

- [21] Oliv D M, Bean P. Principles and applications of methods for DNA-based typing of microbial organisms [J]. J Clin Microbiol, 1999, 37(6):1661-1669.
- [22] 徐丽萍, 张育禾, 张朝阳. 一起副溶血性弧菌食物中毒的检测与溯源[J]. 浙江预防医学, 2011, 23(3):94-96.
- [23] 叶茂华, 柳付明, 陈秀英, 等. 丽水市贝类产品中副溶血性弧菌的血清分型及耐药性研究[J]. 中国病原生物学杂志, 2008, 3(9):657-658.
- [24] 徐奋奋, 徐景野, 宋启发, 等. 宁波市小水产品中副溶血性弧菌的血清型、毒力及耐药性研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2007, 19(4):307-309.
- [25] Thomson F, Lida T, Swings J. Biodiversity of *Vibrio* [J]. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 2004, 68(3):403-431.

## 风险监测

# 2013年河北省159份生乳中硫氰酸盐含量分析

高淑琴<sup>1</sup>, 刘玉欣<sup>1</sup>, 卢振敏<sup>1</sup>, 燕阔<sup>1</sup>, 李锦<sup>1</sup>, 常凤启<sup>1</sup>, 魏青<sup>2</sup>, 崔诗悦<sup>3</sup>

(1. 河北省疾病预防控制中心, 河北 石家庄 050021; 2. 廊坊市疾病预防控制中心, 河北 廊坊 065000;  
3. 河北联合大学, 河北 唐山 063009)

**摘要:**目的 了解河北省生牛乳中硫氰酸盐含量情况。方法 遵循代表性、随机性和适时性的采样原则, 采得全省范围内2013年159份生乳样品, 按照食品中硫氰酸钠测定的标准操作程序, 采用离子色谱法进行硫氰酸盐含量测定。结果 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。结论 159份生乳样品中硫氰酸盐含量均低于GB 2760—1996《食品添加剂使用卫生标准》中规定的硫氰酸钠添加量(≤15 mg/kg), 河北省生乳中硫氰酸盐污染情况相对较轻。

**关键词:** 硫氰酸盐; 生乳; 离子色谱法; 保鲜; 违法添加; 食品安全

中图分类号: R155; O657.7 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2015) 05-0568-04

DOI: 10.13590/j.cjfh.2015.05.019

## Analysis of thiocyanate content of 159 raw milk samples in Hebei Province in 2013

GAO Shu-qin, LIU Yu-xin, LU Zhen-min, YAN Kuo, LI Jin, CHANG Feng-qi, WEI Qing, CUI Shi-yue  
(Hebei Province Center for Disease Prevention and Control, Hebei Shijiazhuang 050021, China)

**Abstract: Objective** To find out the content of thiocyanate in raw milk of Hebei Province. **Methods** Following the principles of representativeness, randomness and timeliness, 159 raw milk samples were collected from Hebei Province in 2013, including 100 samples from dairy farmers, 32 samples from milking workshop, 27 samples from milk tankers in a dairy plant. Thiocyanate were determined by ion chromatography referring to standard determination operating procedures of sodium thiocyanate in foods in *National food contamination and harmful risk handbook*. **Results** The content of 48 samples were below the detection limit, the maximum value was 6.45 mg/kg, P50 was 1.32 mg/kg, and P95 was 2.94 mg/kg.

