

婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯、高氯酸盐、氯酸盐的研究进展及防控现状

翟志芳, 龙继红

Research Progress and Control Status of Chloropropanol Ester, Perchlorate and Chlorate in Infant Formula Milk Powder

ZHAI Zhifang and LONG Jihong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024030476>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高氯酸盐在食品中的暴露情况及检测技术的研究进展

Research Progress in Exposure and Detection Methods of Perchlorate in Food

食品工业科技. 2020, 41(11): 342-348 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.11.053>

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

Determination of Chlorate and Perchlorate Amounts in Meat by High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

食品工业科技. 2023, 44(11): 265-270 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022060254>

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

Simultaneous Determination of Thiocyanate and Perchlorate in Vegetables by Ultrasonic Assisted Extraction of Hot Water-Ion Chromatography

食品工业科技. 2019, 40(7): 224-227 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.07.038>

茶叶中高氯酸盐的污染情况及健康风险初步评估

Pollution and Health Risk Assessment of Perchlorate in Tea of China

食品工业科技. 2020, 41(4): 173-178 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.04.029>

UPLC-MS/MS测定婴幼儿配方乳粉中双酚A和壬基酚

Determination of Bisphenol A and Nonylphenol in Infant Formula Milk Powder by UPLC-MS/MS

食品工业科技. 2019, 40(17): 238-243,250 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.17.039>

食品中3-氯丙醇酯的研究现状

Research Status of 3-Chloropropanol Esters in Food

食品工业科技. 2021, 42(23): 400-407 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020100231>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

翟志芳, 龙继红. 婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯、高氯酸盐、氯酸盐的研究进展及防控现状 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(5): 405-414. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024030476

ZHAI Zhifang, LONG Jihong. Research Progress and Control Status of Chloropropanol Ester, Perchlorate and Chlorate in Infant Formula Milk Powder[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(5): 405-414. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024030476

· 专题综述 ·

婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯、高氯酸盐、 氯酸盐的研究进展及防控现状

翟志芳, 龙继红*

(国家市场监督管理总局食品审评中心, 北京 100045)

摘要: 婴幼儿配方乳粉作为婴幼儿的重要口粮, 其质量安全直接关系到婴幼儿的健康成长和生命安全。氯丙醇酯、高氯酸盐和氯酸盐 (简称“三氯”) 由于对婴幼儿的生长发育存在危害, 在婴幼儿配方乳粉产品配方注册过程中已成为重点关注的项目。通过严格配方注册审评要求, 督促企业落实风险防控措施, 近三年来婴幼儿配方乳粉中“三氯”的风险防控取得了明显成效。本文结合近年来的注册审评工作及调查研究结果, 综述了婴幼儿配方乳粉中“三氯”的主要危害、污染来源、限量标准及检测方法, 系统分析了原料供应商、生产企业等对“三氯”的防控现状, 结合目前的注册审评要求, 就如何进一步降低“三氯”的污染风险提出意见建议, 为婴幼儿配方乳粉的风险防控工作提供技术支撑, 也为生产企业进一步提升质量管理水平提供参考。

关键词: 婴幼儿配方乳粉, 氯丙醇酯, 高氯酸盐, 氯酸盐

中图分类号: TS252.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2025)05-0405-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024030476



本文网刊:

Research Progress and Control Status of Chloropropanol Ester, Perchlorate and Chlorate in Infant Formula Milk Powder

ZHAI Zhifang, LONG Jihong*

(Center for Food Evaluation, State Administration for Market Regulation, Beijing 100045, China)

Abstract: Infant formula milk powder, a crucial nourishment for newborns, holds immense significance in relation to their healthy development and overall safety. The presence of chloropropanol ester, perchlorate, and chlorate (collectively known as "trichloride") in these products has garnered significant attention due to their potential harm to infants' growth. In the past three years, through stringent formula registration review requirements and urging enterprises to adopt risk prevention and control measures, remarkable progress has been made in mitigating the risk of "trichloride" in infant formula milk powder. Drawing from recent registration and evaluation work and investigative findings, this paper comprehensively outlines the primary hazards, contamination sources, limit standards, and detection methods for "trichloride" in infant formula milk powder. It further delves into the status of "trichloride" prevention and control measures implemented by both raw material suppliers and manufacturers. By incorporating current registration and evaluation criteria, this paper puts forward opinions and suggestions on how to further minimize the contamination risk of "trichloride", providing technical guidance for infant formula milk powder risk prevention and control efforts. Additionally, it serves as a reference for production enterprises to enhance their quality management standards.

Key words: infant formula milk powder; chloropropanol ester; perchlorate; chlorate

收稿日期: 2024-04-01

作者简介: 翟志芳 (1986-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 婴幼儿配方乳粉产品配方注册审评, E-mail: zhaizhifang4859@163.com。

* 通信作者: 龙继红 (1969-), 女, 本科, 主任药师, 研究方向: 婴幼儿配方乳粉产品配方注册审评, E-mail: longjih0116@sohu.com。

婴幼儿时期是人体成长的关键时期^[1],由于婴幼儿的消化系统发育不完善,代谢系统不成熟,对营养的摄入有特殊需求^[2-3]。婴幼儿配方乳粉作为婴幼儿的重要口粮,其质量安全直接关系到婴幼儿的健康成长和生命安全,关系亿万家庭的幸福和中华民族的未来,是全社会关注度最高的特殊食品。自 2016 年实施配方注册制以来,我国婴幼儿配方乳粉质量水平显著提升,尤其自婴幼儿配方食品新国标发布实施后,全国婴幼儿配方乳粉质量安全状况持续稳定,近三年抽检合格率均达到 99.9%^[4]。配方注册制对重塑行业格局、促进高质量发展起到积极作用。

为进一步防控婴幼儿配方乳粉中可能出现的质量风险,需关注养殖、生产、流通、消费等各环节可能产生或带入的风险物质。氯丙醇酯、高氯酸盐和氯酸盐由于对婴幼儿的生长发育存在危害,已成为婴幼儿配方乳粉质量安全领域重点关注的项目。国家市场监督管理总局高度重视婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯、氯酸盐和高氯酸盐(简称“三氯”)的风险控制,自 2020 年起,食品审评中心专题研究,制定了婴幼儿配方乳粉“三氯”防控相关注册审评要求,并在审评实践中逐步完善。通过严格配方注册审评要求,督促企业落实风险防控措施,进一步提升了产品质量安全水平。近三年的国家食品安全风险监测数据显示,婴幼儿配方乳粉中“三氯”指标检测结果呈逐年大幅下降趋势,“三氯”防控成效显著,严格配方注册审评要求发挥了积极作用。

本文结合近年来的注册审评工作及调查研究结果,综述婴幼儿配方乳粉中“三氯”的主要危害、污染来源、限量标准、检测方法及控制现状,并就如何进一步降低“三氯”的污染风险提出意见建议,为婴幼儿配方乳粉的风险防控工作提供技术支撑,也为生产企业进一步提升质量管理水平提供参考。

