乳品中硫氰酸盐的来源及其风险分析

刘 园，邹 洁*
(江苏省产品质量监督检验研究院，江苏 南京 210007)

摘 要：硫氰酸盐曾作为生鲜奶的保鲜剂被广泛使用，但因其毒性，已被我国列为乳及乳制品中的非法添加物质。鉴于硫氰酸盐的毒性作用，我们对市售乳品的硫氰酸盐含量进行风险监测，并对乳品中硫氰酸盐可能对人类健康造成的危害进行风险分析，结果发现852个监测样品中的硫氰酸含量均小于10mg/kg，其中25.9%样品的硫氰酸根含量低于1mg/kg，仅有6.24%的样品含量在5～10mg/kg之间。由此，我们分析了乳品中硫氰酸盐的可能来源，认为852个市售乳制品中的硫氰酸盐主要来源于动物生鲜乳的自身本底，系非法添加的可能性极低。

关键词：乳品；硫氰酸盐；来源；风险分析

Origins and Risk Assessment of Thiocyanate in Dairy Products

LIU Yuan，ZOU Jie*
(Jiangsu Product Quality Testing and Inspection Institute, Nanjing 210007, China)

Abstract：The lactoperoxidase–thiocyanate–hydrogen peroxide system is widely used as a feasible method for temporary preservation of raw milk in China. Nevertheless, due to its toxic and harmful nature, thiocyanate has been listed as an illegal food additive in raw milk and dairy products. In this study, various amounts of thiocyanate less than 10 mg/kg were found in 852 samples of dairy products marketed in China, of which 25.9% were less than 1 mg/kg and only 6.24% were 5–10 mg/kg. Furthermore, our analysis showed that the possible origin of thiocyanate might be raw milk but not illegal addition. Finally a risk assessment was performed on its potential health hazards.

Key words：dairy products；thiocyanate；origins；risk assessment
中图分类号：TS252.7 文献标志码：A 文章编号：1671-5187(2013)04-0036-03

硫氰酸盐是硫氰酸根离子SCN^-所成的盐，常见的包括无色的硫氰酸钾、硫氰酸钠、硫氰酸铵和硫氰酸汞，主要作为化工原料用于农药、医药、印染、电镀等行业。除此之外，硫氰酸盐(一般是硫氰酸钠)还可与过氧化氢合用，作为保鲜剂用于生鲜乳品的保鲜，有抑制霉菌作用[1-2]。所以，欧盟将硫氰酸钾列于其食品安全标准的豁免物质名录之中[3]。我国也曾将硫氰酸钠用于乳品保鲜[4]，但鉴于硫氰酸钠的毒性作用及其滥用的情况，后来取消了硫氰酸钠的保鲜用途[5]，并明确规定乳及乳制品中硫氰酸钠属于食品非法添加物质[6]。

我们对国内市场上可获得的乳制品买样进行检测，发现市售乳品中仍能检出少量的硫氰酸盐。鉴于硫氰酸盐属于有毒有害物质，本文就乳品中硫氰酸盐的来源及其对人体的危害进行全面分析。

1 乳品中硫氰酸钠的使用概况

乳品中添加硫氰酸盐主要是起防腐保鲜作用。1991年，WHO和FAO的食品法典委员会公布了CAC/GL 13-1991 Guidelines for the preservation of raw milk by use of the lactoperoxidase system《乳过氧化物酶体系用于原料乳的保鲜指南》[7]。该指南指出，在添加一定量的硫氰酸钠和过碳酸钠的条件下，天然存在于牛乳中的乳过氧化物酶体系可将硫氰酸根离子氧化为亚硫氰酸(HOSCN)，而亚硫氰酸离子(OSCN)能特异性地与细菌表面游离的巯基基团反应，使细菌必需的代谢酶失活，阻断了细菌的代谢繁殖，从而对生鲜乳起到保鲜作用。该指南对乳过氧化物酶体系的适用范围做出了严格的规定，即在原料乳收集和运输至乳品加工厂期间，仅在缺乏必要的冷却设施时方可使用，且硫氰酸钠的添加量为14mg/L。

收稿日期：2013-05-21
基金项目：江苏省自然基金青年基金项目(BK2012270)
作者简介：刘园(1981—)，女，工程师，研究方向为食品质量安全与监控。Email：ttxyzi@126.com
*通信作者：邹洁(1973—)，女，研究员级高工，研究方向为食品质量安全与监控。Email：zoujie1991@139.com