**Conclusion** Thiocyanate levels of 159 raw milk samples were lower than the values reported in the literature.

**Key words:** Thiocyanate; raw milk; ion chromatography; refreshment; illegal to add; food safety

自从2008年“三鹿三聚氰胺”事件发生后,乳制品的安全就成为了社会高度关注的问题,同时也是食品监督管理部门重点监测的内容之一。硫氰酸盐是牛乳中固有的一种代谢物质,所以牛乳

中会存在一定的本底值。我国曾于1995和1996年公布了使用过氧化氢-硫氰酸钠体系用于原料乳保鲜的相关标准<sup>[1-2]</sup>。但由于其对碘吸收的影响、对婴儿的潜在风险<sup>[3]</sup>以及不法商贩的滥用,我国2007年公布GB 2760—2007《食品添加剂使用卫生标准》<sup>[2]</sup>取消了硫氰酸钠的保鲜用途,中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会于2008年12月12日明确规定乳及乳制品中的硫氰酸钠属于非法添加物质,但未出台相应的检测方法和限值标准。

收稿日期: 2015-03-22

作者简介: 高淑琴 女 主管技师 研究方向为食品理化检验

E-mail: gaoshuqin99@163.com

通讯作者: 刘玉欣 女 主任技师 研究方向为食品理化检验

E-mail: hbcdc1208@163.com

本研究结合全国食品中化学性污染物监测规划,用离子色谱法测定,对2013年河北省159份生乳中硫氰酸盐含量进行了测定,最低含量 $<0.30$  mg/kg,最高为6.45 mg/kg, $P_{50}$ 为1.32 mg/kg。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品

采集生乳样品共159份,采集方式分为3种:①在河北省11个地市内,遵循代表性、随机性和适时性的采样原则<sup>[4]</sup>在各地采集,随机采购散户奶农的生乳样品100份;②选取日产牛乳120 t的某市牛乳场,在牛乳采集车间生产线上采集生乳样品32份,在该牛乳场选取3年龄和4年龄的“娟珊”与“荷斯坦”两种乳牛进行生乳采集,32份生乳样品分3 d采集,采集时间约为每天9点~11点和14点半~16点,期间每隔约30 min采集一次,采集后立即冷冻保存( $-18$  °C);③某市乳品生产厂家集中收奶罐车中采集27份生乳样品。

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

DIONEX ICS-2500型离子色谱仪(美国戴安公司),IonPac® AS16分析柱(4 mm×250 mm)、IonPac® AG16保护柱(4 mm×50 mm)均购自美国Dionex,OnGuard II RP固相萃取小柱(2.5 ml,美国赛默飞公司);使用前需依次通过10 ml甲醇和15 ml纯水,静置活化30 min,超纯水系统,冷冻离心机。

硫氰酸钠(优级纯,天津市光复精细化工研究所),乙腈、甲醇均为色谱纯。

### 1.2 方法

按照食品中硫氰酸钠测定的标准操作程序,采用离子色谱法进行测定。

#### 1.2.1 样品前处理

取5 g液体奶样品(精确到0.01 g)于100 ml容量瓶中,加入5 ml乙腈,混匀,沉淀蛋白,用纯水定容到100.00 ml。取上清液于15 ml离心管中,4 °C 10 000 r/min离心10 min。取离心后上清液经已活化的OnGuard II RP柱过滤(弃去最初的3 ml滤液),过0.22 μm滤膜,滤液经离子色谱仪测定,以硫氰酸盐的色谱峰面积定量,以保留时间定性。

#### 1.2.2 标准溶液配制

准确称取干燥至恒重的固体硫氰酸钠1.396 6 g(精确到0.000 1 g)于1 000 ml容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,此标准储备溶液中硫氰酸盐( $SCN^-$ )的浓度为1 mg/kg,避光储存于4 °C冰箱内。吸取上述标准储备液1.00~100 ml,超纯水定容,得到

$SCN^-$ 浓度为10.0 mg/kg的标准中间液。吸取0.100、0.200、0.500、1.00、2.00 ml标准中间液于10 ml容量瓶中,超纯水定容,得到 $SCN^-$ 浓度为0.100、0.200、0.500、1.00、2.00 mg/kg的标准工作溶液,临用前现配。

#### 1.2.3 离子色谱条件

IonPac® AS16分析柱(4 mm×250 mm),KOH淋洗液梯度洗脱:0~11 min,30 mmol/L;11.1~16 min,70 mmol/L;16.1 min,浓度还原为30 mmol/L;抑制电流175 mA,流速1.00 ml/min,进样量100 μl,柱温25 °C。