1 氯丙醇酯

1.1 主要危害及污染来源

氯丙醇酯是氯丙醇类化合物与脂肪酸的酯化产物,可分 3-氯丙醇酯(3-monochloropropane-1,2-diol esters, 3-MCPDE)、2-氯丙醇酯(2-monochloropropane-1,3-diol esters, 2-MCPDE)、1,3-二氯-2-丙醇酯(1,3-dichloro-2-propanol fatty acid esters, 1,3-DCPE)和 2,3-二氯-2-丙醇酯(2,3-dichloro-1-propanol fatty acid esters, 2,3-DCPE),其中 3-MCPDE 在食品中的污染水平最高,其次是 2-MCPDE, 1,3-DCPE 和 2,3-

DCPE 的含量则非常低^[5-6]。对于氯丙醇酯类化合物中污染可能性最高的 3-MCPDE,其毒性目前仍不十分清晰,对其健康风险的担心主要是因为其在加热、酸性、微生物或脂肪酶的作用下可水解成游离态的 3-氯丙醇(3-MCPD), 3-MCPD 被国际癌症研究机构(IARC)列为 2B 类“可能的人类致癌物”,具有潜在的致癌性、神经毒性、免疫毒性、遗传毒性和生殖毒性^[7]。

婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯主要来源于油脂或含油脂原料的带入,后续生产加工过程中的其他因素影响相对较小^[8]。氯丙醇酯是油脂加工过程中产生的污染物,主要在油脂脱臭工段形成^[9]。在高温条件下,含氯前体物质(无机氯化物、有机氯化物)与单甘脂/甘二酯/甘三酯反应生成 3-氯丙醇酯/2-氯丙醇酯;其形成机理主要包含 S_N2 亲核取代反应机理、自由基反应机理等。油脂中氯的来源非常广泛,主要有植物油自身(与植物生长过程中所用的农药、化肥、土壤等生产环境以及毛油的生产工艺相关)、油脂加工过程(所使用的加工助剂、生产加工用水等)、含氯包装材料(如聚氯乙烯和聚偏二氯乙烯)等^[10]。

1.2 限量标准

自 2001 年起,食品科学委员会(SCF)、欧盟食品安全局(EFSA)、世界卫生组织(WHO)和联合国粮食及农业组织(FAO)等国际组织对于 3-MCPD 的每日耐受摄入量(TDI)提出了相关建议(表 1)。

欧盟委员会于 2020 年 9 月 23 日发布了法规(EU)2020/1322,规定了食品中 3-MCPD 和 3-MCPDE 之和(以 3-MCPD 计)的限量要求(表 2),其中用于生产婴儿食品和加工的婴幼儿谷物食品的植物油和脂肪、鱼油和其他海洋生物油中 3-MCPD 和 3-MCPDE 之和(以 3-MCPD 计)的限量要求为 750 $\mu\text{g}/\text{kg}$,粉状婴幼儿配方食品中 3-MCPD 和 3-MCPDE 之和(以 3-MCPD 计)不超过 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该法规于 2021 年 1 月 1 日起实施^[15]。

2024 年 4 月 5 日,欧盟委员会发布(EU)2024/1003 号条例,修订 3-MCPD 和 3-MCPDE 在婴幼儿配方食品中的最高限量,其中对粉状婴幼儿配方食品的限量从 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 降低到了 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$,自 2025 年 1 月 1 日起实施^[16]。该法规的实施对婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯的控制提出了更高要求。

1.3 检测方法

目前国内外测定婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯的

表 1 各机构对氯丙醇酯的每日耐受摄入量(TDI)规定

Table 1 Daily tolerable intake (TDI) of chloropropanol ester by institution

组织机构	时间	对象	TDI
食品科学委员会(SCF)	2001年	3-MCPD	2 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$ ^[11]
欧盟食品安全局(EFSA)	2016年	3-MCPD	0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$ ^[12]
	2018年	3-MCPD	2 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$ ^[13]
世界卫生组织(WHO)和联合国粮食及农业组织(FAO)	2016年	3-MCPD及其相应的酯类单独或组合	4 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$ ^[14]

表 2 欧盟(EU)2020/1322 中对于氯丙醇酯的限量要求

Table 2 Limit requirements for chloropropanol ester in the European Union (EU) 2020/1322

污染物名称	食品类别	限量要求 (μg/kg)
3-氯丙二醇(3-MCPD)和3-氯丙二醇(3-MCPD)脂肪酸酯之和(以3-MCPD计)	椰子油、玉米油、菜籽油、葵花籽油、大豆油、棕榈仁油和橄榄油(由精炼橄榄油和初榨橄榄油组成), 以及由上述植物油组成的混合油	1250
	其他植物油(包括橄榄果渣油)、鱼油和其他海洋生物的油, 以及由上述油组成的混合油	2500
	上述分类中两种油脂的混合油(上述提到的油脂分类: 椰子油、玉米油、菜籽油、葵花籽油、大豆油、棕榈仁油和橄榄油、其他植物油(包括橄榄果渣油)、鱼油和其他海洋生物的油)	— ^b
	用于生产婴儿食品和加工的婴幼儿谷物食品的植物油和脂肪	750
	用于生产婴儿食品和加工的婴幼儿谷物食品的鱼油和其他海洋生物油	750
	粉状婴儿配方食品、较大婴儿配方食品和婴幼儿特殊医学用途食品	125
	液态婴儿配方食品、较大婴儿配方食品和婴幼儿特殊医学用途食品	15
	粉状幼儿配方食品 ^a	125
	液态幼儿配方食品 ^a	15

注: a: 幼儿配方食品是指适用于幼儿的乳饮料和类似的蛋白质产品; b: 油脂混合物中3-MCPD和3-MCPD脂肪酸酯的含量要根据各油脂组分的比率计算, 如果不能确定混合油脂的组成和比例时, 3-MCPD和3-MCPD脂肪酸酯的含量不得超过2500 μg/kg。

方法有直接检测法和间接检测法^[17]。直接检测法中样品不需酯交换和衍生, 直接测定氯丙醇酯的含量, 主要方法有高效液相色谱-质谱法^[18]。直接法操作简单、结果直观, 但由于仪器及试剂价格昂贵, 应用并不广泛, 仅部分油脂原料供应商自行开发此类方法。间接检测法检测范围广泛, 是目前氯丙醇酯的主要检测方法, 主要是通过加速溶剂^[19]、加压溶剂^[20]或碱水解^[21-22]等提取样品中的脂肪, 脂肪中氯丙醇酯通过碱水解^[23-25]、酸水解^[5,26]或酶水解^[27]等方式水解成氯丙醇, 最后将水解产物衍生化后供气相色谱质谱仪测定, 主要方法有 GB 5009.191-2024、SN/T 5220-2019、AOCS Cd 29a/b/c-13、DGF C-VI 18、ISO 18363-4: 2021 等。现有国内外研究中的检测方法包括气相色谱质谱法和液相色谱质谱法, 在样品前处理、方法特性等方面各有不同, 部分检测方法的特点、参数与应用效果见表 3。目前国内检验机构及国家食品安全风险监测中一般采用国标方法 GB 5009.191, 而油脂原料供应商在产品放行中氯丙醇酯的含量检测方法并不统一, 且婴幼儿配方乳粉生产企业对油脂原料的氯丙醇酯含量进行入厂查验时对检

