

卢春霞,刘长彬,党富民,等.天山北坡原料乳质量安全风险因子调查分析[J].江苏农业科学,2019,47(23):232-235.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.23.055

天山北坡原料乳质量安全风险因子调查分析

卢春霞¹,刘长彬²,党富民³,李红敏³,罗小玲³

[1. 长江师范学院现代农业与生物工程学院,重庆 408100; 2. 新疆农垦科学院省部共建绵羊遗传改良与健康养殖国家重点实验室,新疆石河子 832000; 3. 农业农村部食品质量监督检验测试中心(石河子),新疆石河子 832000]

摘要:为调查天山北坡规模化奶牛场原料乳中风险因子残留状况,采用色谱技术对天山北坡 3 个规模牧场 324 份原料乳中激素、邻苯二甲酸酯类(PAEs)和硫氰酸根(SCN⁻)进行检测和分析。检测结果显示,3 个规模牧场原料乳中均存在激素、PAEs 和 SCN⁻ 污染风险。原料乳中孕酮检出值范围为 0.75 ~ 6.17 ng/mL,平均值为 (2.61 ± 1.02) ng/mL;丙酸睾酮在个别牛场检出,阳性检出率为 16.7%,检出值范围为 0.51 ~ 1.84 ng/mL。所有原料乳中未检出苯甲酸雌二醇。4 种 PAEs [邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二乙酯(DEP)]在原料乳中检出率较高,但残留量未超标。SCN⁻ 阳性检出率为 83.3%,检出值范围为 0.033 ~ 0.98 mg/kg,含量低于国内其他地区。研究结果可为原料乳安全监管及相关标准的修订提供数据参考。

关键词:天山北坡;原料乳;激素;硫氰酸根;邻苯二甲酸酯类

中图分类号: TS252.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)23-0232-03

乳业是农业现代化的重要标志,在推动畜牧业乃至农业发展、优化农业产业结构、增加农民收入、改善城乡居民膳食结构等方面均发挥了重要作用。但是近些年乳制品安全事件频频发生,严重威胁着消费者的安全,给高速发展的中国乳品行业带来了致命冲击。因此,在乳业经济迅速发展的同时,奶源是乳制品加工企业的第一生产车间,直接决定乳制品的质量和安全性。因此,原料乳质量是制约乳品行业健康发展的首要因素。国家为保障原料乳质量安全,制定并发布了 GB 19301—2010《生乳》等一系列国家标准^[1],规定了生乳中安全指标如污染物、真菌、微生物、农兽药残留的限量值及检测标准。但原料乳在生产过程中,可能还存在标准没有涉及的一些质量安全风险因子。如在挤奶和原料乳储存、运输过程中接触到的塑料或橡胶制品,可能会存在邻苯二甲酸酯类(PAEs)污染^[2];与产地环境(饲草料或水源等)有关的硫氰酸根(SCN⁻)污染^[3-5];在奶牛养殖过程中,常作为治疗繁殖疾病及诱导发情使用的激素类药物^[6-7]。以上危害因子对原料乳的安全生产带来一定的风险。

新疆是我国畜牧业生产基地和五大牧区之一,其中以乌鲁木齐、昌吉、石河子为中心的“天山北坡经济带”是新疆奶牛养殖及乳业发展的主要区域之一^[8]。因此,本研究在前期原料乳质量安全调查的基础上^[9],对新疆天山北坡大中型规模化奶牛场原料乳中激素、PAEs 和硫氰酸根 3 类风险因子进行调查和分析,旨在初步统计天山北坡规模化牧场原料乳中风险因子的残留水平,为本地区原料乳的安全生产、风险评价

和相关标准的修订提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

参考行业标准 NY/T 5344.6—2006《无公害食品抽样规范 第 6 部分:畜牧产品》^[10],分别对新疆石河子、昌吉、呼图壁 3 个规模化奶牛场的奶罐原料乳和从奶牛乳房挤出的生鲜乳进行样品采集,每月采集 2 次,共采集 12 批次,得到奶罐原料乳 144 份、从奶牛乳房挤出的生鲜乳 180 份,样品采用便携式冰箱于 12 h 内带回实验室。

