高氯酸根含量。高甲等^[59]利用此原理测定水中的高氯酸根, 激发波长 530 nm、发射波长 550 nm, 300 μL 进样, 其线性范围为 0.05 $\mu\text{g/mL}$ ~0.50 $\mu\text{g/mL}$, 回收率 94 %~98 %, 该方法一定程度上不受 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 ClO_3^- 等干扰离子的影响。

光谱法。Hatzistavros S V^[60]采用阴离子选择薄膜和全反射 X 射线荧光光谱法(TXRF)测定高氯酸盐, 最低检出浓度 1 $\mu\text{g/L}$, 在 1 $\mu\text{g/L}$ ~50 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好。Levitskaia T G 等^[61]用 Purolite A850 丙烯酸凝胶制作 1 cm 内径吸附柱吸附待测样的高氯酸盐, 再进行拉曼光谱法测定。

4 结语

我国是工业制造及消费大国, 在生产中利用高氯酸盐作添加剂的企业非常多, 还拥有大量以高氯酸钾

为直接产品的化工厂,这客观上可能会逐渐加重高氯酸盐污染程度,进而导致相应的食品安全问题,所以,在中国开展食品中高氯酸盐污染的研究意义重大。除了在环境保护方面的努力外,下一步的工作方向应该包括:确定各类食品中高氯酸盐污染情况,摸清其危害程度,制定相应限量要求并形成食品安全标准;目前多数检验方法存在灵敏度较低,或易受干扰,或仪器设备昂贵且维护不便等不足,进一步完善各种检测方法,开发适合我国实际的检测方法或检测仪器尤为必要。

参考文献:

- [1] 李栋.不只是茶叶 高氯酸盐污染成世界难题[N].新京报,2016-2-23(B11)
- [2] Crump C, Michaud P, Téllez R, et al. Does perchlorate in drinking water affect thyroid function in newborns or school-age children[J]. *J Occup Environ Med*,2000, 42(6):603-612
- [3] 李琴,孟伟,张金良,等. 高氯酸盐的健康危害研究现状[J]. *毒理学杂志*,2009(3):250-252
- [4] 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
- [5] Douglas Crawford-Brown. Application of Probabilistic Risk Assessment in Establishing Perchlorate and Goitrogen Risk Mitigation Strategies [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, 12:10374-10390
- [6] Prasanna Kumarathilaka, Christopher Oze, S P Indraratne, et al. Perchlorate as an emerging contaminant in soil, water and food [J]. *Chemosphere*, 2016, 150:667-677
- [7] Matthew L Magnuson, E T Urbansky, Catherine A Kelty. Microscale extraction of perchlorate in drinking water with low level detection by electrospray-mass spectrometry[J]. *Talanta*,2000,52(2):285-291
- [8] Andrea B Kirk, Ernest E Smit, Kang Tian, et al. Perchlorate in milk [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(21): 4979-4981
- [9] Krik A B, Martinelango P K, Tian K, et al. Perchlorate and iodide in dairy and breast milk[J]. *Environ Sci Technol*,2005, 39:2011-2017
- [10] Murray C W, Egan S K, Kim H, et al. US Food and Drug Administration's Total Diet Study: dietary intake of perchlorate and iodine [J]. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 2008, 18:571-580
- [11] Foodstandards. THE 24th AUSTRALIAN TOTAL DIET STUDY Phase one[EB/OL]. (2014-06-23)[2016-06-09]. <http://www.foodstandards.gov.au/Search/pages/results.aspx?k=perchlorate>
- [12] EPA. Technical Fact Sheet - Perchlorate [EB/OL]. [2016-06-09]. https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/ffr-rofactsheet_contaminant_perchlorate_january2014_final.pdf
- [13] Benjamin C Blount, Aysel Ozpinar, Udeni Alwis, et al. Perchlorate, nitrate, thiocyanate, and iodide levels in chicken feed, water, and eggs from three farms[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008,56(22): 10709-10715
- [14] Elizabeth N Pearce, Angela M Leung, Benjamin C Blount, et al. Breast milk iodine and perchlorate concentrations in lactating Boston-area women[J]. *Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 2007,92(5):1673-1677
- [15] C A SANCHEZ, B C BLOUNT, L VALENTIN-BLASINI, et al. Perchlorate in the Feed-Dairy Continuum of the Southwestern United States[J]. *J Agric Food Chem*,2008, 56: 5443-5450
- [16] Charles A. Sanchez, Robert I Krieger, Liza Valentin-Blasini, et al. Perchlorate accumulation and potential exposure from durum wheat irrigated with Colorado River water[J]. *Journal of ASTM International*, 2006,3(7):6
- [17] 刘勇建,牟世芬,林爱武.北京市饮用水中溴酸盐、卤代乙酸及高氯酸盐研究[J]. *环境科学*,2004,25(2):51-55
- [18] 金军,常瀛月,丁问微,等. 超高效液相色谱-电喷雾离子源-串联三重四极杆质谱分析饮用水中的高氯酸盐[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(9):974-977
- [19] 杨佳佳. 中国居民膳食高氯酸盐和溴酸盐暴露水平研究[D]. 武汉:武汉工业学院, 2012
- [20] Yali Shi, Ping Zhang, Yawei Wang, et al. Perchlorate in sewage sludge, rice, bottled water and milk collected from different areas in China[J]. *Environment International*, 2007, 33(7): 955-962
- [21] Do-Hyung Kim, Yeomin Yoon, Kitae Bae, et al. Occurrence of perchlorate in rice from different areas in the Republic of Korea[J]. *Environ Sci Pollut Res*,2014,21(2):1251-1257
- [22] Minjune Yang, Namguk Her. Perchlorate in soybean sprouts (*Glycine max L. Merr.*), water dropwort (*Oenanthe stolonifera DC.*), and lotus (*Nelumbo nucifera Gaertn.*) root in South Korea[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,2011,59(13):7490-7495
- [23] Ji-Woo Lee, Sung-Hee Oh, Jeong-Eun Oh. Monitoring of perchlorate in diverse foods and its estimated dietary exposure for Korea populations[J]. *Journal of hazardous materials*,2012,243:52-58
- [24] Zhongwen Wang, Don Forsyth, Benjamin P-Y Lau, et al. Estimated Dietary Exposure of Canadians to Perchlorate through the Consumption of Fruits and Vegetables Available in Ottawa Markets[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,2009, 57 (19):9250-9255
- [25] 史亚利.离子色谱与 API2000(IC/MS/MS)联用分析食品和饮料中的高氯酸盐[J].*环境化学*,2006,25(1):117-120
- [26] Şana Sungur, M. Kemal Sangün. Ion chromatographic determination of perchlorate in foods consumed in Hatay region[J].*Food Chemistry*, 2011,126(1): 326-331
- [27] Yiğit Erdemgil, Tuba Gözet, Özge Can, et al. Perchlorate levels found in tap water collected from several cities in Turkey[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2016, 188(3):1-7
- [28] EPA. Fact Sheet: Final Regulatory Determination for Perchlorate [EB/OL]. [2016-06-09]. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/epa815f11003.pdf>
- [29] Organic Consumers Association. EPA Proposes Weak "Safety Reference" Levels for Perchlorate Contamination of Food & Water [EB/OL]. [2016-06-09]. https://www.organicconsumers.org/old_articles/

