

我国北方地区生鲜牛乳中硫氰酸盐含量调查

范志影¹, 李俊¹, 李云², 刘松雁², 谷旭^{1*}

(1. 中国农业科学院饲料研究所, 北京 100081; 2. 石家庄市畜产品质量监测中心, 石家庄 050041)

摘要: 目的 调查我国北方地区生鲜牛乳中硫氰酸盐含量, 提出一个获得生鲜乳中硫氰酸盐本底值的方法, 并初步得到一个生鲜牛乳的硫氰酸盐本底值。**方法** 对北方 11 省市 221 个奶牛养殖场的生鲜牛乳样品进行 SCN⁻ 的含量测定。**结果** 统计实验数据发现, 所有样品含有 SCN⁻, 含量范围在 0.21~6.10 mg/kg 之间, 平均含量为 2.09 mg/kg, 数值分布状态为平顶右偏态分布; 生鲜乳中硫氰酸盐含量与产地呈显著相关关系 ($P < 0.05$)。

结论 虽然不同地区来源的生乳中硫氰酸盐含量差异显著, 但并没有造成数值过多的增加, 初步评估我国北方地区生鲜牛乳中 SCN⁻ 本底值为 6.10 mg/kg。

关键词: 生鲜牛乳; 硫氰酸盐; 含量; 北方地区

Investigation on the thiocyanate content in raw milk in northern China

FAN Zhi-Ying¹, LI Jun¹, LI Yun², LIU Song-Yan², GU Xu^{1*}

(1. Feed Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. Shijiazhuang Animal Product Quality Monitoring Center, Shijiazhuang 050041, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the thiocyanate content in raw milk in northern China, propose a method for obtaining the background value of thiocyanate in raw milk, and obtain a preliminary background value of thiocyanate in raw milk. **Methods** The content of SCN⁻ in the raw milk samples from 221 cow farms in 11 provinces and cities in north China was determined. **Results** The statistical experimental data showed that all samples contained SCN⁻, the content ranged from 0.21 to 6.10mg/kg, and the average content was 2.09 mg/kg. The numerical distribution state was a flat-topped right-skewed distribution. There was a significant correlation between the thiocyanate content in raw milk and the origin ($P < 0.05$). **Conclusion** Although the content of thiocyanate in raw milk from different regions was significantly different, it did not cause excessive increase in the value, the background values of SCN⁻ in raw milk in northern China is estimated to be 6.10 mg/kg.

KEY WORDS: raw milk; thiocyanate; content; northern area

1 引言

硫氰酸根离子(SCN⁻)是动物体内正常存在的阴离子, 参与动物的某些生命活动, 在动物组织、血液和分泌液内都能检测到。个体奶牛间, 牛乳中硫氰酸盐含量在 2.90~34.85 mg/L^[1]。牛乳中另一硫氰酸盐来源为外源添加

工业原料硫氰酸钠(NaSCN)。联合国粮农组织/世界卫生组织 (food and agriculture organization/world health organization, FAO/WHO)发布的《CAC/GL 13-1991 乳过氧化物酶保鲜原料乳导则》^[2]规定, 在缺乏冷链的条件下可以在生鲜乳中添加约 14 mg/kg 硫氰酸钠, 以起到生鲜乳保鲜作用。我国曾经允许使用硫氰酸钠用于生鲜乳保鲜, GB

基金项目: 生鲜乳安全预警监测项目

Fund: Supported by Raw Milk Safety Early Warning Monitoring

***通讯作者:** 谷旭, 副研究员, 主要研究方向为饲料及畜产品安全风险评价。E-mail: guxu@caas.cn

***Corresponding author:** GU Xu, Associate Professor, Feed Research Institute Chinese Academy of Agricultural Sciences, 12 Zhongguancun South Street, Haidian District, Beijing 100081, China. E-mail: guxu@caas.cn

