

碱液提取离子色谱法测定 水产品中多聚磷酸盐的研究

凌约涛, 郭 坚, 王 帆

(湖北出入境检验检疫局技术中心, 湖北武汉 430050)

摘要:建立了碱液提取水产品中多聚磷酸盐并同时测定焦磷酸盐、三聚磷酸盐和六偏磷酸盐的离子色谱法。以 3mol/L NaOH 溶液为提取液, 回收率达 90% 以上, 有效阻断了多聚磷酸盐的水解。在 AS11-HC 阴离子色谱柱上, 焦磷酸盐、三聚磷酸盐和六偏磷酸盐分离度良好, 在质量浓度为 1.0~100.0mg/mL 的范围内, 其浓度与峰面积成良好的线性关系。在优化的色谱条件下, 三种多聚磷酸盐的测定下限分别为: 焦磷酸 3.0mg/kg, 三聚磷酸盐为 3.0mg/kg, 六偏磷酸盐为 10.0mg/kg。以鲢鱼为空白样, 添加三个浓度(1.0、10.0、50.0mg/mL)进行精密度和回收率实验, RSD 在 4.0% 以下, 回收率在 95%~100%。

关键词:碱液提取, 离子色谱法, 水产品, 多聚磷酸盐

Determination of polyphosphates in aquatic products by alkali liquor extraction-ion chromatography

LING Yue-tao, GUO Jian, WANG Fan

(Technology Center of Hubei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of PRC, Wuhan 430050, China)

Abstract: Established a method for extracting polyphosphates from aquatic products and simultaneously determined pyrophosphate, tripolyphosphate, hexametaphosphate by ion chromatography. Using 3mol/L NaOH as extraction solution could inhibit hydrolysis of polyphosphates effectively, recovery rate was more than 90%. In AS11-HC anionic chromatography column, the separation degree of pyrophosphate, tripolyphosphate, hexametaphosphate were fine. The concentration and peak area exhibited linearity in the range from 1.0~100.0mg/mL. In the condition of optimization of chromatographic, the low determination limits of pyrophosphate, tirpolyphosphate and hexametaphosphate were 3.0mg/kg, 3.0mg/kg and 10.0mg/kg respectively. Using silver carp as blank sample, added three concentrations(1.0, 10.0, 50.0mg/mL) for accuracy and recovery rates tests, the RSD was below 4.0% and the recovery rates were in the range of 95%~100%.

Key words: alkali liquor extraction; ion chromatography; aquatic products; polyphosphates

中图分类号: TS254.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)19-0301-03

多聚磷酸盐是一类重要的品质改良剂, 因其优良的保水性, 广泛应用于水产品的保存和运输过程中。通常多种磷酸盐的混合使用可增加效果, 添加量越大, 成品率越高, 但用量过大时, 成品率上升趋势缓慢, 同时过量的磷酸盐会劣化产品的风味和颜色, 且人体如过多地摄入磷酸盐会降低钙吸收, 导致机体钙磷失衡, 引起疾病^[1], 不利于人体健康。我国《食品添加剂使用卫生手册》中明文规定可用于肉制品的磷酸盐有三种: 焦磷酸钠、三聚磷酸钠和六偏磷酸钠。有文献报道用离子交换高效液相色谱法测定^[2]以及离子色谱法直接测定焦磷酸盐、三聚磷酸盐和六偏磷酸盐^[3-4]三种多聚磷酸盐, 尚无六偏磷酸盐

的定量测定。在水产品中含有活性物质能迅速分解多聚磷酸盐^[4], 陈笑梅^[4]等研究发现, 采用试剂使蛋白质变性, 加热使活性物质失活等方式, 均无法达到理想效果, 最后采用沸水方法阻断多聚磷酸盐的分解, 但本文经实验发现, 该方法对有些虾类样品, 特别是已解冻、基体破坏的虾类样品, 效果不是很理想, 加标回收率只有 40%~60%, 甚至更低, 在实际应用中存在一定的局限性。本文对阻断水产品中的焦磷酸盐、三聚磷酸盐、六偏磷酸盐的分解方法和提取条件进行了研究, 建立了一种同时测定水产品中焦磷酸盐、三聚磷酸盐、六偏磷酸盐三种多聚磷酸盐的存在及其含量的方法, 本方法不受样品解冻, 基体破坏的条件限制, 能成功阻断样品中多聚磷酸盐的分解。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与amp;仪器