### 1.3 统计学分析

利用SPSS 18软件对试验数据进行 $t$ 检验,两组数据间的差异比较用 $t$ 检验, $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

## 2 结果

### 2.1 线性关系与检出限

按照本文1.2.2中提供的方法配制5种浓度的硫氰酸盐标准溶液,用1.2.3中色谱条件进样测定,以标准溶液的浓度(mg/L)为横坐标,以硫氰酸盐的峰面积为纵坐标作标准曲线,呈现良好的线性关系,其线性方程为 $y = 0.159x - 0.0081$ ,相关系数 $r = 0.999 2$ 。以3倍信噪比( $S/N = 3$ )计算检出限,此方法硫氰酸盐的检出限为0.30 mg/kg,定量限为0.99 mg/kg。

### 2.2 方法回收率

随机选取3个牛奶样品进行加标试验。向样品中加入低、中、高3种浓度的硫氰酸盐标准溶液,按1.2.1的方法进行前处理,平行测定6次,计算回收率,加标量及测定结果见表1。由表1可以看出,本方法的回收率为94.5%~104.0%,说明该法的准确度较高。

表1 方法回收率结果( $n = 6$ )

Table 1 Recoveries of the method

本底值 /(mg/kg)	加标量 /(mg/kg)	测定值范围 /(mg/kg)	平均值 /(mg/kg)	回收率 /%	RSD /%
2.38	2.72	4.86~5.08	4.95	94.5	1.7
2.68	13.60	15.70~16.30	16.00	97.9	1.4
2.66	34.00	36.90~38.50	37.90	104.0	1.5

### 2.3 实际样品测定

#### 2.3.1 不同来源生乳样品中硫氰酸盐的含量测定

159份生乳样品中有111份样品检出硫氰酸盐,最高含量为6.45 mg/kg,均值为1.41 mg/kg,见表2。将32份生产线乳分为上午和下午组,硫氰酸盐含量差异没有统计学意义( $P > 0.05$ )。

表2 不同来源生乳硫氰酸盐含量结果

Table 2 Thiocyanate content of raw milk from different sources

来源	样品数 /份	检出数 /份	检出范围 /(mg/kg)	均值 /(mg/kg)	最高含量 /(mg/kg)	P50 /(mg/kg)	P95 /(mg/kg)
散户牛乳	100	78	<0.30~6.45	1.74	6.45	1.77	3.64
生产线乳	32	23	<0.30~2.72	1.12	2.72	1.05	2.27
罐车乳	27	10	<0.30~1.24	0.54	1.24	0.30	1.28
合计	159	111	<0.30~6.45	1.41	6.45	1.32	2.94

### 2.3.2 不同地市生乳样品中硫氰酸盐含量

在河北省11个地市内,随机采购100份散户奶农生乳。基于样品数量和各地市样品差异,各个地市生乳样品中硫氰酸盐含量数据分布呈现不均。见表3。

表3 不同地市生乳样品硫氰酸盐含量结果

Table 3 Thiocyanate content of raw milk from different city

地市	样品数 /份	检出数 /份	检出范围 /(mg/kg)	最大值 /(mg/kg)	均值 /(mg/kg)
保定	10	10	0.99~3.07	3.07	1.70
承德	10	7	<0.30~3.65	3.65	1.66
沧州	10	4	<0.30~2.60	2.60	0.66
邯郸	10	7	<0.30~2.16	2.16	1.40
衡水	5	5	1.21~1.89	1.89	1.49
廊坊	10	5	1.62~3.13	3.13	2.39
秦皇岛	10	8	<0.30~2.06	2.06	1.31
石家庄	10	3	<0.30~1.39	0.74	0.39
唐山	10	10	0.99~2.58	2.58	2.11
邢台	10	10	1.62~3.44	2.94	2.40
张家口	5	4	<0.30~6.45	6.45	4.59