2760-1996《食品添加剂使用卫生标准》^[3]允许使用量为 15.0 mg/L。然而, 过量摄入硫氰酸盐, 可引起急性毒性; 少量摄取可妨碍机体对碘的利用, 引起甲状腺疾病^[4]。随着我国经济的日益发展, 人们的食品安全意识日益增强, 我国对食品添加剂的使用更加谨慎严格。在 2007 年公布的 GB 2760-2007《食品添加剂使用卫生标准》^[5]中取消了硫氰酸钠作为食品添加剂用于生乳保鲜。2008 年硫氰酸钠被列入《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名单》中, 相关部门也将其纳入乳制品质量安全的定期抽检内容。但是目前乳制品中的硫氰酸盐还没有限量标准^[6]。

由于 SCN⁻在生鲜乳中是内源性存在的阴离子, 且我国目前还没有掌握生鲜乳中 SCN⁻的本底浓度, 所以对牛奶产品是否添加了硫氰酸钠不能做出确凿的判断。为了更好地指导食品安全监管工作, 提高我国的乳产品质量与安全水平, 更好的保障消费者的权益, 有必要大范围的检测我国不同地区生鲜乳中硫氰酸盐本底含量, 并制定乳制品中的硫氰酸盐限量标准。本研究主要对我国北方的生鲜牛乳的硫氰酸盐含量进行调查, 以期为生鲜牛乳安全提供参考。

2 材料与方法

2.1 样品

自我国北方 11 个省市采集生鲜牛乳样品, 每个省市至少 10 个奶牛养殖场, 每养殖场自混合乳罐中采集 1 个生鲜牛乳样品。采集时间为 2018 年春。将抽取的试样立即冷冻保存, 避免变质, 测定时溶解。样品来源见表 1。

表 1 生鲜牛乳样品来源和数量
Table 1 Source of raw milk samples

来源	养殖户数量	样品数量	来源	养殖户数量	样品数量
北京	10	10	江西省	20	20
河北省	20	20	江苏省	20	20
天津	10	10	陕西省	30	30
辽宁省	21	21	河南省	20	20
黑龙江省	20	20	湖北省	20	20
内蒙古	40	40			

2.2 仪器与设备

FIA-6000+全自动流动注射分析仪(检测器为 UV-Vis 6000 双光束光度计, 北京吉天仪器分析有限公司); 611 XW-80A 超纯水净化仪(德国 Sartorius 公司); IEC CL31R 离心机(美国 Thermo 公司); ASE-12 超声萃取仪(昆山禾创超声仪器有限公司)。

2.3 试剂

硫氰酸铵、硝酸铁、三氯乙酸(分析纯, 国药集团试剂有限公司)。

2.4 检测方法与质控样品设置

依据乳中 SCN⁻与 Fe³⁺在弱酸性条件下生成红色硫氰酸铁络合物的化学性质^[7,8], 使用全自动流动注射分析仪于 460 nm 处进行测定。检测方法参考范志影等^[9]的方法。

2.5 实验步骤

称取 10 g 生鲜乳样品于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 18%三氯乙酸溶液, 摇匀后于超声波清洗仪中提取 10 min, 然后于 10000 r/min 离心 10 min, 将上层清液用滤纸过滤到 10 mL 玻璃试管中, 上机测定。测得试液的峰面积带入 SCN⁻标准曲线方程, 计算得出乳中含量。

取一试样加入一定浓度的硫氰酸盐标准品做为质控样品, 按样品检测方法进行试样处理和测定。本实验共设置 3 个添加浓度, 在试样中分别添加 1、5、20 mg/kg SCN⁻标准品, 每浓度设置 5 个重复。

2.6 数据处理方法

采用 Microsoft Excel 和 SPSS 统计软件进行数据分析处理。采用单因素方差分析的方法对生鲜牛乳中硫氰酸盐与产地的相关性进行分析, 当 $P < 0.05$ 时认为差异具有统计学意义。

3 结果与分析

3.1 质控结果

生鲜乳样品中加入一定浓度硫氰酸盐标准品, 多次重复测定, 计算加标回收率及精密度。实验结果见表 2, 回收率在 89.2%~99.7%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)<1.59%, 说明该方法有很好的准确度和精密度。

表 2 生鲜乳中添加硫氰酸盐(SCN⁻)回收率及精密度实验结果
($n=5$)

Table 2 Results of recovery and precision of thiocyanate(SCN⁻) in raw milk($n=5$)

