

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240321007

# 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

王泽林<sup>1,2</sup>, 郭巧珍<sup>2</sup>, 孟娟<sup>2</sup>, 张晶<sup>1,2\*</sup>, 邵兵<sup>1,2</sup>

(1. 中国医科大学营养与食品卫生学教研室, 沈阳 110122; 2. 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)

**摘要:** **目的** 考察离子色谱-串联质谱法(ion chromatography-tandem mass spectrometry, IC-MS/MS)和液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)在测定不同食品中氯酸盐和高氯酸盐的一致性。**方法** 利用乙腈/水(3:2, V:V)提取鸡蛋、奶粉和菠菜中的目标物, 经石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)小柱净化, 以 IonPac<sup>TM</sup> AS20 离子色谱柱和 CSH<sup>TM</sup> Fluoro-Phenyl 液相色谱柱为分析柱, 三重四极杆质谱仪检测, 内标法定量。对两种方法测得的数据进行正态性检验和差异性分析。比较两种方法的保留时间漂移, 考察色谱稳定性。对两种方法测得的浓度进行线性回归和 Bland-Altman (B-A)图可视化考察方法一致性。**结果** 两种方法测得氯酸盐(高氯酸盐)的质量浓度在 1~500 (0.1~50.0)  $\mu\text{g/L}$  范围内线性良好 ( $r^2 > 0.999$ )。IC-MS/MS 与 LC-MS/MS 测定高氯酸盐的定量限均为 0.5  $\mu\text{g/kg}$ , 氯酸盐的定量限分别为 5.7  $\mu\text{g/kg}$  和 4.2  $\mu\text{g/kg}$ 。回收率范围分别为 82.3%~107.4%和 94.8%~109.4%, 相对标准偏差分别为 1.5%~13.6%和 1.2%~9.6%。IC-MS/MS(LC-MS/MS)测得鸡蛋、奶粉、菠菜中氯酸盐和高氯酸盐的基质效应分别为 12.1% (22.1%)、9.0% (27.4%)、-24.0% (-11.8%)和-16.8% (-18.5%)、-18.6% (-28.4%)、-20.2% (-21.1%)。线性回归法显示两种方法测定氯酸盐和高氯酸盐浓度的回归曲线斜率分别为 1.0144 和 1.0908。B-A 图显示绝大多数数据点位于平均值 $\pm 1.96$  标准偏差范围。**结论** 两种方法的准确度和精密度均符合化学检验方法验证通则的要求, 两种方法测得的氯酸盐、高氯酸盐浓度结果基本一致, 但氯酸盐在 LC-MS/MS 系统中的保留时间稳定性更好, IC-MS/MS 在测定食品中氯酸盐、高氯酸盐时的抗基质干扰能力更强。

**关键词:** 氯酸盐; 高氯酸盐; 液相色谱-串联质谱法; 离子色谱-串联质谱法

## Comparison of liquid chromatography-tandem mass spectrometry and ion chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of chlorate and perchlorate in foods

WANG Ze-Lin<sup>1,2</sup>, GUO Qiao-Zhen<sup>2</sup>, MENG Juan<sup>2</sup>, ZHANG Jing<sup>1,2\*</sup>, SHAO Bing<sup>1,2</sup>

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFF1104800)、高层次公共卫生技术人才培养计划项目(学科骨干-01-033)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2023YFF1104800), and the Talent Development Plan for High-level Public Health Technical Personnel Project (Gugan-01-033)

\*通信作者: 张晶, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: brightjing@163.com

\*Corresponding author: ZHANG Jing, Ph.D., Professor, Beijing Center for Diseases Prevention and Control, No.16, Hepingli Middle Street, Dongcheng District, Beijing 100013, China. E-mail: brightjing@163.com

(1. Department of Nutrition and Food Hygiene, China Medical University, Shenyang 110122, China; 2. Beijing Key Laboratory of Diagnostic and Traceability Technologies for Food Poisoning, Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100013, China)

