

# 河北省 21 个养牛小区生乳中硫氰酸盐 含量及来源分析

## Origins and risk assessment of thiocyanate in raw milk from 21 farming village of Hebei province

生庆海<sup>1</sup> 田婷婷<sup>1</sup> 徐丽<sup>2</sup>

SHENG Qing-hai<sup>1</sup> TIAN Ting-ting<sup>1</sup> XU Li<sup>2</sup>

(1. 河北经贸大学生物科学与工程学院, 河北 石家庄 050061; 2. 谱尼测试集团深圳有限公司, 广东 深圳 518054)

(1. College of Biology Science and Engineering, Hebei University of Economics and Business, Shijiazhuang, Hebei 050061, China; 2. Shenzhen Pony Testing International Group, Shenzhen, Guangdong 518054, China)

**摘要:**为了调查生乳中硫氰酸盐的含量,对中国河北 21 个养牛小区(牧场)的 930 个生乳样品进行了硫氰酸盐含量的跟踪检测。检测结果表明 930 个生乳样品中硫氰酸盐检出率为 100%,含量在 1.86~11.92 mg/L;生乳中的硫氰酸盐全部来源于本底,不存在人为添加,且生乳中硫氰酸盐含量的季节分布不存在显著差异。文章对生乳中硫氰酸盐的来源进行了分析,并提出了控制生乳中硫氰酸盐含量的建议。

**关键词:**生乳;硫氰酸盐;食品安全

**Abstract:** In order to investigate the content of thiocyanate in raw milk, tracked the content of thiocyanate in 930 milk samples from 21 cattle-raising areas in Hebei Province in the past two years from 2014 to 2015. The results showed that the content of thiocyanate in those 930 milk samples ranged from 1.86 to 11.92 mg/L, and the detection rate was 100%. The results suggested that the thiocyanate in raw milk was all originated from the background, and there was no artificial addition. It was also found that the seasonal distribution of thiocyanate content in raw milk had no significant difference. The source of thiocyanate in raw milk was analyzed, and the suggestion to control thiocyanate content in raw milk was proposed.

**Keywords:** raw milk; thiocyanate; food safety

在日常生活中,硫氰酸盐常作为工业或者医疗行业的化工原料,在牛奶中添加硫氰酸钠能够抑制微生物生长。但是当摄入硫氰酸钠达到一定量时可严重影响智力、神经系统发

育以及引起甲状腺疾病<sup>[1]</sup>。

早在 GB/T 15550—95《活化乳中乳过氧化物酶体系保存生乳实施规范》(已作废)中曾规定硫氰酸钠在生乳中可以做为保鲜剂使用。鉴于硫氰酸钠对人体的毒副作用,2008 年 12 月,国家卫生部发布的《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第一批)》中明确了乳及乳制品中可能违法添加的非食用物质包含硫氰酸钠,可能的主要作用是保鲜。但是没有明确本底值和相应检测方法。

中国目前还没有生乳中硫氰酸盐的本底限量值标准。为了调查生乳中硫氰酸盐的含量,课题组采集 2014~2015 年河北省 21 个养牛小区(牧场)的 930 个生乳样品,采用分光光度法对其进行了硫氰酸盐含量的跟踪测试。旨在调查生乳中硫氰酸盐的本底含量,以期为国家制定生乳中硫氰酸盐本底限量值提供参考依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

生乳样品:在养牛小区(牧场)直接取样,样品在 4℃ 以下保存,24 h 内送到实验室,登记养牛小区(牧场)名称、取样时间信息;

三氯乙酸溶液(200 g/L):称取三氯乙酸 20.0 g,用蒸馏水溶解并定容 100 mL 容量瓶中;

硫氰酸盐标准溶液(1 000 mg/L):精密称取 1.418 0 g 硫氰酸钠,用蒸馏水溶解并定容至 1 L 容量瓶中(冷藏保存);

硝酸铁溶液(16 g/L):称取硝酸铁 1.6 g,用蒸馏水溶解并定容至 100 mL 容量瓶中。

### 1.2 仪器与设备

紫外可见分光光度计:752 型,上海恒平科学仪器有限

**基金项目:**河北省科技厅计划项目(编号:16236802D);河北省教育厅高等学校科学技术研究重点项目(编号:ZD2018067)

**作者简介:**生庆海,男,河北经贸大学教授,博士。

**通信作者:**徐丽(1976—),女,谱尼测试集团深圳有限公司高级工程师,博士。E-mail: 1951037151@qq.com

**收稿日期:**2018-04-08

公司。

### 1.3 试验方法

1.3.1 检测原理 将生乳样品中的蛋白质等干扰物质通过沉淀法去除,滤液中的硫氰酸盐与铁盐反应生成血红色的硫氰酸铁,在450 nm下测生物体的吸光值,通过与标准溶液比较测定样品中硫氰酸盐(以硫氰酸根含量计)的含量。

