

湖南省市售国产乳制品中硫氰酸盐检测结果分析

卢超^{1,2}, 秦丹^{1*}

(1. 湖南农业大学食品科学与技术学院, 长沙 410083; 2. 湖南省产商品质量监督检验研究院, 长沙 410007)

摘要: **目的** 掌握湖南省市售国产乳制品中硫氰酸盐含量, 有效指导消费者科学消费。**方法** 利用离子色谱法对湖南省 388 批次市售国产乳制品硫氰酸钠进行检测。**结果** 388 批次乳制品硫氰酸钠检出率为 93.3%, 折算为生乳后的含量均在国家食药监总局风险监测参考值 10 mg/kg 范围内。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 之间的为 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 之间的为 97.35%。**结论** 经过分析原料乳中硫氰酸盐的可能来源, 认为湖南省市售国产乳制品中硫氰酸盐主要来源于原料生鲜乳本底, 非法添加的可能性较小, 有必要立刻全面开展生乳中硫氰酸盐本底值调查, 系统地乳制品硫氰酸盐监测提供有效依据。

关键词: 硫氰酸盐; 乳制品; 本底值

Analysis on test results of thiocyanate in domestic dairy products in Hunan province

LU Chao^{1,2}, QIN Dan^{1*}

(1. College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410083, China;
2. Hunan Province Produce Commodity Quality Supervision Testing & Research Institute, Changsha 410007, China)

ABSTRACT: Objective To determine the content of thiocyanate in domestic dairy products marketed in Hunan and guide consumer consumption. **Methods** The thiocyanate in 388 domestic dairy products marketed in Hunan was determined by ion chromatography. **Result** The detection rate of 388 dairy products was 93.3%, thiocyanate content converted into raw milk was in the range of 10 mg/kg formulated by China Food and Drug Administration. Among them, the detection rate of 307 liquid milk products was 91.5%, content converted into raw milk between 1.0~6.9 mg/kg was 86.98%; the detection rate of 81 milk powder was 100%, content converted into raw milk between 0.1~5.9 mg/kg was 97.35%. **Conclusion** By analyzing the possible sources of thiocyanate in the raw milk, it is believed that thiocyanate in the domestic dairy products in Hunan province mainly come from the raw milk, and the potential of illegal addition is less likely, it is necessary to carry out comprehensive investigation of thiocyanate background in raw milk immediately and provide efficient reference for thiocyanate monitoring of dairy product.

KEY WORDS: thiocyanate; dairy product; the background value

*通讯作者: 秦丹, 博士, 教授, 主要研究方向为农产品加工及贮藏。E-mail: qd730101@yahoo.com

*Corresponding author: QIN Dan, Ph.D, Professor, College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410083, China. E-mail: qd730101@yahoo.com

1 引言

硫氰酸盐是一种用于医药、印染等多种行业的化工原料,都为白色结晶或粉末^[1]。硫氰酸盐主要有硫氰酸钠和硫氰酸钾,硫氰酸钠较为常用。硫氰酸盐可与过氧化氢合用,作为保鲜剂用于生鲜乳品的保鲜,有抑制霉菌作用^[2,3]。其毒性主要由于其在人体内释放的氰根离子引起。氰根离子在体内能很快与细胞色素氧化酶中的三价铁离子结合,抑制该酶活性,使组织不能利用氧^[4]。在上世纪80年代,我国牛奶运输、保鲜技术落后,没有条件全面采用冷却设施。为防止牛奶腐败变质,我国颁布的GB/T 1550-1995《活化乳中乳过氧化物酶体系保存生鲜牛乳实施规范》、GB 2760-1986《食品添加剂使用卫生标准》中规定了硫氰酸钠使用限量,与过氧化氢合用于生鲜乳保鲜。但鉴于硫氰酸钠的毒性作用及其滥用情况,我国于2005年废止了GB/T 15550-1995,2007年公布的GB 2760-2007《食品添加剂使用卫生标准》也取消了硫氰酸钠的保鲜用途,并在2008年12月12日卫生部公布的《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)》中明确规定乳及乳制品中硫氰酸钠属于非法添加物质^[5]。但是,由于硫氰酸根离子是动物体内正常存在的阴离子,是动物体内不可或缺的组成因子,参与生命活动,在动物组织、血液和分泌液内都能检测到,所以原料乳中一般含有一定本底浓度的硫氰酸钠。硫氰酸钠属于国家食品安全风险监测项目,但目前国家没有明确规定的标准限值,尚在数据收集积累阶段。由于乳品中存在本底值,为加大食品中非法添加的打击力度,防范潜在风险,国家食药监总局将液态乳品中硫氰酸钠的风险监测参考值确定为10 mg/kg。根据食品整治办[2009]29号《关于印发全国打击违法添加非食用物质和滥用食品添加剂专项整治抽检工作指导原则和方案的通知》推荐的“离子色谱法测定牛奶中硫氰酸根”方法,我们于2015年对湖南省内市售国产乳制品共388批次样品中硫氰酸根进行检测,检出率为93.3%,其中液体乳的平均含量为3.3 mg/kg,乳粉的平均含量为25 mg/kg。