**ABSTRACT: Objective** To examine the consistencies between ion chromatography-tandem mass spectrometry (IC-MS/MS) and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for the determination of chlorate and perchlorate in different foods. **Methods** The targets in eggs, milk powder and spinach were extracted using acetonitrile/water (3:2, V:V), cleaned up by graphitized carbon black (GCB) cartridge, using IonPac™ AS20 ion chromatography column and CSH™ Fluoro-Phenyl liquid chromatography column for separation, respectively, detection with triple quadrupole mass spectrometer, quantification through internal standard method. The resulted data were tested for normality and differences. The retention time drifts of the two methods were compared to investigate the chromatographic stability. Linear regression and Bland-Altman (B-A) plot visualization of the concentrations measured by both methods were performed to examine method consistency. **Results** The mass concentration of chlorate (perchlorate) measured by 2 kinds of methods showed good linearity within the range of 1–500 (0.1–50.0)  $\mu\text{g/L}$  ( $r^2 > 0.999$ ). The limits of quantitation for the determination of perchlorate by IC-MS/MS and LC-MS/MS were both 0.5  $\mu\text{g/kg}$ , while the limits of quantitation for chlorate were 5.7  $\mu\text{g/kg}$  and 4.2  $\mu\text{g/kg}$ , respectively. The recoveries of the targets measured by IC-MS/MS (LC-MS/MS) ranged from 82.3% to 107.4% (94.8%–109.4%) with the relative standard deviations of 1.5%–13.6% (1.2%–9.6%). The matrix effects of chlorate and perchlorate in eggs, milk powder, and spinach measured by IC-MS/MS (LC-MS/MS) were 12.1% (22.1%), 9.0% (27.4%), –24.0% (–11.8%), and –16.8% (–18.5%), –18.6% (–28.4%), and –20.2% (–21.1%), respectively. The linear regression method showed that the slope of the regression curves for the determination of chlorate and perchlorate concentration by the two methods were 1.0144 and 1.0908, respectively. The B-A chart showed that the vast majority of data points are within the mean $\pm$ 1.96 standard deviation range. **Conclusion** The accuracy and precision of the two methods are complied with the general principles for the validation of chemical test methods. The results of the chlorate and perchlorate concentrations measured by the two methods exhibited good consistency, but the retention time stability of chlorate in the LC-MS/MS system is better, and the capability of IC-MS/MS to reduce the matrices interference is superior to LC-MS/MS during the determination of chlorate and perchlorate in foods.

**KEY WORDS:** chlorate; perchlorate; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; ion chromatography-tandem mass spectrometry

## 0 引言

氯酸盐和高氯酸盐是两种新型的无机阴离子污染物,这两种物质既可以人工合成也可以天然生成<sup>[1-2]</sup>。研究表明,高氯酸盐作为一种持久性亲水化合物广泛存在于环境、食品等各种介质中<sup>[3-4]</sup>。食品是人类暴露高氯酸盐的重要途径<sup>[5-9]</sup>,相对于水,食物中高氯酸盐的暴露途径更广泛、暴露量更多,给人体带来的影响可能更大,尤其是在蔬菜和奶制品中<sup>[10-13]</sup>。毒理学研究表明,高氯酸盐会竞争性抑制甲状腺对碘的吸收<sup>[14-15]</sup>,所以在 20 世纪 50 年代至 60 年代,高氯酸盐被广泛用于治疗甲亢<sup>[16-18]</sup>,但在 20 世纪 60 年代被发现会导致再生障碍性贫血和粒细胞缺乏症,因此被停止使用<sup>[19]</sup>。而氯酸盐在干扰机体碘代谢的同时,还可以引发高铁血红蛋白血症<sup>[20]</sup>。鉴于上述毒理学效应,欧盟食品安全局规定食品中氯酸盐和高氯酸盐的限量分别为

0.05–0.70 mg/kg 和 0.01–0.75 mg/kg<sup>[21-22]</sup>。

目前针对食品中氯酸盐和高氯酸盐的检测方法主要是离子色谱-串联质谱法(ion chromatography-tandem mass spectrometry, IC-MS/MS)和液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)<sup>[23-26]</sup>。其他方法由于前处理步骤烦琐或灵敏度的局限,无法满足大部分食品中氯酸盐和高氯酸盐含量的测定<sup>[25]</sup>。IC-MS/MS 具有较高的灵敏度和特异性<sup>[26]</sup>,是美国食品药品监督管理局推荐的膳食检测方法,也广泛应用于土壤、水体等环境样本中氯酸盐和高氯酸盐的分析检测<sup>[27-30]</sup>。但近年来随着液相色谱技术和液相色谱质谱联用技术的快速发展,LC-MS/MS 因其分析时间短,分析效率高,并且无需考虑补偿液、再生液和抑制电流等因素的优势,相对于 IC-MS/MS 的应用更加广泛<sup>[31-33]</sup>。但值得注意的是,目前鲜有关于 LC-MS/MS 和 IC-MS/MS 两种方法测定氯酸盐、高氯酸盐的系统性比较。为了全面地考察两种方法的一致