测方法一般无明确要求。

1.4 控制现状

自 2020 年起, 食品审评中心采取问卷调查、实地调研、专题研讨等多种方式对氯丙醇酯的污染来源及控制情况进行研究, 并针对污染原因提出了配方注册阶段的审评要求, 从而引导生产企业和相关供应商逐步提高氯丙醇酯的控制水平。由于氯丙醇酯是油脂加工过程产生的污染物, 婴幼儿配方乳粉中的氯丙醇酯主要来源于油脂原料带入, 后续生产加工过程中的其他因素影响相对较小, 在婴幼儿配方乳粉产品配方注册审评中, 已要求申请人针对配方中添加的油脂原料制定氯丙醇酯的限量要求及进货查验要求, 提供商业化试生产所用油脂原料的氯丙醇酯检测报告, 并对成品制定限量要求及监控措施。

对于油脂原料供应商, 目前已把氯丙醇酯作为婴幼儿配方乳粉大宗油脂原料的主要控制指标, 一般通过上游原料环节、生产环节、成品及检验等环节对油脂中氯丙醇酯含量进行控制。在上游原料环节, 通过上游供应商筛选, 综合考虑原产地、环境、水源等因素, 尽量减少上游原料中氯的污染; 优先使用非精

表 3 国内外研究中氯丙醇酯的检测方法

Table 3 Detection methods of chloropropanol ester in domestic and foreign research

方法	检测对象	特点	检出限	定量限	回收率(%)	线性范围	评价	参考文献
气相色谱-串联质谱法	婴幼儿配方乳粉中的 3-氯丙醇酯	采用正己烷提取, 苯基硼酸衍生, 内标法定量。	10.0 μg/kg	25.0 μg/kg	95.0~98.1	0.02~2.00 μg/mL	准确率高, 回收率好。	郝宇等 ^[28]
	婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯	快速溶剂萃取仪提取, 溴化钠转化、酸性水解、苯基硼酸衍生处理, 内标法定量。	10 μg/kg	25 μg/kg	84.3~103.0	0.01~1.60 mg/L	简单、高效、灵敏、准确。	王雪婷等 ^[29]
	婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯	乙酸乙酯提取、甲醇钠-甲醇溶液水解、七氟丁酰基咪唑衍生, 氘代同位素内标, 加速溶剂萃取。	0.003 mg/kg	0.01 mg/kg	95.8~115.7	10~400 μg/L	简便、快速、准确、灵敏度高。	张红霞等 ^[30]
	婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯	碱水解提取, 采用固相萃取净化, 旋蒸浓缩, 应用气相色谱-四极杆串联质谱法测定。	4 μg/kg	—	82.1~106.9	0~600 μg/kg	准确度高, 重现性好。	刘文菁等 ^[9]
液相色谱-串联质谱法	婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯	将粉状婴幼儿奶粉溶解在水中并用乙酸乙酯提取, 使用固相萃取。	—	—	88.7~107.5	—	—	Leigh等 ^[31]
高效液相色谱四极杆静电场轨道阱高分辨质谱法	乳粉中氯丙醇酯	加入内标再进行前处理, 采用甲醇振荡提取、C ₁₈ 固相萃取柱净化, 再采用甲醇提取, 二氯甲烷辅助提取, 中性氧化铝粉净化。	0.02 mg/kg	0.05 mg/kg	≥80.6	10~200 ng/mL	对高蛋白、高脂肪的奶粉基质具有较强的适用性。	周洁等 ^[32]

炼油作为生产原料;结合不同原料的污染风险及成品油的要求制定原料中氯丙醇酯的限量要求。在生产环节,采取筛选合适的加工助剂、对脱色/脱臭工艺进行控制、针对不同的原料设定不同的工艺参数、在生产过程中对中间品进行监控,发现问题即时纠正等措施,尽量降低生产环节氯丙醇酯的产生。在成品及检测环节,一般根据下游企业要求和内部管控要求进行逐批放行检测,定期开展型式检验及检验能力对比验证等,确保检验结果的准确性。通过上述措施,结合不同原料的生产工艺及原料特性,目前供应商一般可将油脂原料中的氯丙醇酯含量控制在 200~500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的水平,基本可满足婴幼儿配方乳粉生产企业的使用要求。

对于婴幼儿配方乳粉生产企业,多数企业自 2021 年起开始对氯丙醇酯进行控制,且控制措施逐步加严。目前企业一般采取的控制措施包括:对油脂原料(包括植物油、1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯(OPO)、二十二碳六烯酸油脂(DHA)、二十碳四烯酸油脂(ARA)等)制定氯丙醇酯含量的内控要求;要求供应商逐批提供氯丙醇酯的检测报告,生产企业对供应商检测结果进行逐批查验,并定期以自检或委托外检的方式进行抽样验证,抽样频率为每季度、每半年或每一年,其中以每半年或每一年抽样一次居多。对成品制定氯丙醇酯含量的内控要求并进行定期监测,内控要求一般参照欧盟法规要求制定,监测频率每月、每季度、每半年或每一年,其中以每季度或每半年监测一次居多。部分企业对于所使用的基粉、高油乳清粉、植物脂肪粉或半成品也制定了氯丙醇酯含量的内控要求并进行定期监测,内控要求及监测频率大多参照成品要求制定。

近些年国家食品安全风险监测数据显示,国内市场中婴幼儿配方乳粉检出氯丙醇酯的批次数及含量呈现明显下降趋势,可见在注册审评要求的推动下,生产企业对氯丙醇酯的控制能力已逐步提高,但仍有部分企业的产品存在检出频次较高或检测数据偏高的情况,需进一步加强氯丙醇酯的风险防控能力。

1.5 有关建议

由于婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯污染主要来源于油脂类原料的带入,建议油脂原料供应商及婴幼儿配方乳粉生产企业双管齐下,共同加强氯丙醇酯的风险防控。

a.油脂原料供应商严把供货与加工环节,加强技术研发与合作交流。为最大限度降低油脂原料中氯丙醇酯的含量水平,建议油脂原料供应商进一步严格把控上游原料和供应商的筛选,持续优化生产流程及相关参数,不断开发准确性高且易于推广的检测方法,同时加强与婴幼儿配方乳粉生产企业在原料选择、含量检测等方面的技术合作与交流,以尽可能地从源头控制氯丙醇酯的污染风险。

b.婴幼儿配方乳粉生产企业完善管理制度,提升检测能力。目前国家在配方注册阶段对于婴幼儿配方乳粉所用油脂原料中氯丙醇酯含量的进货查验方式、成品中氯丙醇酯含量的监控方式等尚无具体要求,部分乳粉企业也无氯丙醇酯的检测能力,因此建议乳粉生产企业结合注册审评要求,继续加强对油脂原料的管理,在相关制度中明确油脂原料的进货查验方式,在查验环节适当增加自检或委托外检的频次,严格原料入厂管理制度与规范;参考欧盟最新法规对成品中的氯丙醇酯含量制订更为严格的内控要求,合理确定原料及成品的监控频次,严把成品出厂关;同时注重检测方法的开发及检验能力的验证,提高异常数据的识别、分析及原因排查能力,以进一步提高和完善氯丙醇酯的防控水平。