氢氧化钠 优级纯, 天津市光复精细化工研究

收稿日期: 2012-03-30

作者简介: 凌约涛(1983-), 男, 本科, 工程师, 研究方向: 进出口商品检验。

基金项目: 湖北出入境检验检疫局科研项目(HUBE-2011-13)。

所;三氯甲烷、焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠分析纯,天津市博迪化工有限公司。

ICS-2000 离子色谱仪 美国戴安公司;高速离心机 上海安亭科学仪器厂;208H 型超声仪 美国 NEYTECH。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理 准确称取 1.0g (精确至 0.001g) 水产品样品于 50mL 离心管中,依次加入 0.5mL 3mol/L 氢氧化钠溶液和 20mL 水,超声提取 30min,过滤。取滤液 10mL 于 50mL 离心管中,加入 10mL 三氯甲烷,于振荡器上 10min。静置,待分层后,取上层液适量,于 10000r/min 离心 5min。取上层液体,过 0.45 μ m 滤膜,待测。随同制备空白试液。

1.2.2 离子色谱条件 色谱柱:高容量 IonPac[®] AS11-HC 型阴离子分离柱(4mm \times 250mm)和 IonPac[®] AG11-HC 型保护柱(4mm \times 50mm);淋洗液:氢氧型淋洗液,淋洗条件见表 1;柱温箱温度:30 $^{\circ}$ C;流速:1.2mL/min;抑制电流:238mA;进样量:25 μ L。

表 1 淋洗液条件

Table 1 The condition of eluting solution

时间(min)	OH ⁻ (mmol/L)	梯度曲线(curve)
0.0	30	5
4.0	30	5
10.0	80	5
18.0	30	5
21.0	30	5

2 结果与分析

2.1 多聚磷酸盐的稳定性研究

焦磷酸盐、三聚磷酸盐、六偏磷酸盐在一定条件下可发生水解反应,为考察其稳定性,为后续样品前处理条件提供依据,本文配制 50mg/mL 多聚磷酸盐混合溶液,分别进行室温、沸水、氢氧化钠溶液三种环境中多聚磷酸盐稳定性实验。结果发现,三种情况下,多聚磷酸盐的含量偏差绝对值均在 5% 以下,在偏差允许范围内,故在这三种情况下三聚磷酸盐稳定。

表 2 三种多聚磷酸盐的放置条件与稳定性

Table 2 Place conditions and stability of the three polyphosphates

放置条件	含量偏差绝对值 (%)
室温下放置 24h	3.2
沸水中煮 15min	2.3
75mmol/L 氢氧化钠溶液条件下 室温放置 24h	1.5

2.2 阻断多聚磷酸盐降解方式

由于多聚磷酸盐在酸性条件下容易发生水解,实验考察了在碱性条件下,多聚磷酸盐跟氢氧化钠浓度之间的关系。称取 1.0g 虾样,依次加入 0、0.1、0.5、1.0、2.0mL 浓度为 3mol/L NaOH 溶液,并加入 400mg/kg 的多聚磷酸盐标样,按 1.2 中样品处理方法进行处理,进行回收实验,计算提取效率,实验结果见图 1。

从图 1 可以看出,当加入 0.25mL NaOH 溶液时,

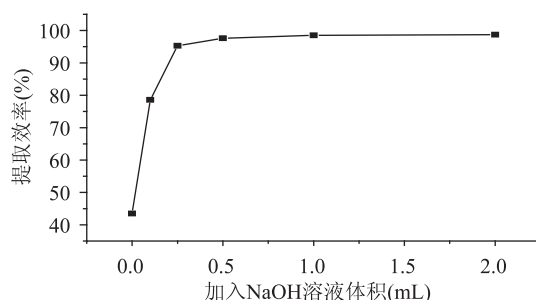


图 1 加入 NaOH 溶液体积与提取效率的关系

Fig.1 Relationship between volume

of added NaOH solution and extraction efficiency

提取效率即达到 90% 以上,加入 0.5mL NaOH 溶液时,提取效率已到达平稳,说明在碱性条件下可较好的阻断多聚磷酸盐的水解,故选择碱性溶液进行提取。考虑到肉类样品在放置过程中,会产生一些酸性物质,为保证较高的提取效率,选择加入 0.5mL 浓度为 3mol/L 的 NaOH 溶液。

2.3 线性方程

三种多聚磷酸盐在 1.0~100.0mg/mL 质量浓度范围内,其浓度与峰面积具有良好的线性关系,标准曲线及线性关系见图 2。

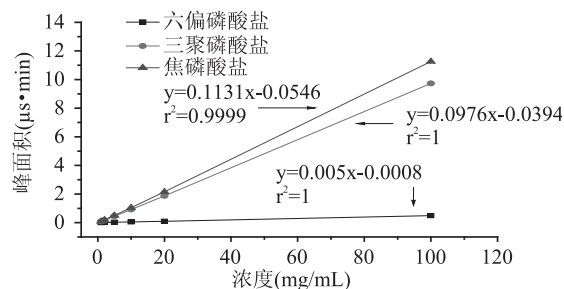


图 2 三种多聚磷酸盐的浓度与峰面积的标准曲线及线性关系

Fig.2 The standard curve and the linear relationship of the concentration and peak area of the three kinds of polyphosphates