性, 本研究将通过基质加标实验应用这两种主流方法测定不同类型食品中氯酸盐和高氯酸盐的浓度, 依靠多种方法学指标评价两种方法的一致性和差异性。为其他实验室在测定食品中氯酸盐、高氯酸盐的方法选择过程中提供数据参考和指导意见。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

8060 LC-MS 三重四极杆质谱仪(配 30A 二元高压液相系统和 16i 离子色谱系统, 日本 Shimadzu 公司); AL204 万分之一分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); Milli-Q® IQ Element 痕量元素分析专用超纯水仪[电阻率 18.2 MΩ·cm@25°C, 总有机碳(total organic carbon, TOC)<5 μg/L, 德国 Merck KGaA 公司]; Allegra X-30R 冷冻离心机(德国 Eppendorf 公司); Vortex-genie 2 漩涡混合仪(美国 Scientific Industries 公司)。

乙腈(色谱级, 美国 DIKMA 公司); 甲酸(纯度 98%, 中国北京百灵威科技有限公司); 乙腈(质谱级, 美国 Honeywell 公司); 超纯水(Milli-Q® IQ Element 痕量元素分析专用超纯水仪, 德国 Merck KGaA 公司); 50%氢氧化钠溶液、高氯酸盐标准溶液、氯酸盐标准溶液(1000 mg/L, 英国 Laboratory of the Government Chemist 集团); <sup>18</sup>O<sub>4</sub>-高氯酸盐、<sup>18</sup>O<sub>3</sub>-氯酸盐同位素内标溶液(英国 Cambridge Isotope Laboratory 公司)。

ACQUITY UPLC CSH™ Fluoro-Phenyl 柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司); Dionex IonPac™ AS20 柱(2.0 mm×250 mm)(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)固相萃取小柱(美国 Supelco 公司); SHY-A-6S 阴离子抑制器(0~300 mA, 中国青岛盛翰色谱技术有限公司)。

### 1.2 标准溶液的配制

准确移取 1 mL 和 0.1 mL 氯酸盐、高氯酸盐标准溶液(1000 mg/L), 用超纯水稀释配制氯酸盐、高氯酸盐质量浓度分别为 10 mg/L 和 1 mg/L 的中间标准混合溶液。准确移取适量同位素内标溶液, 用超纯水稀释配制 <sup>18</sup>O<sub>3</sub>-氯酸盐、<sup>18</sup>O<sub>4</sub>-高氯酸盐质量浓度分别为 1.0 mg/L、0.1 mg/L 同位素内标中间混合溶液。吸取适量标准中间溶液和内标中间溶液, 用超纯水稀释成高氯酸盐质量浓度为 0.1~50.0 μg/L 标准工作溶液, 内标质量浓度为 2.0 μg/L, 氯酸盐及其内标的浓度为高氯酸盐的 10 倍。

### 1.3 样品前处理

市售新鲜鸡蛋、菠菜, 粉碎、均质后储存于 4°C 冰箱, 48 h 内分析。婴幼儿配方奶粉购自大型超市, 混匀后备用。LC-MS/MS 测得 3 种基质的氯酸盐浓度分别为 50 μg/kg、7 μg/L 和未检出, 高氯酸盐分别为 2.5、8.5 和 50 μg/L。分别准确称取 2.00 g 鸡蛋、菠菜和 1.00 g 婴幼儿配方奶

粉样品于 50 mL 离心管中, 加入 200 μL 内标溶液(氯酸盐 1 mg/L、高氯酸盐 0.1 mg/L), 3 种基质分别加入目标物的混合标准溶液, 加标浓度如表 1 所示。每个浓度水平设置 8 个平行。样品加入 10 mL 60%乙腈水, 涡旋混合 30 s, 静置 20 min, 超声提取 30 min。以 8000 r/min 离心 5 min, 用 6 mL 60%乙腈水活化 GCB 小柱, 移取 2 mL 离心后的上清液于活化后的 GCB 小柱中, 弃去流出液, 再移取 1 mL 上清液于小柱中, 用进样小瓶收集流出液, 上机检测。

表 1 奶粉、鸡蛋和菠菜中氯酸盐和高氯酸盐的本底和加标浓度  
Table 1 Background and spiked concentrations of chlorate and perchlorate in milk powder, eggs and spinach

目标物	基基本底浓度/(μg/kg)		加标水平/(μg/kg)	
	氯酸盐	高氯酸盐	氯酸盐	高氯酸盐
奶粉	50	2.5	50、100、500	5、10、100
鸡蛋	7.0	8.5	50、100、500	10、20、100
菠菜	0	50	50、100、500	50、100、200