#### 1.3.2 样品处理

(1) 量取20.0 mL生乳样品,转移至三角瓶中,加入5 mL三氯乙酸溶液,边加边混合,混合均匀后静置20 min。

(2) 上述溶液用定性滤纸过滤,弃掉初始滤液,取滤液4.0 mL放入干燥的试管中,加入2.0 mL硝酸铁溶液,混合均匀。

(3) 用4.0 mL水溶液作为空白样品溶液,加入2.0 mL硝酸铁溶液,混合均匀做空白对照。

(4) 用硫氰酸根标准溶液(1 000 mg/L)制得含有硫氰酸根浓度分别为0, 2, 5, 10, 15, 20, 30 mg/L的系列标准溶液,分别取4 mL于干燥的试管中,加入2 mL硝酸铁溶液,混匀。

1.3.3 比色 用10 mm比色杯,在450 nm测吸光值,以空白调零。通过标准曲线计算出样品中含硫氰酸根浓度。

1.3.4 数据处理 将样液测得吸光值代入曲线方程,直接计算出样品的硫氰酸根浓度,以硫氰酸根浓度计,结果保留至小数点后两位。

为了保证检验结果准确,每个样品进行3次平行测定,取平均值。每个样品平行检测的误差分析用EXCEL进行处理,RSD<10%认为结果准确。

## 2 结果与分析

### 2.1 乳及乳制品中硫氰酸根的检测方法

检测生乳中硫氰酸盐的方法主要有气相色谱—质谱法<sup>[2]</sup>、离子色谱法<sup>[3]</sup>、气相色谱法<sup>[4]</sup>、高效液相色谱法<sup>[5-6]</sup>、分光光度比色法<sup>[7]</sup>。其中,气相色谱—质谱法灵敏度较高,试样需要衍生反应,能够检测乳制品中0.02 mg/kg硫氰酸根的含量<sup>[2]</sup>;离子色谱法不需要衍生反应,在0.10~5.00 μg/mL时线性良好,牛奶中硫氰酸根检出限为0.19 mg/kg<sup>[3]</sup>;气相色谱法在0.02~0.12 mg/L时线性良好,检出限为0.4 mg/kg<sup>[4]</sup>;高效液相色谱法在0.5~100.0 mg/L时线性良好,检出限为0.05 mg/kg<sup>[5-6]</sup>;分光光度比色法的线性浓度在0.0~1.0 mg/L,检出限为0.02 mg/kg<sup>[7]</sup>。目前中国还没有硫氰酸盐检测的国家标准,考虑到分光光度法线性范围、检出限能够完全满足要求,而且设备简单,成本低,在养殖场容易普及,所以采用分光光度法作为检测方法完成研究。

### 2.2 生乳样品中硫氰酸盐的含量及其来源

如表1所示:930个生乳样品中全部检出硫氰酸盐,含量为1.86~11.92 mg/L,检出率100%;生乳中硫氰酸盐浓度为1.86~11.92 mg/L,检出率100%。其中硫氰酸盐含量在1.01~4.00 mg/L的生乳最少,占11.5%;硫氰酸盐含量在4.01~7.00 mg/L的生乳最多,占54.7%;硫氰酸盐含量在

7.01~13.00 mg/L的生乳占33.8%。硫氰酸盐含量在10.01~13.00 mg/L的样品最少,占7.0%。硫氰酸盐含量在1.01~10.00 mg/L的样品占全部样品的93.0%,在所有样品中硫氰酸盐含量均高于1 mg/L。说明硫氰酸盐在生乳中普遍以阴离子的形式存在。

表1 930个生乳样品中硫氰酸盐的含量

Table 1 The content of thiocyanate in 930 milk samples

硫氰酸盐含量分布/ (mg·L <sup>-1</sup> )	样品数量	比例/%
1.01~4.00	107	11.5
4.01~7.00	509	54.7
7.01~10.00	249	26.8
10.01~13.00	65	7.0
总量	930	100.0