1.2 试剂与材料

邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二正己酯(DNHP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)、苯甲酸雌二醇、孕酮、丙酸睾酮、硫氰酸钾等标准品购自中国国家标准物质中心;乙腈、正己烷、甲醇、乙酸、乙酸乙酯、吡啶、异辛烷(色谱级,德国 Merck 公司);甲苯(色谱级,德国 CNW 公司);其余试剂为分析纯,所有试验用水均为超纯水(电阻率为 18.25 MΩ·cm)。

1.3 仪器设备

Agilent 1200 型高效液相色谱仪,6460 Triple Quad LC/MS 电喷雾串联四极杆质谱仪(美国 Agilent 公司);Agilent 7890-7000B 气相色谱-串联质谱联用仪(美国 Agilent 公司);ICS-5000 离子色谱仪(美国 DIONEX 公司);3-30K 高速台式冷冻离心机(德国 Sigma 公司);R-210 旋转蒸发仪(瑞士

收稿日期:2019-05-25

基金项目:国家科技支撑计划(编号:2012BAD43B03)。

作者简介:卢春霞(1978—),女,河南虞城人,博士,副研究员,主要从事食品质量安全研究。E-mail:shzlcx2002@163.com。

通信作者:罗小玲,硕士,研究员,主要从事食品质量安全研究。E-mail:LXL62-622@126.com。

步琦公司);优普超纯水制造系统(成都超纯科技公司);MS3 basic 涡旋混合器(德国 IKA 公司)。

1.4 试验方法

1.4.1 邻苯二甲酸酯类的检测 16 种邻苯二甲酸酯类(PAEs)的检测依据 GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[11]。

1.4.2 硫氰酸根的检测 参考卫生部食品整治办[2009]29 号文件,采用离子色谱仪对硫氰酸根进行检测。

1.4.3 激素检测 孕酮、丙酸睾酮和苯甲酸雌二醇的检测参考农业部 1031 号公告-1-2008^[12]和 GB/T 21981—2008《动物源食品中激素多残留检测方法 液相色谱-质谱/质谱

法》^[13]。

2 结果与分析

2.1 激素风险因子检测结果

分别对 3 个规模化牛场的 144 份原料乳样品进行激素检测。从图 1 可以看出,石河子、呼图壁、昌吉 3 个规模化牛场均检出孕酮,检出值范围为 0.75 ~ 6.17 ng/mL,平均值分别为 3.86、2.30、1.68 ng/mL。丙酸睾酮在石河子规模化牛场检出,检出率为 16.7% (24/144),检出值范围为 0.51 ~ 1.84 ng/mL。所有样品中苯甲酸雌二醇均未检出。