### 1.4 仪器分析条件

本研究的离子色谱和液相色谱共用一套质谱系统, 色谱分析条件如表 2 所示。离子色谱电再生液(超纯水)和补偿液(甲醇)的流速分别为 0.35 mL/min 和 0.25 mL/min, 阴离子抑制器电流为 63 mA。梯度洗脱条件如下: 离子色谱系统(0 min: 90% A1, 7.00 min: 60% A1, 10.10~25.00 min: 30% A1, 25.01~35.00 min: 90% A1)和液相色谱系统(0~1.00 min: 70% A2, 3.00 min: 40% A2, 4.00 min: 2% A2, 6.25~8.00 min: 70% A2)。质谱条件如下: 电喷雾负离子(electrospray ionization negative, ESI-), 雾化气流量为 3 L/min, 加热气流量为 10 L/min, 接口温度 300°C, 脱溶剂温度 526°C, 脱溶剂管温度 250°C, 加热块温度 400°C, 干燥气流量 10 L/min。在多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)下测定两个目标物, 每个目标物监测 1~3 个离子通道。各目标化合物的定性和定量离子参数如表 3 所示。

表 2 LC-MS/MS 和 IC-MS/MS 的分析条件  
Table 2 Analytical parameters for LC-MS/MS and IC-MS/MS

	液相色谱分析条件	离子色谱分析条件
色谱柱	ACQUITY UPLC CSH™ Fluoro-Phenyl 柱	Dionex IonPac™ AS20 柱
柱温/°C	35	35
进样量/μL	3	5
流速/(mL/min)	0.35	0.35
流动相	A1: 0.1%甲酸水; B1: 乙腈	A2: 水; B2: 100 mmol/L 氢氧化钠

表 3 氯酸盐和高氯酸盐的质谱参数

Table 3 Mass spectrometry parameters of chlorate and perchlorate

分析物	前体离子 ( <i>m/z</i> )	Q1 偏转 电压/V	碰撞能 /eV	碎片离子 ( <i>m/z</i> )	Q3 偏转 电压/V
高氯酸盐	101.0	17	35	85	10
	99.0	17	36	83*	28
高氯酸盐内标	107.0	17	55	71	20
	107.0	11	36	89*	28
氯酸盐	85.0	29	30	69	24
	83.0	30	29	67*	22
氯酸盐内标	91.0	29	30	73	24
	89.0	30	29	71*	22

注: \*为定量离子。

## 1.5 数据处理

使用 Shimadzu LabSolutions 软件处理测定样品的数据, 根据目标化合物的出峰时间以及监测离子对目标化合物定性, 利用同位素内标法对样品中目标化合物定量。使用 IBM SPSS Statistics 26 对两种方法测得的数据进行正态性检验和差异性分析。通过比较目标物被两种方法测得的保留时间标准差的差异来评价两种方法的稳定性差异。使用 Microsoft Excel 16 和 Graphpad Prism 9 对两种方法测得的数据进行回归曲线的拟合和 Bland-Altman (B-A)图分析, 考察两种方法的一致性。

## 2 结果与分析

### 2.1 线性范围、定量限和检出限

将不同质量浓度的混合标准溶液按上述的两种仪器条件进行测定。结果显示, 氯酸盐(1~500 μg/L)和高氯酸盐(0.1~50.0 μg/L)在考察的浓度范围内呈现良好的线性关系,

两种目标物在被 LC-MS/MS 和 IC-MS/MS 两种方法测定时的线性相关系数( $r^2$ )均大于 0.999。其中, 两种方法测定氯酸盐的曲线方程分别为  $Y=1.3248X-0.0081$  和  $Y=1.6905X-0.0783$ ; 两种方法测得高氯酸盐的曲线方程分别为  $Y=1.081X-0.0134$  和  $Y=0.5641X-0.0150$ (其中,  $X$  表示待测组分的浓度与内标物浓度的比值,  $Y$  则表示待测组分的响应值与内标物响应值的比值)。以 3 倍信噪比( $S/N$ )确定 LC-MS/MS (IC-MS/MS)中高氯酸盐的方法检出限为 0.1 (0.2) μg/kg, 氯酸盐的方法检出限为 1.2 (1.7) μg/kg; 以 10 倍  $S/N$  确定 LC-MS/MS (IC-MS/MS)中高氯酸盐的方法定量限为 0.5 (0.5) μg/kg, 氯酸盐的方法定量限为 4.2 (5.7) μg/kg。