2 高氯酸盐

2.1 主要危害及污染源

高氯酸盐是高氯酸形成的盐类,是一种环境污染物^[33]。多数高氯酸盐可溶于水,可在地表水和大气中自然形成并沉淀到土壤和地下水中,也可能来自火箭推进器、爆炸物、烟花爆竹等工业工程的排放^[34]。高氯酸盐和碘离子的离子半径比较接近,导致人体甲状腺在碘吸收时存在障碍,影响机体正常代谢,导致身体机能异常^[35]。较低浓度的高氯酸盐就可以干扰人体甲状腺素的合成和分泌,高浓度的高氯酸盐能够抑制碘离子吸收并且同时抑制甲状腺素的分泌,甚至还会导致甲状腺癌的发生^[36-38]。甲状腺功能障碍会进一步影响神经系统、大脑和骨骼的发育^[17],特别是会影响婴幼儿大脑组织的发育,导致发育障碍,影响智力等。

婴幼儿配方乳粉中高氯酸盐可能的来源主要集中在生乳或主要乳制品原料,其他原辅料中含量相对较低,生产用水、消毒剂等后续生产加工过程产生的影响相对较小。研究表明,生产婴幼儿配方乳粉的原料中,生乳是高氯酸盐污染的主要来源。究其原因,是由于乳牛羊食用含有高氯酸盐的水和饲料,导致高氯酸盐在动物体内累积代谢。饲草料中,以多叶饲草为代表的饲草料对环境高氯酸盐的富集作用最为明显,如花生秧、苜蓿、油菜等^[39]。

2.2 限量标准

高氯酸盐广泛存在于环境和食品中,世界卫生组织(WHO)和联合国粮食及农业组织(FAO)、欧盟食品安全局(EFSA)分别提出了高氯酸盐的 TDI (表 4)。

2015 年,欧盟内部贸易用高氯酸盐含量指南规定了水果、蔬菜、茶叶等食品中的含量,其中婴幼儿配方粉的含量是 0.16 mg/kg (以干粉计)^[42]。2020 年 5 月,欧盟委员会发布了 2020/685 号条例,将高氯酸盐补充进欧盟关于食品污染物限量的(EC)No 1881/2006 号法规附件第 9 条(表 5),其中规定婴幼儿配方乳粉中高氯酸盐的最大残留限量为 0.01 $\text{mg}/$

表 4 各机构对高氯酸盐的每日耐受摄入量(TDI)规定

Table 4 Daily tolerable intake (TDI) of perchlorate by institution

组织机构	时间	对象	TDI
世界卫生组织(WHO)和联合国粮食及农业组织(FAO)	2011年	高氯酸盐	0.70 μg/kg·bw/d ^[40]
欧盟食品安全局(EFSA)	2014年	高氯酸盐	0.3 μg/kg·bw/d ^[41]

表 5 欧盟(EC)1881/2006 中对于高氯酸盐的限量要求

Table 5 Limit requirements for perchlorate in the European Union (EC) 1881/2006

条目	食品	最大残留限量 (mg/kg)
9.1	水果和蔬菜,除葫芦科、甘蓝、叶菜类蔬菜和香草外	0.05
	葫芦科和甘蓝	0.01
	叶菜类蔬菜和香草	0.50
9.2	茶叶	0.75
9.3	婴儿配方乳粉、后续配方乳粉、婴幼儿专用 医疗食品和幼儿配方乳	0.01(即食状态)
	婴儿食品	0.02
	加工谷类食品	0.01

kg(即食状态),折算到婴幼儿配方乳粉成品中应不超过 80 μg/kg,该法规于 2020 年 7 月 1 日生效^[43]。

2.3 检测方法

食品中高氯酸盐的常用分析方法主要是离子色谱法、离子色谱-质谱法、液相色谱-质谱法。离子色谱法是目前应用最为广泛的高氯酸盐检测方法,具有选择性好、灵敏度高、可同时分析多个离子等优点。离子色谱-质谱法在检测时可去除干扰,从而提高定

性与定量分析的准确性和灵敏度。液相色谱-质谱法灵敏度高、选择性好,具有灵敏、准确、线性范围广、可同时测定多种组分等优点,可同时检测食品中多种离子^[44]。部分国内外研究中高氯酸盐检测方法的特点及相关参数见表 6。

目前市场监管总局在食品安全风险监测中使用的检测方法为 2017 年 5 月发布的补充检验方法 BJS 201706《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》(2017 年第 64 号公告),欧盟关于高氯酸盐的检测标准方法或推荐标准方法主要针对饮用水或植物性食品,无针对婴幼儿配方乳粉中高氯酸盐检测的标准方法。2023 年 9 月,我国发布了 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》,规定了食品中高氯酸盐的液相色谱-串联质谱测定方法,于 2024 年 3 月 6 日实施。该标准适用范围包括婴幼儿配方食品,将为婴幼儿配方乳粉中高氯酸盐含量的准确测定提供技术保障。

2.4 控制现状

为探明高氯酸盐的污染原因并提出切实有效的控制要求,自 2020 年起,食品审评中心多次开展实地调研,对高氯酸盐的污染来源及控制情况进行研

表 6 国内外研究中高氯酸盐的检测方法

Table 6 Detection methods of perchlorate in domestic and foreign research

方法	检测对象	特点	检出限	定量限	回收率(%)	线性范围	评价	参考文献
高效液相色谱-串联质谱法	羊奶粉中高氯酸盐	甲酸溶解,超声提取,乙腈除蛋白,上清液经固相萃取柱净化。经色谱柱分离,内标法定量。	3.0 μg/kg	7.5 μg/kg	96.1~108.6	1.0~50.0 μg/L	操作简单、测定结果准确。	许小茜等 ^[45]
液相色谱-串联质谱法	婴儿配方乳粉中的高氯酸盐	快速极性农药提取方法(QuPPe)提取样品,并在三重四极杆LC-MS/MS系统上进行分析。	—	—	—	—	—	Hakme等 ^[46]
	乳粉中的高氯酸盐	参考BJS 201706《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》采用LC-MS/MS法测定乳粉中的高氯酸盐含量。	1.0 μg/kg	—	90.0~108.0	1.0~100 ng/mL	—	朱建新 ^[47]
	婴幼儿配方乳粉中高氯酸盐	样品经过提取、离心、固相萃取柱净化和过滤,净化后滤液经负离子模式测定,并用内标法进行定量。	4.5 μg/kg	7.5 μg/kg	80.2~106.2	1~250 μg/kg	该方法线性、精密度和正确度数据均满足GB/T 27417-2017《化学分析方法确认和验证指南》的要求。	詹胜群等 ^[48]
高效液相色谱-串联质谱法	婴幼儿配方乳粉中的高氯酸盐	采用负电喷雾电离,多反应监测模式,内标法定量。	0.12 μg/kg	0.40 μg/kg	91.3~106.3	0.1~100 μg/L	简便、快速、灵敏度高、准确性好。	张文婷等 ^[44]
离子色谱-串联质谱法	婴幼儿配方乳粉中的高氯酸盐	样品经提取、净化除去蛋白质及脂类物质后,采用离子色谱法分离,电喷雾串联质谱法测定,并采用高氯酸盐- ¹⁸ O ₄ 作为同位素内标物质进行定量。	0.3 μg/kg	1.0 μg/kg	79.7~96.4	0.1~100.0 μg/L	准确、可靠,可同时检测婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐的含量。	朱伟等 ^[49]
	牛奶及婴幼儿配方奶粉中的高氯酸盐	通过优化沉淀蛋白试剂和婴儿配方粉的纯化条件,用乙腈沉淀蛋白,离子色谱前处理柱净化上清液,采用质谱检测器检测。	7 ng/L	20 ng/L	88.95~102.33	0.1~2 μg/L	该方法样品处理简单,具有较低的检出限与定量限,较好的稳定性,良好的重复性与回收率,能广泛用于牛奶及婴幼儿配方奶粉的检测。	张明辉等 ^[50]