- foodsafety/perchlorate022205.php
- [30] chemical watch.US EPA seeks input to develop drinking water perchlorate regulation [EB/OL]. [2016-06-09].<https://chemicalwatch.com/8192/us-epa-seeks-input-to-develop-drinking-water-perchlorate-regulation>
- [31] EUR-Lex . COMMISSION RECOMMENDATION (EU) 2015/682 of 29 April 2015 on the monitoring of the presence of perchlorate in food [EB/OL].(2015-04-29)[2016-06-09].http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2015.111.01.0032.01.ENG
- [32] efsa.Perchlorate in fruit and vegetables opinion re-published [EB/OL].(2015-05-26)[2016-06-09].<http://www.efsa.europa.eu/en/press/news/150526>
- [33] 欧盟讨论制定茶叶新标准将限制高氯酸盐含量[J].茶博览,2016(3):17
- [34] 冯德建,邹燕,史谢飞,等.茶叶中高氯酸盐的液相色谱-串联质谱测定方法研究[J].中国测试,2016,42(4):1-4
- [35] U S GAO. Perchlorate: Occurrence is Widespread but at Varying Levels; Federal Agencies Have Taken Some Actions to Respond to and Lessen Releases [EB/OL]. [2016-06-09]. <https://www.gao.gov/assets/310/308652.pdf>
- [36] CDPH. STATE ADOPTION OF A PERCHLORATE STANDARD [EB/OL]. [2016-06-09].http://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/cerlic/drinkingwater/documents/perchlorate/AdoptionMemo-toWaterSystems-10-2007.pdf
- [37] Massachusetts. Final Changes to 310 CMR 40.0000 [EB/OL]. [2016-06-09].<http://www.mass.gov/eea/docs/dep/cleanup/laws/perchlorate-310cmr40-07282006.pdf>
- [38] 谢永洪,杨坪,熊杰,等.高氯酸盐分析方法研究进展[J].四川环境,2014,33(3):140-147
- [39] 彭银仙,夏远,陈传祥,等.环境中高氯酸盐的分析方法研究[J].江苏科技大学学报(自然科学版),2009,23(6):548-551
- [40] Fritz S J, Abbink E J, Campbell A P. Spectrophotometric Determination of Perchlorate[J]. Anal. Chem, 1964,36(11):2123-2126
- [41] Nabar M G, Ramachandran R C. Quantitative Determination of Perchlorate Ion in Solution[J]. Anal. Chem, 1959,31(2):263-265
- [42] Collinson W J, Boltz D F. Indirect spectrophotometric and atomic absorption method for determination of perchlorate[J]. Anal Chem, 1968,40(12):1896-1898
- [43] 刘晓锋,黄克建,李璐.离子色谱法检测爆炸残留物中的氯酸根和高氯酸根[J].广西科学院学报,2010,26(3):268-269
- [44] TF Scientific, Sunnyvale, M Laikhtman, et al. Analysis of low concentration of perchlorate in drinking water and ground water by ion chromatography [EB/OL]. [2016-06-09].http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN121-IC-Perchlorate-Drinking-Ground-Water-AN70402_E.pdf
- [45] Jackson P E, Laikhtman M, Rohrer J S. Determination of trace level perchlorate in drinking water and ground water by ion chromatography[J]. Chromatogr A, 1999,850:131-135
- [46] Swati Gokhale, J Rohrer. Determination of low concentration of perchlorate in drinking water and ground water using ion chromatography [EB/OL]. [2016-06-09].http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN134-IC-Low-Conc-Perchlorate-Drinking-Groundwaters-AN70400_E.pdf
- [47] Liu Y J, Mou S F. Determination of trace levels of haloacetic acids and perchlorate in drinking water by ion chromatography with direct injection[J]. Journal of Chromatography A, 2003,997(1/2):225-235
- [48] 于波.离子色谱法测定环境水样中的高氯酸盐[J].现代农业科技, 2008(8):210-211,214
- [49] Tian K, Dasgupta K P, Anderson A T. Determination of trace perchlorate in high-salinity Water samples by Ion chromatography with on-line preconcentration and preelution[J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(3):701-706
- [50] Tian K, Cafias E J, Dasgupta K P, et al. Preconcentration/preelution ion chromatography for the determination of perchlorate in complex samples[J]. Talanta, 2005,65(3):750-755
- [51] Rong L, Borba B D, Srinivasan K, et al. Matrix diversion methods for improved analysis of perchlorate by suppressed ion chromatography and conductivity detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 567(1):135-142
- [52] 高峰,刘岩,孔维恒,等.离子色谱-质谱测定碳酸饮料中的亚氯酸盐、氯酸盐和高氯酸盐[J].食品科学,2013,34(22):261-264
- [53] Krynitsky J A, Niemann A R, Williams D A, et al. Streamlined sample preparation procedure for determination of perchlorate anion in foods by ion chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2006,567(1):94-99
- [54] 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
- [55] 国家质量监督检验检疫总局.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[S].北京:中国标准出版社,2015
- [56] Snyder S A, Vanderford B J, Rexing D J. Trace analysis of bromate, chlorate, iodate, and perchlorate in natural and bottled waters.[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(12):4586-4593
- [57] Chen H C, Chen W T, Ding W H. Determination of perchlorate in river by ion-pair hollow-fiber liquid-phase microextraction coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry.[J]. Talanta, 2009, 79(2):442-445
- [58] 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
- [59] 高甲友,张智敏,高瑾.流动注射在线萃取荧光法测定痕量高氯酸根[J].冶金分析,2001,21(3):12-13
- [60] Hatzistavros S V, Kallithrakas-Kontos G N. Determination of Trace Perchlorate Concentrations by Anion-Selective Membranes and Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis[J]. Anal Chem, 2011, 83(9):3386-3391
- [61] Levitskaia T G, Sinkov S I, Bryan S A. In situ perchlorate determination on Purolite A850 ion exchange resin via Raman spectroscopy [J]. Vibrational Spectroscopy, 2007, 44(2):316-323