### 2.2 回收率、精密度和基质效应

采用内标法测定 3 种基质的空白样品, 得到每种基质中待测物的本底值, 根据每种基质的本底值确定 3 个加标水平, 保证加标水平在待测物的本底误差范围之外。如表 1 所示, 高氯酸盐低浓度加标水平与基质中待测物本底水平基本相同。

采用外标法测定 5.0~500 μg/L 的基质匹配标准溶液和纯溶剂标准溶液, 用 LC-MS/MS 和 IC-MS/MS 两种方法绘制工作曲线, 依据基质匹配标准曲线和纯溶剂标准曲线的斜率比值评价基质效应。最终结果如表 4 所示, LC-MS/MS 测定两种目标物在 3 种基质中的加标回收率为 94.8%~109.4%, 日内相对标准偏差(relative standard deviation,  $RSD_t$ )和日间相对标准偏差( $RSD_R$ )分别为 1.2%~9.6%和 2.5%~2.9%, 基质效应为-28.4%~27.4%; IC-MS/MS 测定两种目标物的加标回收率为 82.3%~107.4%,  $RSD_t$  和  $RSD_R$  分别为 1.5%~13.6%和 2.7%~4.5%, 基质效应为-20.2%~12.1%, 以上结果均满足 GB 5009.295—2023《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》的要求。

表 4 3 种基质中两个目标物的回收率、相对标准偏差和基质效应

Table 4 Recoveries, relative standard deviations and matrix effects for 2 target compounds in 3 kinds of matrices

基质	分析物	加标水平 (μg/kg)	平均回收率/(%, $n=8$ )		回收率 $RSD_t$ /(%, $n=8$ )		基质效应/(%, $n=6$ )	
			LC-MS/MS	IC-MS/MS	LC-MS/MS	IC-MS/MS	LC-MS/MS	IC-MS/MS
鸡蛋	氯酸盐	50	100.6	99.2	4.5	9.4	22.1	12.1
		100	97.1	82.3	6.6	13.6		
		500	101.7	101.8	1.6	2.7		
	高氯酸盐	10	99.7	90.1	8.3	4.1	-18.5	-16.8
		20	102.1	88.9	3.4	9.0		
		100	100.2	103.6	1.6	4.5		
奶粉	氯酸盐	50	94.8	97.4	9.6	11.2	27.4	9.0
		100	95.1	107.4	8.6	12.4		
		500	104.4	100.9	3.8	1.9		
	高氯酸盐	5	99.4	99.4	5.0	10.4	-28.4	-18.6
		10	98.8	96.6	3.2	4.9		
		100	101.1	102.7	1.2	2.5		
菠菜	氯酸盐	50	109.4	104.9	4.2	5.4	-24.0	-11.8
		100	105.3	99.8	9.2	6.9		
		500	104.2	101.8	3.2	1.5		
	高氯酸盐	50	103.3	89.83	8.7	7.6	-21.1	-20.2
		100	101.2	94.5	2.7	3.8		
		200	100.2	89.0	1.9	3.5		

注: 基质效应=[(基质匹配曲线斜率/溶剂标准曲线斜率)-1]×100%。

## 2.3 差异性分析

### 2.3.1 回收率、RSD 和基质效应

首先基于配对设计, 检验两种方法测得的平均回收率的差值是否符合正态与方差齐性。经检验, 可以认为两种方法测定的 3 种基质中的目标物的平均回收率均服从正态分布( $P>0.05$ ), 对两种方法测得的鸡蛋中目标物的平均回收率和其他基质中目标物的平均回收率分别进行  $F$  检验和 Wilcoxon 符号秩和检验。结果表明, 两种方法测定的鸡蛋或奶粉中目标物的平均回收率不存在显著差异( $P>0.05$ )。

其次, IC-MS/MS 方法中回收率 RSD 的平均水平 6.4% (1.45%~13.59%), LC-MS/MS 方法中回收率 RSD 的平均水平 4.0% (1.15%~9.59%)。两种方法的精密度均小于 15%, 且两者不存在显著差异。

由表 4 可知, 两种方法测定 3 种基质中目标物的基质效应在方向上一致: 鸡蛋和奶粉中氯酸盐呈现基质增强效应, 且 LC-MS/MS 的基质增强效应显著高于 IC-MS/MS; 菠菜中氯酸盐呈现基质抑制效应, 且 LC-MS/MS 的基质抑制效应显著高于 IC-MS/MS; 3 种基质中高氯酸盐均呈现出基质抑制, IC-MS/MS 的基质效应低于 LC-MS/MS。