## 3 讨论

生牛乳中硫氰酸盐有两个主要来源。第一是来自奶牛,奶牛为了抵御细菌的侵害,自身能够天然产生硫氰酸盐,硫氰酸盐、过氧化物酶和过氧化氢构成了奶牛天然防御体系。这种生物自身构建的防御体系在少量细菌(如金黄色葡萄球菌等)的存在下能够起到抑制和杀灭细菌作用,以保证生物体的健康。而这些硫氰酸盐正是通过乳汁排泄到体外<sup>[5]</sup>;第二是奶牛的饲料,目前奶牛的饲料主要是十字花科的芸苔属植物、豆科、蔷薇科和稻科的多数植物,这些植物中都含有硫氰酸盐的代谢前体硫代葡萄糖苷和生氰糖苷。当植物受到外力破坏,如被动物咀嚼或受机械加工被切碎时,硫代葡萄糖苷与相应的酶接触,水解生成一系列产物,其中包括硫氰酸根离子等,生糖苷则被植物组织内的酶降解生成氰化氢等物质,氰化氢在大多数哺乳动物体内主要被转化为硫氰酸盐<sup>[6]</sup>。生牛乳中的硫氰酸盐含量还受环境污染、奶牛的健康状况和奶牛养殖者的自身素质影响。

Ponce<sup>[7]</sup>指出个体奶牛采集场所的牛乳中硫氰酸盐浓度为2.3~35 mg/kg,经集中混合后,奶缸中

散装乳的硫氰酸盐含量大约为8 mg/kg。Fonteh<sup>[8]</sup>也进行了类似研究,监测中牛乳中硫氰酸盐浓度为6~12 mg/kg,平均值为8.5 mg/kg;山羊乳中硫氰酸盐浓度为6.6~8 mg/kg,平均值为7 mg/kg。2013年本实验室承担的黑龙江100份生牛乳硫氰酸盐测定含量范围为<0.30~6.08 mg/kg;许东海<sup>[6]</sup>测定3份液体乳的硫氰酸盐含量范围为4.88~5.70 mg/kg;丛鑫等<sup>[9]</sup>测定120份牛乳和17份酸奶中硫氰酸盐的浓度为0.58~2.07 mg/kg;陈惠珠等<sup>[10]</sup>测定鲜牛奶硫氰酸盐的浓度为3.10~4.41 mg/kg,生牛乳是0.28 mg/kg。本文中所得到的生乳中硫氰酸盐含量的最大值远远低于我国1996年公布的《食品添加剂使用卫生标准》中规定的硫氰酸钠添加量15 mg/kg<sup>[2]</sup>,同时也低于国内外文献报道数据的最低值。

鉴于我国目前没有牛乳及牛乳制品中硫氰酸盐限量值的标准,生乳中硫氰酸盐含量的高低,并不能作为评判是否添加的标准。所以亟需相关部门出台硫氰酸盐限量值的标准,加强消费者对乳中硫氰酸盐含量的了解,消除不必要的恐慌,为监管部门提供执法依据,保障食品安全。

## 参考文献

- [1] 国家技术监督局. GB/T 15550—1995 活化乳中乳过氧化物酶体系保存生鲜牛乳实施规范[S]. 北京:中国标准出版社,1995.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GB 2760—2007 食品添加剂使用卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [3] 顾欣,黄土欣,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.
- [4] 杨大进,李宁. 2013年国家食品污染和有害因素监测手册[M]. 北京:中国质检出版社、中国标准出版社,2013.
- [5] 臧丽,李英俊,张乃生,等. 奶牛乳腺的防御机制和乳腺炎病理学[J]. 中国奶牛,2006,10:25-27.
- [6] 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.
- [7] Ponce C. Reports of field studies from Cuba and other South-American and Central-American countries presented at the technical meeting on the benefits and potential risks of the LP system of raw milk preservation [R]. Rome,2005.
- [8] Fonteh F, Grandison A, Lewis M. Variations of lactoperoxidase activity and thiocyanate content in cows and goats milk throughout lactation[J]. Journal of Dairy Research,2002,69(3):401-409.