究,并结合企业座谈、专家研讨等方式,提出了配方注册阶段的审评要求。鉴于高氯酸盐为环境污染物,污染原因较为复杂,为引导生产企业深入排查污染原因、采取针对性强的控制措施,在婴幼儿配方乳粉产品配方注册审评中,已要求申请人提供高氯酸盐的来源分析、对原料及成品的监测情况和相关控制措施,制定婴幼儿配方乳粉成品中高氯酸盐的内控限量要求,提供商业化试生产产品高氯酸盐项目的检验报告,并按照企业制定的限量要求进行判定。同时,在注册现场核查的动态抽样检验中,更是增加了高氯酸盐的检测项目。

自 2018 年以来,婴幼儿配方乳粉生产企业就开始对生乳或主要乳制品原料、生产用水、清洗用水、婴幼儿配方乳粉成品等进行高氯酸盐的定期或不定期监测,大部分企业在严控乳原料中高氯酸盐的含量要求、减少含氯消毒剂的使用、控制生产用水中高氯酸盐的含量、制定成品高氯酸盐含量内控要求、加强高氯酸盐的风险监控等方面采取了一定的控制措施,例如,部分企业对生乳、乳蛋白原料、乳糖、复配营养强化剂等主要原料均制定了高氯酸盐的内控要求;对生乳、配料用水的监测频率从每半年或一年监测一次提高到每周监测一次,对乳蛋白原料采用每季度监测或逐批监测;对成品设立内控标准及更严格的预警标准,超出预警标准立即分析原因、评估风险等。少数企业还从饲草料、饲养用水、环境因素等方面开展了更为系统深入的溯源研究,例如联合牧场或相关供应商,对不同来源及组成的饲草料,以及牧场周边的土壤、水源等分别进行检测分析,探究不同影响因素下高氯酸盐的含量分布及规律,以及对生乳、乳制品原料及成品的影响,以采取更有针对性的控制措施。

通过注册审评要求的不断完善及企业控制措施的不断优化,目前婴幼儿配方乳粉中高氯酸盐检出的批次数及涉及企业数已有明显下降,但仍存在部分企业控制效果不稳定、羊乳来源产品的检出概率明显高于牛乳来源产品等情况,需进一步加强溯源及防控的相关研究。

2.5 有关建议

为进一步提高生产企业对婴幼儿配方乳粉中高氯酸盐污染的防控能力,建议如下:a.持续提升高氯酸盐防控管理能力:包括持续优化主要原料、成品等的内控标准及监测计划;以配方为导向,结合不同原料种类、配方特点和企业实际制定个性化、可操作的限量要求;以原料、成品等风险监测结果为依据,及

时调整监测制度和控制措施;加强异常情况处置方式及纠偏措施的优化完善,做好相关记录。b.加强高氯酸盐污染的溯源研究:从生乳(尤其生羊乳)及主要乳制品原料入手,深入排查分析高氯酸盐污染的影响因素,保证控制措施的有效性和及时性。已有研究证实,生乳是高氯酸盐的主要污染来源,且与饲草料关系密切,建议企业通过调整饲草结构、更换饲料等方式,进一步降低生乳及相关乳制品中高氯酸盐的带入风险。

3 氯酸盐

3.1 主要危害及污染源

氯酸盐是氯酸所成的盐类,有强氧化性,是一种比较强的氧化剂。氯化物分解可产生卤氧化物(ClO^- 和 ClO_2^-),继而反应生成氯酸盐。氯酸盐经口被动物摄入后,迅速被吸收并广泛分布在身体的各个部位,最终通过尿液排出,其毒性的主要作用终点为甲状腺和血液系统^[5]。氯酸盐在人体内会抑制甲状腺对碘的吸收,还能破坏红血球,降低血液运输氧气的的能力。氯酸盐的强氧化性还会影响人体的血液系统,引起高铁性血红蛋白血症和贫血症,也可能引发神经和呼吸道中毒,导致呼吸困难^[51]。

婴幼儿配方乳粉中氯酸盐污染的主要来源包括生产中牧场挤奶或生产企业加工设备使用含氯清洁剂、生产用水使用含氯产品消毒、生产过程使用的加工助剂(如氢氧化钠、氢氧化钾等)带入氯酸盐、环境污染导致生产中使用的地下水本身氯酸盐含量较高等。由于婴儿的耐受性低于成年人,故而有更高的中毒风险^[48]。

3.2 限量标准

目前国内外均无婴幼儿配方乳粉中氯酸盐的限量标准。世界卫生组织(WHO)和联合国粮食及农业组织(FAO)、欧盟食品安全局(EFSA)分别提出了氯酸盐的 TDI(表 7)。FAO/WHO 食品添加剂联合专家委员会(JECFA)推荐氯酸盐每日允许摄入量(ADI)为 0~10 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}$,按体重为 7 kg 的婴儿平均每日摄入 150 g 婴儿配方乳粉折算,则婴幼儿配方乳粉中氯酸盐含量不宜超过 466.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3.3 检测方法

食品中氯酸盐的检测方法在检测原理、样品前处理等方面与高氯酸盐类似,而在检测限、回收率、线性范围等性能参数方面有所不同。现有氯酸盐检测的国内外标准方法见表 8,部分国内外研究中氯酸盐的检测方法见表 9。

表 7 各机构对氯酸盐的每日耐受摄入量(TDI)规定

Table 7 Daily tolerable intake (TDI) for chlorate by institution

组织机构	时间	对象	TDI
世界卫生组织(WHO)和联合国粮食及农业组织(FAO)	2008年	氯酸盐	0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$ ^[52]
欧盟食品安全局(EFSA)	2015年	氯酸盐	3 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$ ^[53]

表 8 国内外氯酸盐的标准检测方法
Table 8 Standard test methods for chlorate at home and abroad

来源国家或组织	标准号	标准名称	方法名称	检测范围/适用基质
中国	GB/T 5750.11-2006	生活饮用水标准检验方法消毒剂指标	碘量法、离子色谱法	生活饮用水
中国	SN/T 4049-2014	出口食品中氯酸盐的测定 离子色谱法	离子色谱法	鲜龙眼、龙眼罐头、龙眼干、芒果、芒果汁、苹果汁、混合果蔬汁、土豆、葡萄酒、啤酒、小麦粉、大米、牛奶、猪肉和鱼
中国	BJS 201706	食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定	液相色谱-串联质谱法	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)
中国	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	液相色谱-串联质谱法	蔬菜及其制品、水果及其制品、谷物及其制品、肉及肉制品、水产品、蛋及蛋制品、乳及乳制品、调味品、饮料类、婴幼儿配方食品和婴幼儿辅助食品、茶叶
欧盟	(EURL-SRM)Version 11.1	Quick Method for the Analysis of Numerous Highly Polar Pesticides in Food Involving Extraction with Acidified Methanol and LC-MS/MS Measurement	液相色谱质谱法	植物性食品