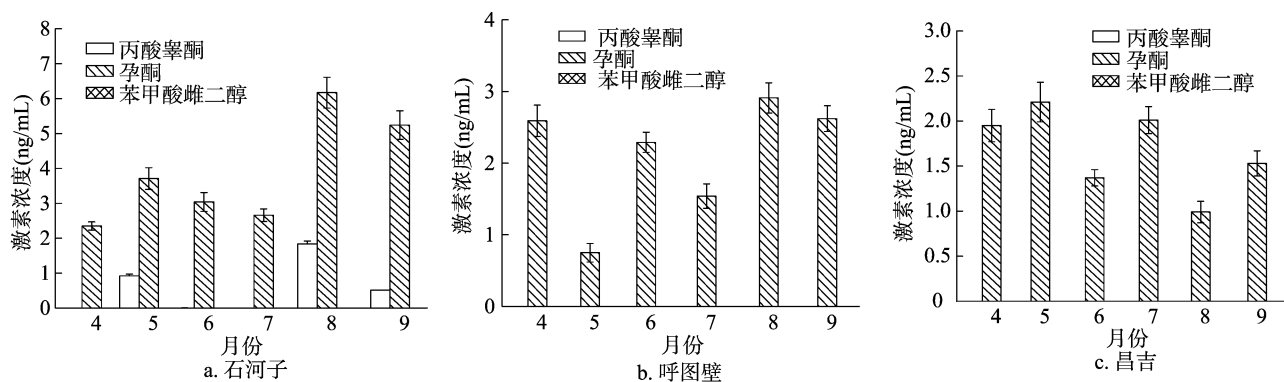


图1 不同规模化牛场激素风险因子检测情况

牛奶中的激素包括内源性和外源性 2 种,内源性激素主要是奶牛本身产生的,如奶牛妊娠期间产生的孕酮、雌激素等^[14];外源性激素是奶牛养殖过程中用于诱导奶牛发情或治疗繁殖疾病的激素(如氯前列烯醇、雌二醇、睾酮、孕酮等)。在正常情况下,牛乳中天然雌激素含量较低^[14],不会影响人体的生理机能,但长期食用含有激素的牛奶会对人体健康尤其是婴幼儿产生不利影响^[15]。中华人民共和国农业部公告第 235 号规定,丙酸睾酮和苯甲酸雌二醇允许使用,但不得在动物性食品中检出;孕酮没有限制使用,也未制定残留限量值^[16]。相关资料显示,我国市售液态奶中雌二醇含量为 117 ~ 199.3 ng/L,孕酮含量为 0.49 ~ 2.81 $\mu\text{g/L}$ ^[17]。本调查结果显示,个别牛场检出丙酸睾酮,推测是奶牛用药后残留所致。3 个牛场均检出孕酮,含量与报道的范围^[17-18]基本一致,分析其残留原因,可能与妊娠奶牛分泌的内源性孕激素有关^[19-20]。不同月份采集的原料乳中孕酮含量没有明显变化规律,可能与奶牛是常年发情动物,牧场全年均有妊娠牛有关。

2.2 塑化剂风险因子检测结果

对 3 个规模化牛场不同来源的原料乳(奶罐中采集的样品和从乳房挤出的样品)中 16 种 PAEs 进行检测。图 2 结果显示,从奶牛乳房直接挤出的奶乳中均未检出 PAEs 残留(因未检出,数据未列出),但从奶罐采集的原料乳样品中有 4 种 PAEs(DMP、DIBP、DBP 和 DEP)被检出,检出值范围分别如下: DMP (0.027 ~ 0.076 mg/kg)、DIBP (0.022 ~ 0.058 mg/kg)、DBP (0.019 ~ 0.062 mg/kg) 和 DEP (0.011 ~ 0.051 mg/kg)。根据原卫生部办公厅通报的食品及食品添加剂中邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的规定,DEHP、DINP、DBP 的残留限量分别为 1.5、9.0、0.3 mg/kg,虽然 3 个规模化

牧场原料乳中 PAEs 残留未超标,但存在一定 PAEs 污染风险。分析 PAEs 残留来源,可能是在挤奶和储存过程中原料乳接触到橡胶管道,橡胶制品中 PAEs 迁移至牛奶中所致。因此,原料乳中 PAEs 污染应引起一定重视。

2.3 硫氰酸根风险因子检测结果

天山北坡 3 个规模化牛场 144 份原料乳中 SCN^- 检测结果显示(图 3),3 个牧场的原料乳中均检出含硫氰酸根离子,阳性检出率为 83.3%,检出值范围为 0.033 ~ 0.980 mg/kg,石河子、呼图壁、昌吉 3 个牧场 SCN^- 平均值分别为 0.62、0.56、0.41 mg/kg,不同牧场 SCN^- 含量有一定差异。与文献报道^[21-23]的相比,本地区原料乳中 SCN^- 背景值低于黑龙江、浙江、辽宁、宁夏、内蒙古等地区。另外,从采样日期分析,原料乳中 SCN^- 含量与月份没有明显相关性。 SCN^- 的来源受多方面因素影响,人为掺假、水源、土壤及饲草料污染等都可造成原料乳中 SCN^- 的存在。从本地区检出值及数据分布情况,可以排除人为添加的可能性,可能与产地环境有关,未来的研究应考察 SCN^- 在土壤、水源、饲草料中的分布及含量情况。

3 结论

通过对天山北坡规模化奶牛场原料乳中 3 种风险因子的调查发现,原料乳中均检出孕酮、PAEs 和硫氰酸根 3 种风险因子。孕酮检出值范围是 0.75 ~ 6.17 ng/mL,平均值为 (2.61 ± 1.02) ng/mL;丙酸睾酮在石河子规模化牛场检出,阳性检出率为 16.7%,检出值范围为 0.51 ~ 1.84 ng/mL;苯甲酸雌二醇未检出。4 种 PAEs(DMP、DIBP、DBP 和 DEP)在原料乳中检出率较高,但残留量未超标。 SCN^- 在原料乳中检出率为 83.3%,检出值范围为 0.033 ~ 0.98 mg/kg,含量低于