### 2.3.2 保留时间

保留时间的稳定性是色谱性能的一个重要评价指标, 而影响保留时间的因素有很多, 不稳定的环境温度、流动相组成和色谱柱温度等都可能让目标物的保留时间漂移<sup>[34]</sup>。因此, 本研究对两种方法测得的目标物保留时间的标准差进行了描述统计。两种方法测得高氯酸盐保留时间的标准差均为 0.02 min, LC-MS/MS 测得氯酸盐保留时间的标准差为 0.03 min, 而 IC-MS/MS 测得的氯酸盐的保留时间标准偏差为 0.17 min, 高于 LC-MS/MS 的结果, 说明 IC 的色谱稳定性稍弱于 LC, 这可能是由于不同色谱柱的粒径及系统误差造成的。

## 2.4 一致性评价

### 2.4.1 线性回归法

为便于比较, 该部分采用食品样品的提取液测定值进行分析, 以 LC-MS/MS 测得的所有浓度值为横坐标, 以 IC-MS/MS 测得的所有浓度值为纵坐标, 进行线性回归。 $r^2$  越接近于 1, 说明所有浓度值的波动越小, 结果越稳定; 斜

率越接近于 1, 则说明两种方法测量值的一致性越好。如图 1 所示, 氯酸盐线性和高氯酸盐回归曲线的  $r^2$  均大于 0.99, 前者斜率为 1.0144, 后者为 1.0908, 均非常接近于 1, 因此可以认为两种方法的一致性较好。

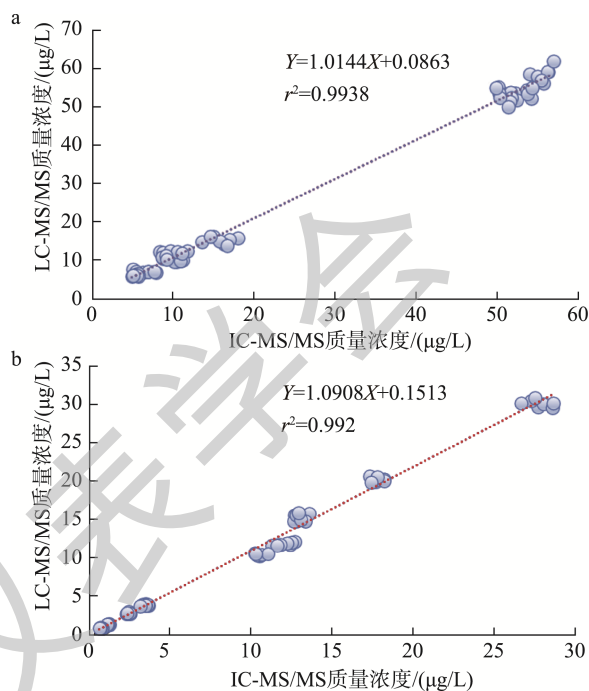


图1 两种方法测得氯酸盐(a)和高氯酸盐(b)浓度的线性回归曲线  
Fig.1 Linear regression curves of chlorate (a) and perchlorate (b) measured by 2 kinds of methods

### 2.4.2 B-A 图法

B-A 图可用于直观展示两种方法测定同一批样品时连续数值型变量结果的一致性。将两种方法检验结果的差值作为纵坐标, 两种方法测得数据的平均值作为横坐标。一般认为, 若两种方法测得结果的差值在 95%置信区间内 ( $\pm 1.96$  标准偏差), 则可认为该结果一致性良好。本研究利用 B-A 图反映了 LC-MS/MS 和 IC-MS/MS 两种方法测得的空白样品和加标样品中氯酸盐和高氯酸盐浓度值的一致性情况, 如图 2 所示, 仅 4 个氯酸盐数据点超出了平均值  $\pm 1.96$  标准偏差范围, 占有数据点的比例低于 3%, 其余数据点均落在 95%置信区间内, 说明两种方法的一致性较好。

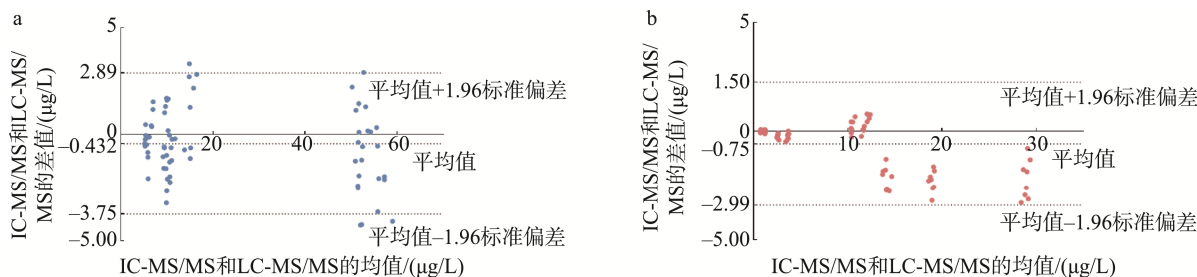


图2 两种方法测得氯酸盐(a)和高氯酸盐(b)浓度值的B-A分析  
Fig.2 B-A analysis of chlorate (a) and perchlorate (b) measured by 2 kinds of methods