表 9 国内外氯酸盐的检测方法
Table 9 Detection methods of chlorate at home and abroad

方法	检测对象	特点	检出限	定量限	回收率(%)	线性范围	评价	参考文献
高效液相色谱-串联质谱法	羊奶粉中氯酸盐	甲酸溶解, 超声提取, 乙腈除蛋白, 上清液经固相萃取柱净化。经色谱柱分离, 内标法定量。	4.5 µg/kg	15.0 µg/kg	95.7~107.2	2.0~100.0 µg/L	操作简单、测定结果准确。	许小茜等 ^[45]
液相色谱-串联质谱法	婴幼儿配方乳粉中的氯酸盐	快速极性农药提取方法(QuPPE)提取样品, 并在三重四极杆LC-MS/MS系统上进行分析。	—	—	—	—	—	Hakme等 ^[46]
高效液相色谱-串联质谱法	婴幼儿配方乳粉中的氯酸盐	样品经过提取、离心、固相萃取柱净化和过滤, 净化后滤液经负离子模式测定, 并用内标法进行定量。	4.5 µg/kg	15 µg/kg	90.4~104.3	2~500 µg/kg	该方法线性、精密度和正确度数据均满足 GB/T 27417-2017《化学分析方法确认和验证指南》的要求。	詹胜群等 ^[48]
	婴幼儿配方乳粉中的氯酸盐	采用负电喷雾电离, 多反应监测模式, 内标法定量。	0.35 µg/kg	1.16 µg/kg	91.9~102.8	0.2~200 µg/L	简便、快速、灵敏度高、准确性好。	张文婷等 ^[44]
	婴幼儿配方乳粉中的氯酸盐	样品经提取、净化除去蛋白质及脂类物质后, 采用离子色谱法分离, 电喷雾串联质谱法测定, 并采用氯酸盐- ¹⁸ O ₃ 作为同位素内标物质进行定量。	1.0 µg/kg	3.0 µg/kg	79.7~96.4	0.3~300.0 µg/L	准确、可靠, 可同时检测婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐的含量。	朱伟等 ^[49]
离子色谱-串联质谱法	牛奶及婴幼儿配方乳粉中的氯酸盐	通过优化沉淀蛋白试剂和婴幼儿配方粉的纯化条件, 用乙腈沉淀蛋白, 离子色谱前处理柱净化上清液, 采用质谱检测器检测。	1.7 ng/L	5 ng/L	82.00~97.85	0.5~10 µg/L	该方法样品处理简单, 具有较低的检出限与定量限, 较好的稳定性, 良好的重复性与回收率。	张明辉等 ^[50]

3.4 控制现状

针对氯酸盐可能的污染来源, 在婴幼儿配方乳粉产品配方注册审评中, 已要求生产企业从原料验收、生产用水控制、清洗消毒剂使用、成品控制等多方面提供氯酸盐相关控制措施。自 2019 年以来婴幼儿配方乳粉企业逐渐对配方乳粉的主要原料及成品中的氯酸盐含量开展风险监测, 监测频率从每季度一次到每年一次不等; 少数企业对生乳及乳蛋白原料还开展逐批监测, 对成品多作为监控指标而非放行指标。

目前婴幼儿配方乳粉企业控制氯酸盐污染的主要措施包括: 控制原料中氯酸盐含量, 如制定生乳、乳蛋白原料、乳糖等主要原料氯酸盐含量的内控标准并开展定期监测; 控制生产用水, 如采用一级纯化水配料, 制定配料用水、清洗残留水中氯酸盐的内控要求并定期监测; 控制清洗剂和消毒剂, 如生乳储运过程和生产过程中直接接触食品的设备表面和管道

等使用过氧乙酸、酒精等消毒剂, 清洁衣服所用清洁剂和消毒剂避免含氯离子, 同时验证清洗剂和消毒剂的残留; 控制成品中氯酸盐含量, 如制定成品氯酸盐含量的内控要求、提高监测频率等。通过加强风险管控, 近几年婴幼儿配方乳粉中氯酸盐的监测数据大多已处于较低水平。

3.5 有关建议

鉴于氯酸盐主要来源于原料、生产用水、洗涤剂 and 消毒剂等, 为继续有效控制婴幼儿配方乳粉中氯酸盐含量, 使其持续保持较低污染水平, 建议婴幼儿配方乳粉生产企业从以下方面加强对氯酸盐的风险防控: 一是加强对原辅料中氯酸盐的控制, 制定主要原料(如生乳、乳粉、乳清粉、乳糖等大宗原料)中氯酸盐的含量标准, 完善原料入厂查验制度, 提高监测频率; 二是建立生产用水中氯酸盐项目的风险监测及控制制度, 及时汇总分析监测结果, 根据监测结果及时检查、维修甚至更换水处理设施, 更新和完善水处理

设施管理制度;三是建立清洗、消毒等环节氯酸盐项目的风险监测及控制制度,根据监测结果合理选择清洗剂 and 消毒剂,持续改进清洗、消毒操作程序;四是完善成品中氯酸盐项目的风险监测制度,合理确定内控限量要求和监测频率;五是定期分析上述风险监测数据、评价控制效果,并根据控制效果及时调整相应的控制措施。

4 总结与展望

婴幼儿配方乳粉事关婴幼儿的健康成长和生命安全,其质量是重大的民生问题。氯丙醇酯、高氯酸盐和氯酸盐作为婴幼儿配方乳粉中可能存在的风险物质,其污染来源、检测方法、防控举措等受到国内外监管部门、研究机构、生产企业和消费者的广泛关注。

当前研究结果显示,“三氯”的主要危害及污染来源已基本清晰,产品中氯丙醇酯污染源于油脂、含油脂原料;高氯酸盐主要源于牛羊所食饲草,其中花生秧、油菜壳等尤为突出;氯酸盐主要源于原料、生产用水、洗涤剂和消毒剂等,明确风险来源为生产企业采取针对性防控措施提供了理论基础;“三氯”的检测方法已日趋完善,GB 5009.191-2024、GB 5009.291-2023 等国标检测方法的出台为相关检测方法的开发研究提供了基本遵循依据,生产企业也需注重相应检验能力的建立及验证;国际上部分地区和组织出台了“三氯”的健康指导值及部分食品中的限量要求,为企业风险防控水平的评估提供了一定参考。

国家市场监督管理总局高度重视婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯、氯酸盐和高氯酸盐的风险控制,在配方注册审评环节提出了严格的“三氯”防控相关注册要求,在注册现场核查环节将企业对“三氯”防控的落实情况列入了重点核查内容,并要求明确相关内控标准、控制措施等均应落实在具体的质量管理文件或制度中,以指导企业在日常生产中严格执行。在一系列注册要求的推动下,生产企业已对“三氯”防控逐步采取多种控制措施并不断完善,但仍有部分企业控制能力不稳定,风险防控能力有待进一步加强。

当前,新修订的婴幼儿配方食品相关国家标准(GB 10765-2021、GB 10766-2021、GB 10767-2021)以及《婴幼儿配方乳粉产品配方注册管理办法》《婴幼儿配方乳粉生产许可审查细则(2022版)》等法规标准已经实施,对婴幼儿配方乳粉的科学性、安全性提出了更高的要求。目前国际上对“三氯”的控制要求逐步提高,国内生产企业、监管部门及相关机构也在积极开展研究、加强管控,力争进一步提升婴幼儿配方乳粉中“三氯”的控制水平。下一步,建议各级监管部门持续做好食品安全风险防控的管理工作,总结梳理已有案例和相关工作经验,不断完善注册、监管等工作要求;建议生产企业切实履行主体责任,加强风险研究及管控,不断提升风险防控的技术能力和水平。另外,建议有关部门结合我国实际情况酌情考