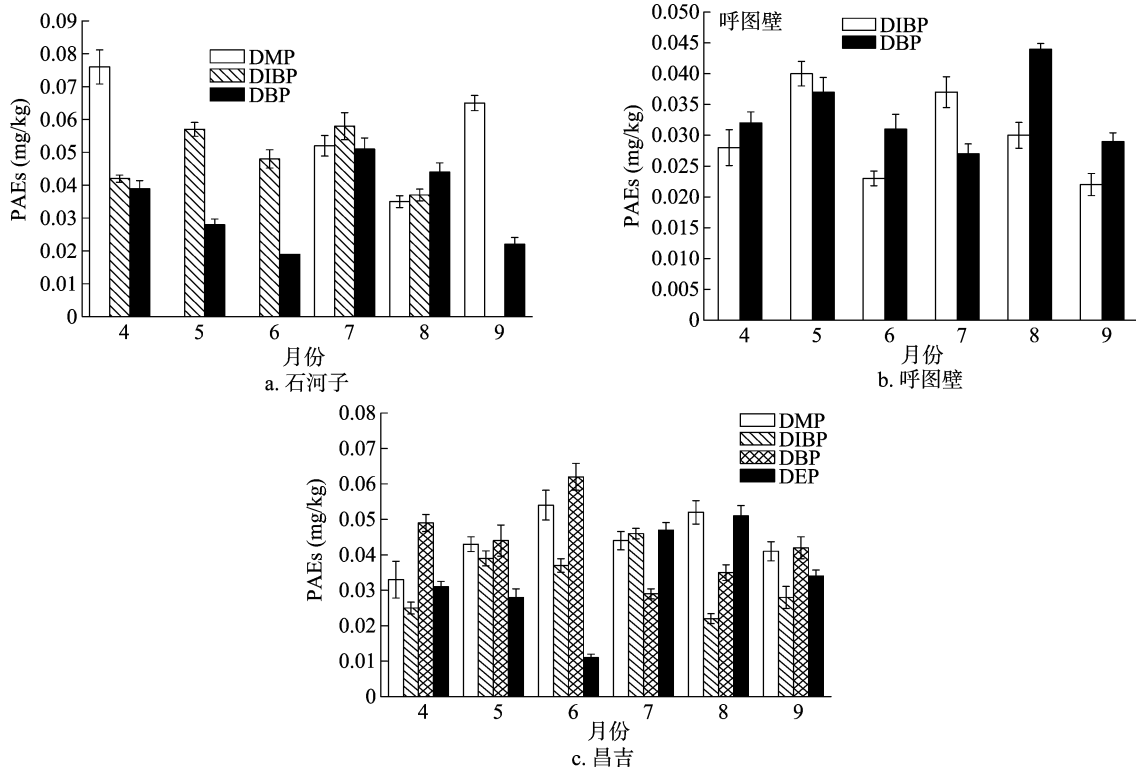


图2 奶罐中原料乳 PAEs 检测结果

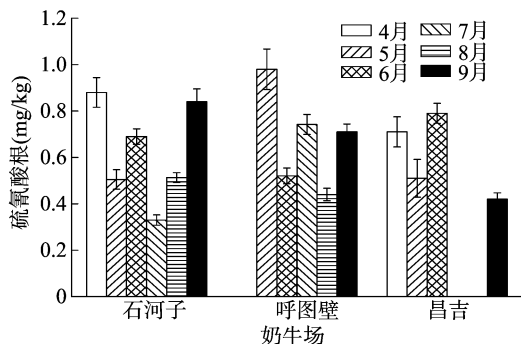


图3 规模化奶牛场原料乳磺氨酸根检测结果

国内其他地区。由此可见,天山北坡原料乳中存在激素、PAEs 及磺氨酸根污染风险,规模化奶牛场应加强对挤奶设备、饲草料、水源和激素类药物等投入品的规范使用,同时加强对原料乳中激素类药物、PAEs 和磺氨酸根的安全监管。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准 生乳:GB 19301—2010[S].
- [2] 党富民,孙凤霞,卢春霞,等. 奶牛场牛奶中邻苯二甲酸酯残留的来源分析[J]. 食品工业,2016,37(6):206—208.
- [3] 骆洪,李秀萍,张福金,等. 生鲜乳中磺氨酸根的背景调查分析[J]. 内蒙古农业科技,2013(5):46—47.
- [4] 刘维华,付少刚,杨树鑫,等. 宁夏地区生鲜乳中磺氨酸根残留水平的调查研究[J]. 中国奶牛,2013(8):53—57.
- [5] 刘全宇. 不同地区生鲜乳中磺氨酸根的监测[J]. 黑龙江畜牧兽医(科技版),2015(11):282—283.
- [6] 李佳荣,黄汉标,赵国山. 利用激素提高隐性发情奶牛受胎率试验研究[J]. 现代农业科技,2012,17(14):250—251.