生乳及乳制品中硫氰酸盐含量在国内外资料中均有报道。有报道<sup>[8]</sup>显示牛乳中硫氰酸盐含量为6.0~12.0 mg/L,平均值为8.5 mg/L,个体奶牛间,生乳中硫氰酸盐含量为2.3~35.0 mg/L,混合后奶缸中生乳大约为8.0 mg/L。高淑琴等<sup>[9]</sup>用离子色谱法对河北省159份生乳中硫氰酸盐含量分析显示111份样品检出硫氰酸盐,48份未检出,检出含量最高为6.45 mg/kg,P50为1.32 mg/kg,P95为2.94 mg/kg。卢超等<sup>[10]</sup>利用离子色谱法检测了湖南省388批次市售中国产乳制品硫氰酸钠含量,结果显示乳制品硫氰酸钠检出率为93.3%,其中307批次液体乳制品硫氰酸盐检出率为91.5%,按系数折算为生乳后含量在1.0~6.9 mg/kg的为86.98%;81批次奶粉检出率为100%,按系数折算为生乳后含量在0.1~5.9 mg/kg的为97.35%。王舟等<sup>[11]</sup>采用离子色谱法对深圳全市9个区的超市出售的196份乳制品中硫氰酸钠含量进行测定,结果显示硫氰酸钠检出率为100%,检测值为2.29~51.8 mg/kg;成人乳粉和婴幼儿乳粉硫氰酸钠检出值均较高,均值分别为24.38,24.45 mg/kg,液态奶硫氰酸钠检出值较低,均值为6.46 mg/kg。周亮等<sup>[12]</sup>对湖南省内101份市售液态乳中的硫氰酸根进行了检测,检出率为100%,含量范围为2.1~8.9 mg/kg。

实际上,硫氰酸盐是产氰配糖体解毒过程的代谢产物,在动物分泌物中均能检出。乳过氧化物酶是新鲜牛奶中天然存在的一种酶蛋白,在牛的整体泌乳期,乳过氧化物酶的浓度一直恒定为30 mg/L<sup>[13]</sup>。乳过氧化物酶在过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)的帮助下,氧化硫氰酸根(SCN<sup>-</sup>)生成的化合物(OSCN<sup>-</sup>)能够抑制牛奶中的微生物生长和杀死一些革兰氏阴性菌。

本研究检测的生乳全部直接采自养牛小区(牧场),生乳中硫氰酸盐检出率达到100%,说明生乳中硫氰酸盐全部来源于牛体,奶牛体内的硫氰酸盐含量取决于牛体代谢、摄取的饲草料和环境污染等因素<sup>[13]</sup>。

### 2.3 生乳样品中硫氰酸盐含量的季节分布

本研究所用930个生乳样品取自21个养牛小区(牧

场),采样时间为 2014~2015 年,按照季节统计均有检出,结果见表 2。

表 2 930 个生乳样品中硫氰酸盐含量的季节分布

Table 2 The content of thiocyanate in 930 milk samples during different seasons

季节	硫氰酸盐含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	样品数量	比例/%
春季	2.76~11.21	243	14.7
夏季	3.53~11.92	241	58.6
秋季	1.86~10.35	249	18.6
冬季	2.35~9.78	197	8.1
总量	——	930	100.0

由表 2 可知,春季和夏季生乳中硫氰酸盐含量偏高,可达到 11 mg/L 以上;秋季和冬季略低,硫氰酸盐含量在 10.5 mg/L 以下。但是,四季均有检出,生乳中硫氰酸盐含量的季节分布不存在显著差异。

研究<sup>[14]</sup>表明,硫氰酸盐也存在于植物源的饲料中,植物饲料中的硫配糖体或产氰配糖体在牛体内经过代谢能够转化成硫氰酸盐,比如芸苔属植物中硫配糖体含量在 100 mg/kg,而在生青豆中硫氰酸盐含量为 100~3 100 mg/kg,生薯类块茎为 10~462 mg/kg,生薯类叶子为 68~468 mg/kg,干薯类根皮为 2 450 mg/kg,竹笋尖为 8 000 mg/kg,核果和高粱为 2 500 mg/kg。营养丰富的青贮饲料中硫氰酸盐和硝酸盐含量高一些。因此饲料种类极可能是生乳中硫氰酸盐含量的关键影响因素。

环境污染也是生乳中硫氰酸盐的来源,日益严重的环境污染,导致硫氰酸盐及其前体渗透到土壤、水体中,土壤、水体中的硫氰酸盐及其前体通过饲草种植、饲料生产、奶牛饮水等途径转移到奶牛体内,通过代谢和泌乳的形式进入到生乳中。另外,中国目前的奶牛养殖对饲料草料、奶牛养殖环境的硫氰酸盐含量没有足够关注,也是生乳中硫氰酸盐来源的不可忽视的因素。