[9] 丛鑫,苏葳艺,赵晓云,等. 离子色谱法同时测定牛乳及牛乳制品中硫氰酸盐和高氯酸盐[J]. 沈阳药科大学学报, 2013, 30(8):601-604.

[10] 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): 1774-1776.

## 风险监测

# 河北地区谷物及谷物制品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其衍生物污染水平调查与分析

王丽英,任贝贝,杨立新,路杨,常凤启,刘印平  
(河北省疾病预防控制中心,河北 石家庄 050021)

**摘要:**目的 为了解河北地区谷物及其制品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)及其衍生物污染状况,对河北地区31份婴幼儿谷类辅食、112份燕麦及其制品和293份小麦粉中DON及其衍生物污染状况进行研究。方法 采用液相色谱-串联质谱法进行检测。结果 婴幼儿谷类辅食检出率为93.5%(29/31),燕麦及其制品检出率为8.9%(10/112),小麦粉样品检出率为99.7%(292/293)。结论 检测数据表明,含有小麦粉的婴幼儿谷物辅食及燕麦制品污染较为严重,且小麦粉样品中DON的阳性检出率为99.7%,由此可见,小麦粉很容易受DON污染。在此次检测的436份样品中,阳性样品最大值为878.4 μg/kg,所有样品DON含量均低于我国谷物食品中的限量标准,由于我国缺乏婴幼儿辅食中DON的限量规定,其污染状况值得引起关注。

**关键词:**河北;谷物;脱氧雪腐镰刀菌烯醇;食品污染物;食品安全

中图分类号:R155;O657.7 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2015)05-0571-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2015.05.020

## Investigation and analysis of deoxynivalenol and its derivatives pollution levels in cereal and cereal-based product in Hebei

WANG Li-ying, REN Bei-bei, YANG Li-xin, LU Yang, CHANG Feng-qi, LIU Yin-ping  
(Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Hebei Shijiazhuang 050021, China)

**Abstract: Objective** To elucidate the contamination situation of deoxynivalenol (DON) and its derivatives in cereal and cereal-based products collected from Hebei region, 31 infant cereal food supplement, 112 oat and oat-based products and 293 wheat flour were investigated. **Methods** The samples were detected by liquid chromatography tandem mass spectrometry referred to the method of monitoring manual of chemical contaminants and harmful factors in food. **Results** 29 infant cereal food supplement samples were detected DON and the detection rate was 93.5%, 10 oat and oat-based products were detected DON and the detection rate was 8.9%, 292 wheat flour samples were detected DON and the detection rate was 99.7%. The serious contamination samples of DON in infant food supplement and oat-based products were contained wheat flour. **Conclusion** DON contamination in wheat flour was common. The maximum contamination level was 878.4 μg/kg, but all samples were below the national standards. Because there was no limit for DON in infant food supplement, the contamination was worthy of attention.

**Key words:** Hebei; grain; deoxynivalenol; food contaminant; food safety

呕吐毒素又称脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON),属于单端孢霉烯族化合物。DON主要来自镰刀菌

属,尤其是禾谷镰刀菌和黄色镰刀菌。在全世界范围内,DON是最常见的污染粮食、饲料和食品的霉菌毒素之一,严重影响人和牲畜的健康<sup>[1]</sup>。它不仅污染农作物,也可以污染粮食制品,对人和动物可以产生广泛的毒性效应<sup>[2-3]</sup>。近年研究发现,DON对人和动物的免疫功能产生明显的影响<sup>[4-6]</sup>。根据DON的剂量和暴露时间不同可引起

收稿日期:2015-03-31

作者简介:王丽英 女 主管技师 研究方向为分析化学与食品安全  
E-mail:wangliying2011@163.com

通讯作者:刘印平 女 主管技师 研究方向为分析化学与食品安全  
E-mail:153465385@qq.com