- [7] Cerri R L, Santos J E, Juchem S O, et al. Timed artificial insemination with estradiol cypionate or insemination at estrus in high-producing dairy cows[J]. Journal of Dairy Science, 2004, 87(11):3704—3715.
- [8] 杨建文. 石河子垦区乳业发展问题研究[D]. 石河子:石河子大学,2016.
- [9] 康立超,卢春霞,罗小玲. 天山北坡某集约化牛场生鲜乳质量安全分析[J]. 中国奶牛,2014(19):56—58.
- [10] 中华人民共和国农业部. 无公害食品 产品抽样规范 第6部分:畜禽产品:NY/T 5344.6—2006[S].
- [11] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 食品中邻苯二甲酸酯的测定:GB/T 21911—2008[S].
- [12] 中华人民共和国农业部. 动物源性食品中11种激素残留检测液相色谱—串联质谱法:农业部1031号公告-1-2008[S].
- [13] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 动物源食品中激素多残留检测方法 液相色谱—质谱/质谱法:GB/T 21981—2008[S].
- [14] 曹劲松,李意. 初乳、常乳及其制品中的雌性激素[J]. 中国乳品工业,2005,3(9):4—8.
- [15] Hügel S, Hom M, Renkes H, et al. Preservation of cardiac function and energy reserve by the angiotensin-converting enzyme inhibitor quinapril during postmyocardial infarction remodeling in the rat[J]. Journal of Cardiovascular Magnetic Resonance, 2001(3):215—225.
- [16] 中华人民共和国农业部,中华人民共和国农业部第235号公告:动物性食品中兽药最高残留限量[EB/OL]. (2008-03-04) [2019-01-01]. http://jiuban.moa.gov.cn/zwlmm/nybz/200803/t20080304_1028649.htm.
- [17] 蒋春燕,张晓菊,应月青. 乳及乳制品中性激素残留的安全现状及检测方法[J]. 中国乳业,2011(113):59—61.
- [18] 张震,张俊,王现军,等. 河南省牧场生鲜乳中孕酮本底含

刘秋华, 谢梅凤, 王廷芹. 金鱼草花色素的提取工艺及其稳定性研究[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(23): 235–239.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.23.056

金鱼草花色素的提取工艺及其稳定性研究

刘秋华¹, 谢梅凤², 王廷芹²

(1. 广东新安职业技术学院生物技术系, 广东深圳 518052; 2. 广东海洋大学农学院, 广东湛江 524088)

摘要:以粉红色金鱼草花瓣为原料, 采用溶剂萃取法提取金鱼草花色素。用 1 g : 50 mL 的料液比, 选取提取剂、提取时间、提取温度、pH 值等为萃取因素进行单因素试验, 用 4 因素 3 水平正交表 [$L_9(3^4)$] 进行正交试验优化试验, 确定最佳的萃取条件。采用最佳的萃取条件提取金鱼草花色素, 分析金鱼草花色素的稳定性。结果表明, 金鱼草花色素的最佳萃取条件: 以 20% 乙醇为萃取剂, 提取温度为 40 ℃, 提取时间为 30 min, pH 值为 7。金鱼草花色素具有一定的耐光性; 不耐强酸, 可在中性或碱性环境中保存; 容易被氧化, 耐还原性差; K^+ 增色效果明显, 但 K^+ 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 会改变色素的颜色; 食品添加剂对金鱼草花色素没有明显的影响。

关键词: 金鱼草; 花色素; 提取工艺; 稳定性; 正交试验

中图分类号: R284.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)23-0235-05

金鱼草 (*Antirrhinum majus* L.), 别称龙头花、狮子草、龙口花、洋彩雀等, 玄参科金鱼草属, 多年生草本植物。全草均可入药, 具有清凉虚热、解除毒素、活血通脉、消除肿痛等功能^[1-2]。由于其花期长, 花色丰富艳丽, 是园林绿化和切花常用的草本花卉, 也是研究分子生物学和遗传学, 特别是花器官形成、转座子等方面的重要模式植物。金鱼草花色素作为一种天然色素, 在食品、日化用品、保健品和纺织品等应用领域极具开发前景。