近年,乳及乳制品已成为我国食品安全的脆弱产品,其安全性值得高度关注^[6]。而目前,我国没有生鲜乳中硫氰酸盐正常生理浓度的限值,以及乳中硫氰酸盐对人类健康的潜在风险评估^[7]。因此,本文

对湖南省市售国产乳制品中硫氰酸盐含量进行检测,为科学评价乳制品安全性、指导消费者理性消费和制定相应的判定标准提供参考。

2 材料与方法

2.1 样品来源

根据生产厂家、生产日期和乳制品种类,采集湖南省市售16个品牌的奶粉、19个品牌的液体乳,共计28个品牌、388个国产乳制品。所采样品在省内销售量大且都有一定的知名度,原包装完好,均在产品有效期内,具有代表性、适时性、典型性。

2.2 仪器与试剂材料

ICS3000型离子色谱仪(美国戴安公司);配备淋洗液发生器和电导检测器;高速台式冷冻离心机(上海力申科学仪器有限公司)。试剂用水均为超纯水;乙腈:色谱纯(国药集团化学试剂有限公司);硫氰酸钠标准品(国家标准物质中心)。

2.3 检验方法

采用食品整治办[2009]29号《关于印发全国打击违法添加非食用物质和滥用食品添加剂专项整治抽检工作指导原则和方案的通知》推荐的“离子色谱法测定牛奶中硫氰酸根”方法。

3 结果与分析

3.1 质量控制

在采集的388份样品中选取5份样品做加标回收,测得回收率为92%~98%。结果见表1。

3.2 不同乳制品中硫氰酸钠含量

388份乳制品中有26份未检出(<1 mg/kg)硫氰酸钠,检出率为93.3%。其中液体乳307份,检出281份,检出率为91.5%,平均值为3.3 mg/kg,含量范围在0.0~10 mg/kg之间;奶粉81份,检出81份,检出率为100.0%,平均值为25 mg/kg,含量范围在2.6~65 mg/kg之间。检测结果见表2。

3.3 乳制品中硫氰酸钠含量折算成生乳中含量

以生乳总乳固体平均质量分数为13.0%计^[8],通常比例是1000 g生乳制成130 g乳粉,将1000 g乳粉折算为生乳的质量约为7690 g,其折算系数为7.69,液体乳以1为折算系数。折算后奶粉硫氰

酸钠含量平均值为 3.2 mg/kg, 低于液体乳中硫氰酸钠平均值 3.3 mg/kg。其中液体乳硫氰酸钠含量在 1.0~6.9 mg/kg 的占到了 86.98%, 奶粉硫氰酸钠含量在 0.1~5.9 mg/kg 的占到了 97.53%。折算后结果见表 3, 4。

由检测结果可见, 液体乳和奶粉中硫氰酸钠检出率较高, 但含量均在国家食药监总局确定的风险监测参考值 10 mg/kg 范围内。

表 1 加标回收率
Table 1 Recovery of standard addition

排序	试样测定值 mg/kg	加标量 mg/kg	加标试样测定值 mg/kg	回收率%
1	未检出(<1)	5.0	4.6	92.0
2	6.4	5.0	11.1	94.0
3	8.6	10.0	18.1	95.0
4	18.0	20.0	36.7	93.5
5	40.0	40.0	79.3	98.2