### 3 结论

2008 年国家明令禁止在生乳中使用硫氰酸盐,但通过对 21 个养牛小区(牧场)的 930 个生乳样品进行的硫氰酸盐含量的跟踪测试发现,生乳中的硫氰酸盐全部来源于本底,不存在人为添加。为了避免不法分子在生乳中人为添加硫氰酸盐延长生乳保存期,建议乳制品生产企业在收购生乳时加强生乳中硫氰酸盐的检测和摸底工作,有助于提高产品质量,维护食品安全和消费者健康;也能够为国家制定乳及乳制品中硫氰酸盐限量值标准提供数据支持。

本研究仅限于河北省的 21 个养牛小区(牧场),不足以代表整个河北省的全部养殖情况,另外需要进行全国性的连续跟踪监测,为生乳中硫氰酸盐的限量要求提供科学依据。为降低生乳中硫氰酸盐含量,建议饲料生产企业、奶牛养殖

企业加强饲草料、奶牛饲养环境中硫氰酸盐及其前体含量的监测和控制,提高全民族食品安全水平。

### 参考文献

- [1] 荫硕炎,贺巍巍,赵凯,等. 乳品中硫氰酸盐的食品安全对策[J]. 卫生研究, 2013(3): 529-531.
- [2] 周正香. 气相色谱-质谱法测定乳制品中的硫氰酸根[J]. 食品科学, 2012, 33(4): 153-156.
- [3] 李红敏,陈霞,王静,等. 离子色谱法测定乳及乳制品中硫氰酸根含量[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(7): 78-81.
- [4] 苏晶,姜英杰,徐绍成. 固相萃取-顶空气相色谱法测定乳粉中硫氰酸盐含量[J]. 中国科技信息, 2013(9): 52-55.
- [5] 沈志武,靳艺,石飞云. 高效液相色谱法同时测定牛乳及乳粉中硝酸盐、亚硝酸盐和硫氰酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(15): 3 035-3 037.
- [6] 邵丽,王晓,滕振勇. 高效液相色谱法测定牛奶中硫氰酸钠含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(4): 1 444-1 447.
- [7] 陈惠珠,宣栋梁,潘璐,等. 乳与乳制品中硫氰酸盐含量的分光光度法测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(8): 1 774-1 776.
- [8] 许东海. 市售乳制品中硫氰酸盐检测结果分析[J]. 职业卫生与病伤, 2012, 27(2): 105-108.
- [9] 高淑琴,刘玉欣,卢振敏,等. 2013 年河北省 159 份生乳中硫氰酸盐含量分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27(5): 568-571.
- [10] 卢超,秦丹. 湖南省市售国产乳制品中硫氰酸盐检测结果分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(12): 5 083-5 087.
- [11] 王舟,潘柳波,丘红梅,等. 深圳市售乳制品中硫氰酸盐检测结果分析与评估[J]. 中国热带医学, 2015, 15(6): 704-707.
- [12] 周亮,陈贤柏,王一红,等. 离子色谱法测定湖南省市售液态乳中硫氰酸盐的含量[J]. 实用预防医学, 2015, 22(11): 1 326-1 328.
- [13] 喻东威,李梅. 应用于牛乳的天然抑菌剂[J]. 中国乳业, 2010(1): 47-49.
- [14] 吴剑平,张鑫,顾欣,等. 饲喂十字花科类植物对生鲜牛乳中硫氰酸钠含量的影响研究[J]. 中国兽药杂志, 2012(10): 16-19.

(上接第 42 页)

- [24] KAZEMIFARD A G, MOORE D E, MOHAMMADI A. Polarographic determination of benzaldehyde in benzyl alcohol and sodium diclofenac injection formulations[J]. Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis, 2002, 30(2): 257-262.
- [25] KAZEMIFARD A G, MOORE D E, MOHAMMADI A, et al. Capillary gas chromatography determination of benzaldehyde arising from benzyl alcohol used as preservative in injectable formulations [J]. Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis, 2003, 31(4): 685-691.
- [26] MASOUMI V, MOHAMMADI A, KHOSHAYAND M R, et al. Application of polyaniline-multiwalled carbon nanotubes composite fiber for determination of benzaldehyde in injectable pharmaceutical formulations by solid-phase microextraction GC-FID using experimental design[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2017, 72(3): 264-271.