样品	添加水平/(mg/kg)	测得量/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
生鲜牛乳	0	4.07	/	1.52
	1	4.92	89.2	1.35
	5	9.02	99.0	1.59
	20	24.01	99.7	0.69

3.2 生鲜乳中硫氰酸盐含量与分布

本研究中对我国 11 省市(包括北京、天津、河北、黑龙江、内蒙古、辽宁、陕西、江西、湖北、河南、江苏)的来自 221 个生产单位的 221 份样品进行了硫氰酸盐含量测定。由检测数据看, 所有生鲜乳样品中 100%有 SCN⁻检出, SCN⁻含量 0.21~6.10 mg/kg 之间, 平均含量为(2.09±0.85) mg/kg,

中位值为 1.96 mg/kg, 众数为 1.61 mg/kg。基于 Bootstrap 方法得出, 第 99 百分位数为 5.26 mg/kg, 95%置信区间为 4.08~6.10 mg/kg。

样品数据分布状态如图 1 所示, 偏度为 1.174, 峰度为 2.695, 为平顶右偏态分布, 说明低含量样品数量多于高含量样品数量, 且数据的分布较为分散。

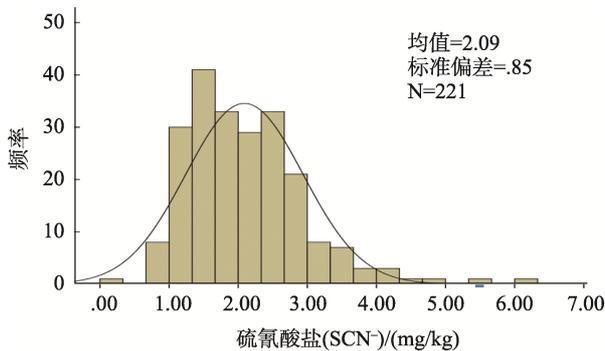
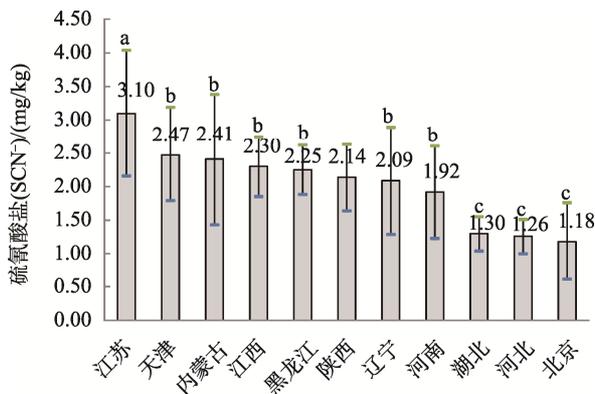


图 1 生鲜乳中硫氰酸盐(SCN⁻)含量分布图

Fig. 1 Distribution of thiocyanate(SCN⁻) content in raw milk

3.3 不同地区间硫氰酸盐浓度比较

各省市生鲜乳样品中 100%检出硫氰酸盐, 其中江苏省检出的硫氰酸盐含量最高, SCN⁻平均为 3.10 mg/kg, 湖北、河北和北京较低, 分别为 1.30、1.26 和 1.18 mg/kg(见图 2)。利用 SPSS 统计软件单因素方差分析方法, 分析生鲜乳产地与硫氰酸盐含量之间的关系, 发现来源于不同地区的生鲜乳硫氰酸盐含量差异显著, 生鲜乳中硫氰酸盐含量与产地呈显著相关关系($P<0.05$)。



注: 图中标注不同字母(a, b, c)的组间差异显著($P<0.05$)。

图 2 不同地区样品中 SCN⁻浓度

Fig. 2 Concentration of thiocyanate in samples from different regions

4 结论与讨论

SCN⁻是动物体内正常存在的阴离子, 生鲜乳中一般含有一定浓度的内源性 SCN⁻。为了在监测工作中区分内

源性 SCN⁻和外源强化添加的 SCN⁻, 有必要探查乳中自然存在的 SCN⁻的基线值。

本研究中发现, 我国北方 11 省市生鲜牛乳样品中 100%含有硫氰酸盐, 含量范围在 0.21~6.10 mg/kg 之间, 低于一般添加量 10 mg/kg(以 SCN⁻计), 因此可以认为测得的 SCN⁻均为内源性存在。