表 2 乳制品中硫氰酸钠检测结果
Table 2 Test results of sodium thiocyanate in dairy products

样品	检测份数	检出份数	检出率%	含量范围 mg/kg	平均值 mg/kg
液体乳	307	281	91.5%	0.0~10	3.3
奶粉	81	81	100.0%	2.6~65	25

表 3 液体乳中硫氰酸钠折算后的含量
Table 3 Content of sodium thiocyanate in liquid milk after conversion

排序	测定结果区间描述 mg/kg	数量	百分比%	区间分类%
1	10.0	1	0.33	4.56
2	9.0~9.9	2	0.65	
3	8.0~8.9	4	1.30	
4	7.0~7.9	7	2.28	
5	6.0~6.9	22	7.17	
6	5.0~5.9	26	8.47	86.98
7	4.0~4.9	50	16.29	
8	3.0~3.9	40	13.03	
9	2.0~2.9	72	23.45	
10	1.0~1.9	57	18.57	
11	未检出(<1)	26	8.47	8.47
合计		307	100.0	100.0

表 4 奶粉中硫氰酸钠折算后的含量
Table 4 Content of sodium thiocyanate in milk powder after conversion

排序	测定结果区间描述 mg/kg	数量	百分比%	区间分类%
1	8.0~8.9	1	1.23	2.46
2	7.0~7.9	0	0.00	
3	6.0~6.9	1	1.23	
4	5.0~5.9	9	11.11	97.53
5	4.0~4.9	13	16.05	
6	3.0~3.9	23	28.40	
7	2.0~2.9	17	20.99	
8	1.0~1.9	7	8.64	
9	0.1~0.9	10	12.35	100.0
合计		81	100.0	

4 讨论

4.1 原料乳中硫氰酸盐来源

乳中硫氰酸根离子含量受奶牛品种、喂养条件、饲养类型等因素影响有很大不同。其来源主要有：(1) 饲料来源。我国奶牛场一般在蔬菜生产旺季都将十字花科类蔬菜作为青饲料饲喂奶牛^[9]。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，在植物组织遭破坏后，硫代葡萄糖苷可被葡萄糖硫苷酶水解产生硫氰酸盐^[10]。(2) 当前我国存在较多奶牛养殖散户，农户的养殖条件、喂养方式及自身道德素质等使牛奶质量参差不齐。个别奶农为了自身利益向牛奶中违法添加硫氰酸钠，用来激活乳过氧化物酶过氧化氢体系，延迟原料乳中细菌滋生^[11]。(3) 动物自身来源。硫氰酸盐是天然乳过氧化物酶抗菌体系主要成分之一，参与动物的正常生命活动，是动物不可或缺的组成因子。(4) 硫氰酸盐如硫氰酸钠是一种有毒化工原料，广泛用于化工行业，其生产、运输过程中造成的环境污染会导致牛奶中硫氰酸盐含量升高。

4.2 缺乏本底值调查

据国外资料报道，牛乳中硫氰酸盐浓度为6.0~12.0 mg/L，平均值为8.5 mg/L；山羊乳为6.6~8.0 mg/L，平均值为7.0 mg/L^[12]。而硫氰酸钠熔点为287 °C^[13]，在乳制品加工过程中几乎不会损失，如果原料生乳含有生理浓度的硫氰酸盐就会在加工后的乳品中检测出^[14]。而生牛奶保鲜剂硫氰酸盐加入后产生抗菌活性物质——次硫氰酸盐，硫氰酸根要损失一部分^[15]，因此，牛奶中的硫氰酸盐含量不稳定。目前我国还未对各个奶源地牛奶中硫氰酸盐含量进行基础数据研究和本底值监测，无法判断乳制品中硫氰酸盐是否为非法添加或环境污染等原因造成。在乳制品监管尚不完善的前提下，公众对于乳品的安全性存在质疑，不能科学合理指导消费。

4.3 结论与建议

综上所述，湖南省市售国产乳制品中硫氰酸钠大部分都有检出，但含量均在国家食药监总局确定的风险监测参考值10 mg/kg 范围内。而现代乳液生产技术有能力达到生鲜乳的保鲜水平，因此人为添加硫氰酸盐的可能性很小，可能是原料生乳中带入，对人体健康影响不大。