目前, 国内外对金鱼草的研究主要集中在基因克隆及表达分析^[3-8]、组织培养^[9-13]、花香^[14-15]、生长调控^[16-18]、切花生产^[19-22]等方面, 对金鱼草花色素的研究尚少。本研究对金鱼草花色素的提取工艺进行研究, 并对其稳定性进行分析, 以期建立高效的金鱼草花色素提取工艺, 为金鱼草花色素的开发提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

2017 年 9 月采购云南斗南花卉市场的粉红色金鱼草切花, 于广东海洋大学兴农楼 318 室进行干燥处理。

收稿日期: 2019-09-27

基金项目: 广东新安职业技术学院药品生物技术特色专业建设项目 (编号: 2017YJZJ003)。

作者简介: 刘秋华 (1978—), 女, 山东兖州人, 博士, 讲师, 主要从事食品、药品生物技术领域的研究。E-mail: lqhj@163.com。

通信作者: 王廷芹, 博士, 副教授, 主要从事园艺栽培生理研究。E-mail: wtqin@163.com。

量的研究分析[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(15): 135–138.

[19] Ganmaa D, Wang P Y, Qin L Q, et al. Is milk responsible for male reproductive disorders [J]. Medical Hypotheses, 2001, 57(4): 510–514.

[20] 刘志楠, 赵雅丽, 刘晓川, 等. 牛奶中孕酮本底含量的研究[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(21): 1–3.

所用试剂有无水乙醇、浓盐酸、氢氧化钠、氯化钠、氯化钾、六水氯化镁、九水硝酸铝、一水硫酸锰、七水硫酸锌、二水氯化钙、五水硫酸铜、六水氯化铁、亚硫酸氢钠、过氧化氢、蔗糖、可溶性淀粉等, 均为分析纯, 购自天津市致远化学试剂有限公司; 食盐, 购自广东省盐业集团有限公司。

1.2 仪器与设备

数显鼓风干燥箱, 上海博迅实业有限公司产品; 咖啡研磨机, 浙江永康铂欧五金制品有限公司产品; AY120 电子天平, 日本岛津公司产品; 7200 可见分光光度计, 上海美谱达仪器有限公司产品; 电热恒温水浴锅, 上海一恒科技有限公司产品; 离心机, 湖南赛特湘仪离心机仪器有限公司产品。

1.3 试验方法

1.3.1 原材料处理 将新鲜的金鱼草花瓣, 去除花柄、花蕊, 洗干净花瓣上的花粉、灰尘等杂质, 放入烘箱烘干直至恒质量。再用咖啡研磨机将干燥好的花瓣研磨成粉末^[23], 过 60 目筛, 备用。

1.3.2 金鱼草花色素的光谱特征 称取 0.20 g 花瓣粉末于试管中, 用蒸馏水定容至 10 mL, 振荡, 室温下浸泡提取 30 min, 过滤得滤液, 即金鱼草花色素提取液。以蒸馏水为参比液, 室温下用分光光度计在 320~400 nm 波长内测定其吸光度, 确定最大吸收波长。

1.3.3 金鱼草花色素提取的单因素试验

1.3.3.1 提取剂的选择 称取 0.20 g 花瓣粉末于试管中, 分别以蒸馏水、10% 乙醇、20% 乙醇、10% 丙酮、1% HCl、1% 柠檬酸作为提取剂^[24], 定容至 10 mL, 振荡, 室温下浸泡提取 30 min, 过滤得滤液, 用提取剂作为参比液, 并用 7200 可见分

[21] 刘全宇. 不同地区生鲜乳中硫氰酸根的监测[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2015(11): 282–283.

[22] 刘维华, 付少刚, 杨树鑫, 等. 宁夏地区生鲜乳中硫氰酸根残留水平的调查研究[J]. 中国奶牛, 2013(8): 53–55.

[23] 骆洪, 李秀萍, 张福金, 等. 生鲜乳中硫氰酸根的背景调查分析[J]. 内蒙古农业科技 2013(5): 46–47.