虑制定婴幼儿配方乳粉中“三氯”的限量标准,使“三氯”的风险管理有据可依,进一步提升婴幼儿配方乳粉质量安全水平。

© The Author(s) 2025. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 龙继红. 婴幼儿配方乳粉标签规范管理分析[J]. 乳业科学与技术, 2017, 40(2): 34-37. [LONG J H. Analysis of infant formula labeling standardization and management[J]. Journal of Dairy Science and Technology, 2017, 40(2): 34-37.]
- [2] LESSEN R, KAVANAGH K. Position of the academy of nutrition and dietetics: Promoting and supporting breastfeeding[J]. Journal of the Academy of Nutrition & Dietetics, 2015, 115(3): 444-449.
- [3] 何湘漪, 周密, 耿健强, 等. 我国婴幼儿配方乳粉标准与 CAC 标准比较[J]. 乳品与人类, 2022, 127(6): 38-45. [HE X Y, ZHOU M, GENG J Q, et al. Comparison between Chinese infant formula milk powder standard and CAC standard[J]. Dairy and Humankind, 2022, 127(6): 38-45.]
- [4] 中国新闻网. 新国标实施一周中国婴配乳粉注册工作取得成效[EB/OL]. [2024-02-23]. https://www.samr.gov.cn/xw/mtjj/art/2024/art_c4fe0c069f3c4459b9b4ed3c6b79808f.html.
- [5] BECALSKI A, ZHAO T, FENG S, et al. A pilot survey of 2- and 3-monochloropropanediol and glycidol fatty acid esters in baby formula on the Canadian market 2012-2013[J]. J Food Compos Anal, 2015, 44: 111-114.
- [6] 里南, 方勤美, 严小波, 等. 我国市售食用植物油中脂肪酸氯丙醇酯的污染调查[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(8): 28-32. [LI N, FANG Q M, YAN X B, et al. Survey of pollution of fatty acid esters of chloropropanols in edible vegetable oils in the retailer in China[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils, 2013, 28(8): 28-32.]
- [7] 熊丽, 周鸿, 梁健. 江西省市售四类食品中 3-氯丙醇酯污染水平调查与分析[J]. 现代预防医学, 2017, 44(21): 3883-3886. [XIONG L, ZHOU H, LIANG J. Pollution levels of 3-chloro-1,2-propanediol esters in 4 kinds of commercially available food, Jiangxi[J]. Modern Preventive Medicine, 2017, 44(21): 3883-3886.]
- [8] 林丽珊, 傅武胜, 张一可. 气相色谱-串联质谱法测定婴幼儿配方奶粉中氯丙醇酯和缩水甘油酯[J]. 食品科学, 2020, 41(22): 295-300. [LIN L S, FU W S, ZHANG Y K. Gas chromatography-mass spectrometry method for determination of chloropropanol esters and glycidyl esters in infant formula[J]. Food Science, 2020, 41(22): 295-300.]
- [9] 刘文菁, 戴明, 王征, 等. 婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯和缩水甘油酯的含量测定[J]. 福建分析测试, 2022, 31(3): 6-13. [LIU W J, DAI M, WANG Z, et al. Determination of chloropropyl ester and glycidyl ester in infant formula milk powder[J]. Fujian Analysis & Testing, 2022, 31(3): 6-13.]
- [10] 杨凯, 张天博, 李朝旭. 婴幼儿食品中氯丙醇酯和缩水甘油酯的研究现状[J]. 中国乳业, 2022(2): 81-88. [YANG K, ZHANG T B, LI C X. Research status of 3-chloropropanol esters and glycidyl ester in infant foods[J]. China Dairy, 2022(2): 81-88.]
- [11] Scientific committee on food (SCF), opinion of the scientific committee on food on 3-MCPD[J]. 2002.
- [12] European Commission. Science opinion on risks for human