由于乳制品中硫氰酸盐的来源多样，为了彻底杜绝违法添加硫氰酸盐，科学的评价乳制品安全性，提升消费者对国产乳制品的信任度，保护消费者合法权益，促进经济发展，建议立刻全面开展生乳中硫氰酸盐本底值调查，系统地乳制品硫氰酸盐监测提供有效依据。

参考文献

- [1] 张福娟, 孙成行, 王延平, 等. 乳及乳制品中硫氰酸钠检测的研究与进展[J]. 中国食品添加剂, 2013, (5): 173-177.
Zhang FJ, Sun CX, Wang YP, *et al.* Research and development of the detection of sodium isocyanate in milk and dairy products [J]. Chin Food Addit, 2013, (5): 173-177.
- [2] Bjorck L. Antibacterial effect of the lactoperoxidase system on psychrotrophic bacteria in milk [J]. J Dairy Res, 1978, 45(1): 109-118.
- [3] Haccadin MS, Ibrahim S, Robinxon RK. Preservation of raw milk by activation of the natural lactoperoxidase systems [J]. Food Control, 1996, 7(1): 149-152.
- [4] 王丹慧, 高娃, 李梅. 原料乳中硫氰酸钠惨假定性检测方法[J]. 中国乳品工业, 2008, (7): 57-58.
Wang DH, Gao W, Li M. Method for determination of sodium and sodium sulfide in raw milk [J]. China Dairy Ind, 2008, (7): 57-58.
- [5] 刘园, 邹洁. 乳品中硫氰酸盐的来源及其风险分析[J]. 乳业科学与技术, 2013, (4): 6-38.
Liu Y, Zou J. Origins and risk assessment of thiocyanate in dairy products [J]. J Dairy Sci Technol, 2013, (4): 6-38.
- [6] 荫硕焱, 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, 5: 529-531.
Liu SY, He WW, Zhao K, *et al.* Food safety measures of thiocyanate in dairy products [J]. J Hyg Res, 2013, 5: 529-531.
- [7] 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: 704-707.
Wang Z, Pan LB, Qiu HM, *et al.* Analysis and evaluation of the test results of thiocyanate in dairy products in Shenzhen [J]. China Trop Med, 2015, 15: 704-707.
- [8] 王竹天. 食品卫生检验方法(理化部分)注解(下)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 600.
Wang ZT. Food hygiene inspection(the physical and chemical part) [M]. Beijing: China Standard Press, 2008: 600.
- [9] 盛中华, 汤赛东, 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 cow feeding cruciferous vegetables on the thiocyanate concentration in raw

- milk [J]. Shanghai J Anim Husband Vet Med, 2013, 4: 54–55.
- [10] 廖小军, 胡小松, 辛力. 食品和饲料中硫代葡萄糖苷普及其降解产物[J]. 食品科学, 1999, 20(12): 19–22.
- Liao XJ, Hu XS, Xin L. Food and feed in the popularization of the degradation of glucose [J]. Food Sci, 1999, 20(12): 19–22.
- [11] 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: 45–49.
- Gu X, Huang SX, Li DN, *et al.* Human health risk assessment of thiocyanate in milk [J]. China J Vet Med, 2010, 44: 45–49.
- [12] Fonteh F, Grandison A, Lewis M. Variations of Lactoperoxidase Activity and Thiocyanate Content in cows' and Goats' Milk throughout Lactation [J]. J Dairy Res, 2002, 69 (3): 401–406.
- [13] 国家药典委员会, 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- National Pharmacopoeia Commission, Pharmacopoeia of the people's Republic of China:A [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [14] 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.
- Xu DH. Analysis on the detection results of the acid salt in the market of dairy products [J]. Occupat Health Dis, 2012, 27(2): 105–108.
- [15] 李翠枝, 云战友, 杜二娟, 等. 乳中残留 LPS 保鲜剂的检测及对乳制品性能的影响[J]. 中国乳品工业, 2005, 33 (8): 55–57.
- Li CZ, Yun ZY, Du EJ, *et al.* Detection of residual LPS in milk and its effect on the performance of dairy products [J]. China Dairy Ind, 2005, 33 (8): 55–57.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



卢 超, 助理工程师, 主要研究方向为食品加工与安全。
E-mail: 461406046@qq.com

秦 丹, 教授, 主要研究方向为农产品加工及贮藏。
E-mail: qd730101@yahoo.com