### 3 结 论

LC-MS/MS 和 IC-MS/MS 是目前最主要的两种用于测定食品中氯酸盐、高氯酸盐的方法,本研究采用奶粉、鸡蛋和菠菜 3 种性质各异的食物基质为研究对象,通过加标实验分别用 LC-MS/MS 和 IC-MS/MS 两种方法进行测定,目标物浓度、回收率、回收率 RSD、基质效应和保留时间作为研究指标,考察了两种方法的一致性和差异性。结果不仅表明两种方法测定的浓度数据呈现良好的一致性,其回收率无明显差异,而且回收率的 RSD 均小于 15%。但从差异性角度来看,首先,LC-MS/MS 测定氯酸盐的保留时间标准差低于 IC-MS/MS,说明该系统更稳定。此外,IC-MS/MS 测定氯酸盐、高氯酸盐的基质抑制效应低于 LC-MS/MS。综上所述,两种方法于 3 种食品基质中测得的氯酸盐、高氯酸盐浓度结果基本一致,但氯酸盐在 LC-MS/MS 系统的保留时间稳定性更好,IC-MS/MS 在测定氯酸盐、高氯酸盐过程中的抗基质干扰能力更强。本研究通过 3 种食品基质中氯酸盐和高氯酸盐加标实验结果的比较证明了 IC-MS/MS 和 IC-MS/MS 两种质谱测定方法的一致性,为其他复杂基质中类似物的测定方法评价和选择提供了参考。