为防止牛奶腐败变质，我国也曾利用乳过氧化物酶体系保存生鲜牛奶。1995年，我国颁布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》[4]，规定添加的硫氰酸钠不允许超过15mg/kg。1996年公布的GB 2760—1996《食品添加剂使用卫生标准》[8]指出：0.3%过氧化氢2.0ml/L和硫氰酸钠15.0mg/L为生牛乳保鲜的最大使用量。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《食品添加剂卫生标准》[5]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)》[6]中明确规定乳及乳制品中硫氰酸钠属于非法添加物质。

2 现有乳品中硫氰酸盐的检验结果

为了解国内乳品中硫氰酸盐的含量情况，我们对市售乳品进行硫氰酸盐含量检测，共计检测了852个乳制品的硫氰酸根含量，包括3个全脂奶粉和849个液态乳。3个全脂奶粉硫氰酸含量皆小于10mg/kg；849个液态奶硫氰酸根含量从0.72到9.42mg/kg不等，其中25.9%的样品硫氰酸根含量低于1mg/kg，仅有6.24%的样品含量在5～10mg/kg之间。

3 乳品中硫氰酸盐的来源探究

3.1 动物自身来源

硫氰酸根离子是动物体内正常存在的阴离子，参与动物的某些生命活动，是动物体内不可或缺的组成因子，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盐，这也是天然乳过氧化物酶抗菌体系主要成分之一[9-10]。对源于古巴、委内瑞拉和墨西哥的牛奶进行硫氰酸盐含量检测发现，散装原料牛奶中硫氰酸盐的平均浓度为0.10～0.15 mmol/L(约合5.81～8.71mg/L)，但硫氰酸盐浓度在奶牛个体间差异较大，不同奶牛所产原乳中硫氰酸盐浓度为0.05～0.6 mmol/L(约合2.90～34.85mg/L)[11]。原料乳中硫氰酸盐含量受产奶物种(如牛、羊)、品种、哺乳期、季节、喂养方式、个体等因素影响，如突尼斯的绵羊奶、牛奶和山羊奶中的硫氰酸盐平均含量分别为10.03～14.11、8.74～10.24mg/L和3.61～5.54mg/L[12]。同样，来源于肯尼亚不同地区的骆驼原奶中硫氰酸盐含量差异也很大，从9.74～32.9mg/L不等[13]。

3.2 饲料来源

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[14]。油菜、花椰菜、卷心菜和甘蓝菜等均属十字花科，而它们的茎叶经常作为青饲料饲喂奶牛。此外，油菜籽中蛋白质含量高，其榨油后的菜籽饼也被常用作奶牛的蛋白补充饲料。以十字花科的植物原料作为动物饲料饲喂奶牛是原料乳中硫氰酸盐的来源之一[15]。吴建平等[16]通过加量饲喂实验发现，以十字花科类植物作为青饲料饲喂奶牛可使生鲜牛乳中硫氰酸钠含量明显提高，但按正常量饲喂十字花科类植物不会造成生鲜牛乳中硫氰酸钠含量超过20mg/kg的正常水平。

3.3 非法添加

2009年，国家质检总局接到举报，反映存在一些不法分子在乳品中添加非食用物质硫氨酸纳的违法行为，因此印发《关于严厉查处在乳制品生产加工中添加硫氰酸钠违法行为的函》，要求加大对乳制品生产加工环节添加硫氨酸纳等违法行为的执法打假力度。

4 硫氰酸盐的毒性及其对人类健康度的风险评估

硫氰酸盐属于有毒有害物质，会对人体产生毒性危害。硫氰酸钠的毒性主要由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，抑制细胞色素氧化酶的活性，使组织不能利用氧、缺氧，从而导致人恶心、呕吐，重度使人昏迷、器官功能衰竭等。穆进军等[17]对因饮用被硫氰酸盐污染的井水而导致硫氰酸盐亚急性中毒的85位病人进行诊断发现，硫氰酸盐中毒是以神经精神、消化系统和皮肤损害为主的全身性疾病。硫氰酸盐的慢性毒性主要是抑制碘的转运和甲状腺激素合成, 恶化碘缺乏症，引发甲状腺疾病，影响胎儿和婴幼儿大脑和神经系统的正常发育，干扰人体正常的生理代谢[18]。我国已不允许牛奶添加硫氰酸钠，如按前文所述，生鲜乳中硫氰酸盐的本底浓度一般都低于40mg/L，因此乳中硫氰酸盐对人类健康的风险主要是对甲状腺碘吸收和乳腺对碘输送的抑制作用[15]。