从实验测得的数据分布看, 乳中 SCN⁻含量数据分布呈平顶右偏态分布状态, 说明乳中硫氰酸盐含量数值分布较为分散, 且低硫氰酸盐含量样品占多数。采用 Bootstrap 方法^[10]得出, 第 99 百分位数为 5.26 mg/kg, 95%置信区间为 4.08~6.10 mg/kg, 基于以上结果初步评估我国北方生鲜牛乳中 SCN⁻本底值为 6.10 mg/kg。刘玉欣等^[11]的研究指出, 河北省牛乳中的硫氰酸盐本底含量建议值为 8.97 mg/kg。卢超等^[12]认为, 湖北省生乳中硫氰酸盐含量在 1.0~6.9 mg/kg。Yong 等^[13]发现中国生乳中硫氰酸盐平均含量为 1.85 mg/kg, 推荐生乳中硫氰酸盐最高本底含量为 9.11 mg/kg。从已有的几篇报导中可以看出, 本研究中硫氰酸盐含量略低。原因之一可能源于不同的样品来源, 其他研究的样品多为市售乳产品, 本研究样品来自养殖场的混合奶罐, 杜绝了运输过程中添加硫氰酸盐的可能, 同时也避免了奶牛个体差异造成的较大的数据差异。另一个原因可能是本研究的样品全部为春季收集, Yong 等^[13]发现, 不同的季节牛乳中硫氰酸盐含量有差异。且样品覆盖的地区范围不同, 也导致硫氰酸盐本底值的差异。

本研究发现生鲜乳中硫氰酸盐含量与产地呈显著相关关系, 来源于不同地区的生鲜乳硫氰酸盐含量存在显著差异。一个可能的原因是由于饲料差异导致的。许多植物, 尤其是十字花科类植物, 含有大量的硫代葡萄糖苷, 硫代葡萄糖苷可被葡萄糖硫苷酶水解产生硫氰酸盐, 以此类植物原料作为动物饲料饲喂奶牛是生鲜乳中硫氰酸盐的来源之一^[2]。盛中华等^[14]的研究指出, 饲喂十字花科类蔬菜可使生鲜牛乳中的硫氰酸钠含量上升, 但不会造成生乳硫氰酸钠含量超过正常水平, 十字花科类植物不是影响生鲜牛乳中硫氰酸钠含量的唯一因素。吴剑平等^[15]指出, 过量饲喂十字花科类植物不会导致牛乳中硫氰酸盐的大量增加, 牛乳中硫氰酸盐含量不大于 8 mg/kg。此外, 影响生鲜乳中硫氰酸盐含量的因素还包括: 产奶动物的种类、品种、季节、哺乳期、喂养方式和个体差异等^[16]。本研究并未对环境、气候和饲养方式等因素对生鲜牛乳中硫氰酸盐水平的影响进行考察, 导致不同地区来源的牛奶硫氰酸盐含量差异的原因有待进一步研究。从本研究测得的数据看, 虽然不同地区来源的生乳中硫氰酸盐含量差异显著, 但并没有造成数值过多的增加, SCN⁻含量范围在 0.21~6.10 mg/kg 之间。