### 参考文献

- [1] JACKSON WA, BRUNDRETT M, BÖHLKE JK, *et al.* Isotopic composition of natural and synthetic chlorate ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\Delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{37}\text{Cl}$ ,  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ): Methods and initial results [J]. *Chemosphere*, 2021, 274: 129586.
- [2] ACEVEDO-BARRIOS R, OLIVERO-VERBEL J. Perchlorate contamination: Sources, effects, and technologies for remediation [J]. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2021, 256: 103–120.
- [3] CAO F, JAUNAT J, STURCHIO N, *et al.* Worldwide occurrence and origin of perchlorate ion in waters: A review [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 661: 737–749.
- [4] CHARNLEY G. Perchlorate: Overview of risks and regulation [J]. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46(7): 2307–2315.
- [5] LEE J, OH S, OH J. Monitoring of perchlorate in diverse foods and its estimated dietary exposure for Korea populations [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 243: 52–58.
- [6] YANG Y, TAN Y, BLOUNT B, *et al.* Using a physiologically based pharmacokinetic model to link urinary biomarker concentrations to dietary exposure of perchlorate [J]. *Chemosphere*, 2012, 8(88): 1019–1027.
- [7] WILLIAM M, ELIZABETH D, JONATHAN C. Drinking water contribution to aggregate perchlorate intake of reproductive-age women in the United States estimated by dietary intake simulation and analysis of urinary excretion data [J]. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 2010, 3(20): 288–297.
- [8] FIONA KL, DECASTRO BR, LAVINIA M, *et al.* Urinary perchlorate as a measure of dietary and drinking water exposure in a representative sample of the United States population 2001–2008 [J]. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 2013, 2(23): 207–214.
- [9] HUBER DR, BENJAMIN CB, DAVID TM, *et al.* Estimating perchlorate exposure from food and tap water based on US biomonitoring and occurrence data [J]. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 2011, 4(21): 395–407.
- [10] MURRAY CW, EGAN SK, 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(6): 571–580.
- [11] CALDERÓN R, JARA C, ALBORNOZ F, *et al.* Accumulation and distribution of perchlorate in spinach and chard growing under greenhouse: Implications for food safety in baby foods commodities [J]. *Food Chem*, 2022, 370: 131101.
- [12] LI M, XIAO M, XIAO Q, *et al.* Perchlorate and chlorate in breast milk, infant formulas, baby supplementary food and the implications for infant exposure [J]. *Environ Int*, 2022, 158: 106939.
- [13] CHEN D, LI H, LI J, *et al.* Comprehensive evaluation of perchlorate dietary exposure and health risks for Chinese adult males and breastfed infants [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 891: 164696.
- [14] SIDNEY H. INGBAR NF. Concentration gradients for radioiodide in unblocked thyroid glands of rats: Effect of perchlorate [J]. *Endocrinology*, 1956, 1(58): 95–103.
- [15] STANBURY JB, WYNGAARDEN JB. Effect of perchlorate on the human thyroid gland [J]. *Metabolism*, 1952, 6(1): 533–539.
- [16] GODLEY AFSJ. Preliminary experience in the treatment of hyperthyroidism with potassium perchlorate [J]. *J Clin Endocrinol Metab*, 1954, 1(14): 70–80.
- [17] SMELLIE JM. Treatment of juvenile thyrotoxicosis with potassium perchlorate [J]. *Lancet*, 1957, 7004(273): 1035–1036.
- [18] MORGANS ME, TROTTER WR. Treatment of thyrotoxicosis with potassium perchlorate [J]. *Lancet*, 1954, 6815(266): 510–749.
- [19] GREER MA, GOODMAN G, PLEUS RC, *et al.* Health effects assessment for environmental perchlorate contamination: The dose response for inhibition of thyroidal radioiodine uptake in humans [J]. *Environ Health Perspect*, 2002, 110(9): 927–937.
- [20] LEE E, PHUA DH, LIM BL, *et al.* Severe chlorate poisoning successfully treated with methylene blue [J]. *J Emerg Med*, 2013, 44(2): 381–384.
- [21] 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]. <http://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2020/685/oj> [2024-04-30].
- [22] 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]. <http://data.europa.eu/eli/reg/2020/749/oj> [2024-04-30].
- [23] 董恒涛, 张亚锋, 艾芸, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定婴幼儿配方奶粉中的高氯酸盐和氯酸盐残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(16): 6522–6527.
- [24] DONG HT, ZHANG YF, AI Y, *et al.* Determination of perchlorate and chlorate residues in infant formula milk powder by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(16): 6522–6527.
- [24] 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]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(6): 2204–2212.
- [25] HUERTAS-PÉREZ JF, MOTTIER P, BASLÉ Q, *et al.* Chlorate and perchlorate-LC-MS/MS analytical method validation in a broad range of food commodities [J]. *Microchem J*, 2022, 177: 107281.
- [26] 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, 50(4): 1–10.
- 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]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2022, 50(4): 1–10.
- [27] 李玉哲, 杨杰, 王雨昕, 等. 同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中的高氯酸盐[J]. *中国食品卫生杂志*, 2016, 28(5): 680–685.
- LI YZ, YANG J, WANG YX, *et al.* Detection of perchlorate in tea by ultrahigh performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry and isotope dilution method [J]. *Chin J Food Hyg*, 2016, 28(5): 680–685.
- [28] BLOUNT BC, VALENTIN-BLASINI I, OSTERLOH JD, *et al.* Perchlorate exposure of the US Population, 2001-2002 [J]. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 2007, 17(4): 400–407.
- [29] KIRK AB, MARTINELANGO PK, TIAN K, *et al.* Perchlorate and iodide in dairy and breast milk [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(7): 2011–2017.
- [30] RAO B, ANDERSON TA, ORRIS GJ, *et al.* Widespread natural perchlorate in unsaturated zones of the southwest United States [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(13): 4522–4528.
- [31] LIU Y, SUN H, ZHOU L, *et al.* Quantitative determination and contamination pattern of perchlorate in tea by ultra performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2019, 274: 180–186.
- [32] CONSTANTINOU P, LOUCA-CHRISTODOULOU D, AGAPIOU A. LC-ESI-MS/MS determination of oxyhalides (chlorate, perchlorate and bromate) in food and water samples, and chlorate on household water treatment devices along with perchlorate in plants [J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 757–766.
- [33] 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]. *Microchem J*, 2022, 181: 107822.
- [34] 姚媛媛, 段正康, 曾航日, 等. 正相液相色谱保留时间漂移的影响因素和解决办法研究[J]. *应用化工*, 2016, 45(6): 1184–1186.
- YAO YY, DUAN ZK, ZENG HR, *et al.* The influence factors and solutions research for retention time drift in the normal phase liquid chromatograph [J]. *Appl Chem Ind*, 2016, 45(6): 1184–1186.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

### 作者简介



王泽林, 硕士研究生, 主要研究方向为营养与食品卫生。  
E-mail: wang504038685@163.com



张晶, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。  
E-mail: brightjing@163.com