5 结 语

对市售的乳制品的硫氰酸钠含量的统计分析中我们发现，硫氰酸盐含量均未超过10mg/kg，与文献[11-12]报道的原料乳硫氰酸盐含量相近，说明乳制品中的硫氰酸盐主要来源于动物生鲜乳的自身本底，系非法添加的可能性极低。

目前，我国还没有系统掌握我国生鲜乳中硫氰酸盐的本底浓度，使得我们根据乳制品中硫氰酸盐含量检测结果评判原料乳中是否掺入硫氰酸钠有很大难度。此外，我国也未有检测生鲜乳中掺入硫氰酸钠的国家标

准, 现有检测方法的灵敏度和快速检测的准确性都有待提高。因此, 非常有必要对我国各大奶源区的生鲜奶乳中硫氰酸钠的本底浓度进行全面调查, 系统掌握鲜牛乳中硫氰酸盐含量的基线水平及其变化趋势，系统地收集鲜牛乳中硫氰酸盐的正常生理含量，以获得科学准确的本底值数据[15-19]，更好地指导食品安全监管工作，为人民群众提供质量安全的乳制品。

参考文献：

[1] BJÖRCK L. Antibacterial effect of the lactoperoxidase system on psychrotrophic bacteria in milk[J]. Journal of Dairy Research, 1978, 45(1): 109-118.

[2] HADDADIN M S, IBRAHIM S A, ROBINSON R K. Preservation of raw milk by activation of the natural lactoperoxidase systems[J]. Food Control, 1996, 7(3): 149-152.

[3] 孙彩霞, 董国堃, 章强华. 欧盟、美国、日本食品中豁免物质的比较研究[J]. 农业质量标准, 2009(1): 49-51.

[4] 中国农业科学院畜牧研究所. 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.

[5] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所. GB 2760—2007 食品添加剂卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[6] 甘肃出入境检验检验局. 卫生部《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(第一至四批)》[EB/OL]. [2013-08-24]. http://www.gsciq.gov.cn/www/ContentsDisp.asp?id=3717.

[7] 国际食品法典委员会. CAC/GL 13-1991 Guidelines for the preservation of raw milk by use of the lactoperoxidase system[S]. 北京: 科学出版社, 2009.

[8] 卫生部食品卫生监督检验所. GB 2760—1996 食品添加剂使用卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.

[9] 李传扬, 张富新, 王攀, 等. 激活乳过氧化物酶体系对牛乳的保鲜[J]. 陕西师范大学学报: 自然科学版, 2008, 36(3): 105-108.

[10] 肖岚, 李诚, 辛松林. 乳中的天然抗菌体系: 乳过氧化物酶体系[J]. 乳业科学与技术, 2006, 28(5): 210-211.

[11] PONCE P. Thiocyanate content in raw milk under the american tropic conditions in relation to the activation of the lactoperoxidase system[J]. Revista de Salud Animal, 2012, 34(2): 115-119.

[12] BOULARES M, MANKAI M, HASSOUNA M. Effect of thiocyanate and hydrogen peroxide on the keeping quality of ovine, bovine and caprine raw milk[J]. International Journal of Dairy Technology, 2011, 64(1): 52-56.

[13] KAMAU P M N, LAMUKA PO, WANGOH J. Effect of lactoperoxidase-thiocyanate-hydrogen peroxide system and storage temperature on keeping quality of raw camel milk[J]. African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development, 2010, 10(10): 4185-4201.

[14] 廖小军, 胡小松, 辛力. 食品和饲料中硫代葡萄糖普及其降解产物[J]. 食品科学, 1999, 20(12): 19-22.

[15] 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.

[16] 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, 46(10): 16-19.

[17] 穆进军, 田仁云, 杨永, 等. 85例亚急性硫氰酸盐中毒临床分析[J]. 中国工业医学杂志, 2001, 14(4): 208-210.

[18] LAURBERG P, ANDERSEN S, KNUDSEN N, et al. Thiocyanate in food and iodine in milk: from domestic animal feeding to improved understanding of cretinism[J]. Thyroid, 2002, 12(10): 897-902.

[19] 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.