- health related to the presence of 3- and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food[J]. *EFSA Journal*, 2016, 14(5): 4426.
- [13] EFSA. Update of the risk assessment on 3-monochloropropane diol and its fatty acid esters[J]. *EFSA Journal*, 2018, 16(1): 5083.
- [14] JECFA. Safety evaluation of certain contaminants in food [C]//Prepared by the Eighty-third Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 2016.
- [15] Official Journal of the European Union. Regulation (EU) 2020/1322 of the European parliament and of the council[EB/OL]. [2020-09-24]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TEXT/?uri=CELEX%3A32020R1322&qid=1612793368554>.
- [16] Official Journal of the European Union. Regulation (EU) 2024/1003 of the European parliament and of the council[EB/OL]. [2024-04-05]. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=OJ:L_202401003.
- [17] 石贞, 李昌模, 柴佳, 等. 食用油脂中缩水甘油酯检测方法的 研究[J]. *中国食物与营养*, 2011, 17(11): 5-9. [SHI Z, LI C M, CHAI J, et al. Study on determination methods of glycidyl esters in edible oils and fats[J]. *Food and Nutrition in China*, 2011, 17(11): 5-9.]
- [18] YAMAZAKI K, OGISO M, ISAGAWA S, et al. A new, direct analytical method using LC-MS/MS for fatty acid esters of 3-chloro-1, 2-propanediol (3-MCPD esters) in edible oils[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2013, 30(2): 412.
- [19] WOHLIN F, FRY H, LAHREEN-WIEDERKOLT M, et al. Occurrence of fatty acid esters of 3-MCPD, 2-MCPD and glycidol in infant formula[J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2015, 32(11): 1810-1822.
- [20] MARIOTTI C, MARTÍNEZ C, HUAMÁN C, et al. Impact of an integrated process of hot pressurized liquid extraction-microporous resin purification over the polyphenols, hydroxymethylfurfural and reducing sugars content of *Vitis vinifera* 'Carménère' pomace extracts[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2018, 53(4): 1072-1078.
- [21] 周静, 胡守江, 刘天益. 气相色谱-串联质谱法测定婴幼儿配方奶粉中氯丙醇酯和缩水甘油酯[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(16): 6465-6471. [ZHOU J, HU S J, LIU T Y. Determination of chloropropanol fatty acid esters and glycidol fatty acid esters in infant formula milk powder by gas chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(16): 6465-6471.]
- [22] 张妮, 周静, 胡守江, 等. 婴幼儿配方奶粉中氯丙醇酯脂肪酸酯的检测方法优化与污染暴露[J]. *食品科学*, 2019, 40(10): 311-317. [ZHANG N, ZHOU J, HU S J, et al. Optimized detection and pollution exposure of chloropropanol fatty acid esters in infant formula[J]. *Food Science*, 2019, 40(10): 311-317.]
- [23] DUBOIS M, EMPLA M, JAUDZEMS G, et al. Determination of 2-and 3-MCPD as well as 2-and 3-MCPD esters and glycidyl esters (GE) in infant and adult/pediatric nutritional formula by gas chromatography coupled to mass spectrometry method, first action 2018.03[J]. *Journal of AOAC International*, 2019, 102(3): 903-914.
- [24] WANG L, YING Y, HU Z, et al. Simultaneous determination of 2-and 3-MCPD esters in infant formula milk powder by solid-phase extraction and GC-MS analysis[J]. *Journal of AOAC International*, 2016, 99(3): 786-791.
- [25] SPUNGENJ H, MACMAHON S, LEIGH J, et al. Estimated US infant exposures to 3-MCPD esters and glycidyl esters from consumption of infant formula[J]. *Food Additives and Contaminants Part A: Chemistry Analysis Control Exposure and Risk Assessment*, 2018, 35(6): 1085-1092.
- [26] ZELINKOVÁ Z, DOLEŽAL M, VELÍŠEK J. Occurrence of 3-chloropropane-1, 2-diol fatty acid esters in infant and baby foods [J]. *European Food Research and Technology*, 2009, 228(4): 571-578.
- [27] MIYAZAKI K, KOYAMA K. Application of indirect enzymatic method for determinations of 2-/3-MCPD-Es and Gly-Es in foods containing fats and oils[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2016, 93(7): 885-893.
- [28] 郝宇, 马艺莹, 于力涛, 等. 气相色谱-串联质谱法测定婴幼儿配方乳粉中的 3-氯丙醇酯和缩水甘油酯及其风险评估[J]. *食品科学*, 2023, 44(8): 337-344. [HAO Y, MA Y Y, YU L T, et al. Determination and health risk assessment of 3-chloropropanol and glycidyl esters in infant formula milk powder by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2023, 44(8): 337-344.]
- [29] 王雪婷, 胡国坤, 朱一鸣, 等. 气相色谱-质谱法同时测定婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯和缩水甘油酯[J]. *化学分析计量*, 2022, 31(9): 56-61. [WANG X T, HU G K, ZHU Y M, et al. Simultaneous determination of chloropropanol esters and glycidyl esters in infant formula milk powder by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2022, 31(9): 56-61.]
- [30] 张红霞, 卢克刚, 梁秀清, 等. 婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯含量测定方法的研究[J]. *中国酿造*, 2022, 41(2): 228-233. [ZHANG H X, LU K G, LIANG X Q, et al. Determination method of chloropropanol esters in infant formula[J]. *China Brewing*, 2022, 41(2): 228-233.]
- [31] LEIGH J K, MACMAHON S. Extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection of 3-Monochloropropanediol esters and glycidyl esters in infant formula[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2016, 64(49): 9442.
- [32] 周洁, 孙骥, 余晓玲, 等. 液相色谱-高分辨质谱快速测定奶粉中氯丙醇酯[J]. *环境化学*, 2022, 41(7): 2458-2460. [ZHOU J, SUN J, YU X L, et al. Rapid determination of chloropropanol ester in milk powder by liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(7): 2458-2460.]
- [33] KUMARATHILAKA P, OZE C, INDRARATNE S, et al. Perchlorate as an emerging contaminant in soil, water and food[J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 667-677.
- [34] 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. [FANG Q L, CHEN B L. Environmental transport behaviors of perchlorate as an emerging pollutant and their effects on food safety and health risk[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(26): 2626-2642.]
- [35] STEINMAUS C M. Perchlorate in water supplies: Sources, exposures, and health effects[J]. *Current Environmental Health Reports*, 2016, 3: 136-143.
- [36] 孙文闪, 诸骏杰, 董叶菁, 等. 离子色谱-串联质谱法测定生活饮用水中的高氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(7): 2150-2154. [SUN W S, ZHU J J, DONG Y Q, et al. Determination of perchlorate, chlorate and bromate in drinking water by ion chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(7): 2150-2154.]
- [37] 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 X H, HUO Z L. 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.]
- [38] 陈伟萍, 岑建斌, 叶盛恒, 等. 市售婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐污染情况调查[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(12): 5086-5091. [CHEN W P, CEN J B, YE S H, et al. Investigation of chlorate and perchlorate contamination in commercially available infant formula milk powder[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(12): 5086-5091.]
- [39] 李媛, 陈鸿剑, 樊成, 等. 乳制品中高氯酸盐污染分析及来源研究[J]. *中国乳业*, 2023, 8(260): 99-104. [LI Y, CHEN H J, FAN C, et al. Analysis and source of perchlorate pollution in dairy products[J]. *China Dairy*, 2023, 8(260): 99-104.]
- [40] JECFA. Safety evaluation of certain contaminants in food [C]//Prepared by the seventy-second meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 2011.
- [41] 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.
- [42] 刘卿, 毛伟峰, 蒋定国, 等. 2018年中国婴幼儿配方乳粉高氯酸盐和氯酸盐含量[J]. *卫生研究*, 2022, 51(1): 124-127. [LIU Q, MAO W F, JIANG D G, et al. Perchlorate and chlorate content of infant formula powder in China in 2018[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2022, 51(1): 124-127.]
- [43] Official Journal of the European Union. Regulation (EU) 2020/685 of the European parliament and of the council[EB/OL]. [2020-05-25]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32020R0685&qid=1716879488718>.
- [44] 张文婷, 华永有, 陆秋艳, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐[J]. *卫生研究*, 2021, 50(4): 625-632. [ZHANG W T, HUA Y Y, LU Q Y, et al. Determination of chlorate and perchlorate in infant formula by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2021, 50(4): 625-632.]
- [45] 许小茜, 李清清, 顾颖娟. 高效液相色谱联用质谱法测定羊奶粉中的氯酸盐和高氯酸盐[J]. *分析仪器*, 2020, 232(5): 46-51. [XU X X, LI Q Q, GU Y J. Determination of chlorate and perchlorate in goat milk powder by HPLC-MS/MS[J]. *Analytical Instrumentation*, 2020, 232(5): 46-51.]
- [46] HAKME E, HERRMANN S S, POULSEN M E. Chlorate and perchlorate residues in food products on the Danish market[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2022, 39(3): 551-559.
- [47] 朱建新. LC-MS/MS测定乳粉中高氯酸盐的不确定度影响因素的探讨[J]. *工业微生物*, 2022, 52(3): 29-34. [ZHU J X. Discussion on influencing factors of uncertainty in determination of perchlorate in milk powder by LC-MS/MS[J]. *Industrial Microbiology*, 2022, 52(3): 29-34.]
- [48] 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. [ZHAN S Q, ZHANG H, ZHOU J, et al. Determination of chlorate and perchlorate in infant formula milk powder by UPLC-MS/MS[J]. *Food Science and Technology*, 2022, 47(1): 312-318.]
- [49] 朱伟, 宁啸骏, 秦宇. 离子色谱串联质谱法测定婴幼儿配方奶粉中氯酸盐和高氯酸盐[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(11): 3474-3480. [ZHU W, NING X J, QIN Y. Determination of chlorate and perchlorate in infant formula milk powder by ion chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(11): 3474-3480.]
- [50] 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 M H, JIA K, QIAO W C, 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.]
- [51] 周晓晴, 吕小丽, 万建春. 高效液相色谱-串联质谱法测定奶粉中氯酸盐和高氯酸盐[J]. *色谱*, 2019, 37(10): 1064-1070. [ZHOU X Q, LÜ X L, WAN J C. Determination of chlorate and perchlorate in milk power by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(10): 1064-1070.]
- [52] JECFA. Safety evaluation of certain contaminants in food [C]//Prepared by the Sixty-eighth Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 2008.
- [53] EFSA. Risks for public health related to the presence of chlorate in food[J]. *EFSA Journal*, 2015, 13(6): 4135.