参考文献

- [1] Ponce P. Thiocyanato content in raw milk under the american tropic

- conditions in relation to the activation of the lactoperoxidasesystem [J]. *Rev Salud Anim*, 2012, 34(2): 115–119.
- [2] CAC/GL 13-1991 乳过氧化物酶保鲜原料乳导则[S]. CAC/GL 13-1991 Guidelines for the preservation of raw milk by use of the lactoperoxidase system [S].
- [3] GB 2760-1996 食品添加剂使用卫生标准[S]. GB 2760-1996 Hygienic standards for the use of food additives [S].
- [4] 顾欣, 黄士新, 李丹妮, 等. 乳中硫氰酸盐对人类健康的风险评估[J]. *中国兽药杂志*, 2010, 44(9): 45–49, 52. Gu X, Huang SX, Li DN, *et al.* Human health risk assessment of thiocyanate in milk [J]. *Chin J Vet Drug*, 2010, 44(9): 45–49, 52.
- [5] GB 2760-2007 食品添加剂使用卫生标准[S]. GB 2760-2007 Hygienic standards for the use of food additives [S].
- [6] 潘斌, 刘光磊, 杨光, 等. 生鲜乳中硫氰酸盐的来源及控制措施分析 [C]. 第六届中国奶业大会论文集, 2016. Pan B, Liu GL, Yang G, *et al.* Source and control measures of thiocyanate in raw milk [C]. Proceedings of the 6th China Dairy Congress, 2016.
- [7] 王丹慧, 张风梅, 李梅, 等. 铁盐法定量检测原料乳中硫氰酸盐[J]. *食品科学*, 2010, 31(18): 298–230. Wang DH, Zhang FM, Li M, *et al.* Quantification of sodium sulfocyanate in raw milk by ferric salt method [J]. *Food Sci*, 2010, 31(18): 298–230.
- [8] 侯东军, 韩合敬, 吴艳芳, 等. 酶标法检测牛奶中硫氰酸盐[J]. *中国畜牧杂志*, 2015, 51(4): 67–70. Hou DJ, Han HJ, Wu YF, *et al.* Quantification of thiocyanate in milk with microplate reader [J]. *Chin J Anim Sci*, 2015, 51(4): 67–70.
- [9] 范志影, 朱超. 流动注射光度法测定生鲜乳中的硫氰酸盐[J]. *现代科学仪器*, 2018, (5): 46–49. Fan ZY, Zhu C. Determination of thiocyanate in raw milk by flow injection analysis [J]. *Mod Sci Instrum*, 2018, (5): 46–49.
- [10] Cassell DL. Don't be loopy: re-sampling and simulation the SAS way [J]. *SAS Global Forum*, 2007, (4): 16–19.
- [11] 刘玉欣, 李锦, 卢振敏, 等. 河北省牛乳中硫氰酸盐含量的本底研究 [J]. *应用技术*, 2017, (4): 18–21. Liu YX, Li J, Lu ZM, *et al.* Background study on thiocyanate content in milk of Hebei province [J]. *Appl Technol*, 2017, (4): 18–21.
- [12] 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): 5083–5087. Lu C, Qin D. Analysis on test results of thiocyanate in domestic dairy products in Hunan province [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(12): 5083–5087.
- [13] Yong L, Wang YBN, Yang DJ, *et al.* Investigation of concentration of thiocyanate ion in raw cow's milk from China [J]. *Food Chem*, 2017, (215): 61–66.
- [14] 盛中华, 汤赛冬, 沈辉, 等. 奶牛饲喂十字花科蔬菜对生鲜牛乳中硫氰酸盐浓度的影响[J]. *上海畜牧兽医通讯*, 2013, (4): 54–55. Sheng ZH, Tang SD, Shen H, *et al.* Effect of feeding cruciferous vegetables to dairy cows on thiocyanate concentration in raw milk [J]. *Shanghai J Anim Husb Vet Med*, 2013, (4): 54–55.
- [15] 吴剑平, 张鑫, 顾欣, 等. 上海生鲜牛乳中硫氰酸钠生理浓度调查及主要影响因素研究[J]. *中国乳品工业*, 2014, 42(6): 19–22. Wu JP, Zhang X, Gu X, *et al.* Investigation of sodium thiocyanate physiological concentration of raw milk in Shanghai and studies on the major influencing factor [J]. *China Dairy Ind*, 2014, 42(6): 19–22.
- [16] 杨玉琪, 张杨, 吴悦. 生鲜乳中硫氰酸盐的来源及风险控制分析[J]. *中国乳业*, 2018, (6): 67–70. Yang YQ, Zhang Y, Wu Y. Source and risk control analysis of thiocyanate in raw milk [J]. *China Dairy*, 2018, (6): 67–70.

(责任编辑: 武英华)

作者简介

谷 旭, 副研究员, 主要研究方向为饲料及畜产品安全风险评估。
E-mail: guxu@caas.cn