由图 3 可以看出,单个磷酸根离子(PO_4^{3-})的保留时间为 6.907min,焦磷酸根离子(PPI)的保留时间为 10.077min,三聚磷酸根离子(TPP)的保留时间为 11.130min,六偏磷酸根(HMP)的保留时间为 11.657min 或 12.047min,可能含有环状磷酸盐^[5],本文以图 3 中 HMP-1 为六偏磷酸盐的特征峰计算。

2.4 测定低限

在设定的仪器条件下,以能准确定量的最低浓度为测定低限。本实验按照浓度从高到低的顺序,依次添加已知浓度的多聚磷酸盐溶液,能准确测定的最低浓度为测定低限。本方法测定的多聚磷酸盐的测定低限为:焦磷酸盐为 3.0mg/kg,三聚磷酸盐为 3.0mg/kg,六偏磷酸盐为 10.0mg/kg。

2.5 精密度和回收率

选取空白鲢鱼,添加三个浓度(1.0、10.0、50.0mg/mL)的多聚磷酸盐进行精密度和回收率实验,实验结果见图 4,表 3,色谱图见图 5~图 7,结果表

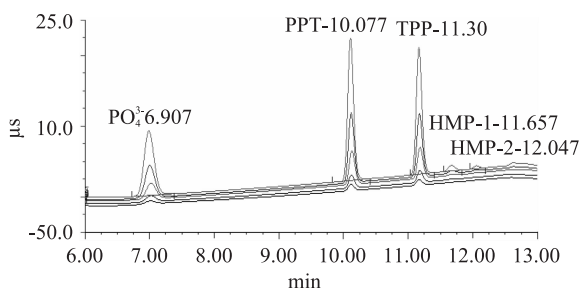


图3 三种多聚磷酸盐的线性叠加图谱
Fig.3 The linear superposition chromatogram of the three kinds of polyphosphates

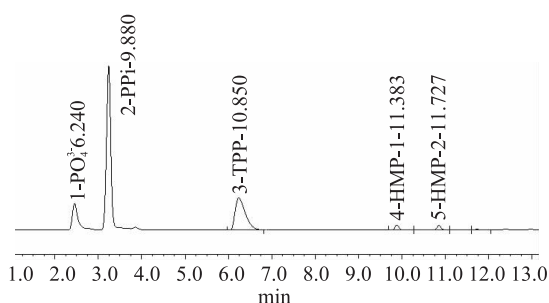


图7 鲢鱼加标样图谱
Fig.7 IC chromatogram of adding standard sample with silver carp

明,精密度 RSD 在 4.0% 以下,回收率在 95%~100% 之间。

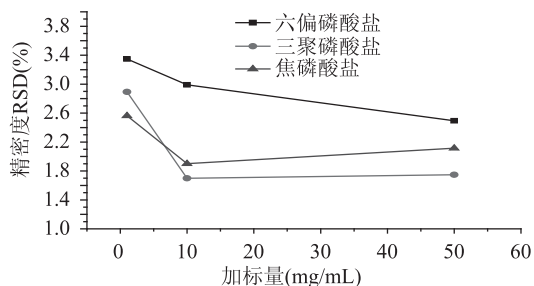


图4 三种多聚磷酸盐不同加标量下的精密度
Fig.4 Precision of the three kinds of polyphosphates with different concentration of standard sample

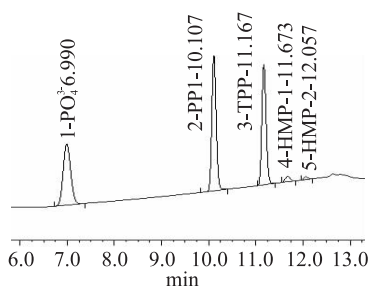


图5 20mg/mL 多聚磷酸盐标准图谱
Fig.5 IC chromatogram of polyphosphates of 20mg/mL

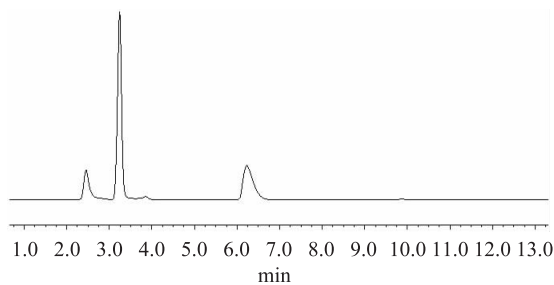


图6 鲢鱼空白样图谱

Fig.6 IC chromatogram of blank sample standards of silver carp

表3 三种多聚磷酸盐不同加标量下的回收率(%)

Table 3 Recovery rates of the three kinds of polyphosphates with different concentration of standard sample

鲢鱼加标量(mg/mL)	1	10	50
回收率			
焦磷酸盐	97.507	98.633	99.039
三聚磷酸盐	96.053	98.704	99.020
六偏磷酸盐	98.655	98.574	98.371

3 结论

本文建立了一种离子色谱法同时测定水产品中多聚磷酸盐(焦磷酸盐、三聚磷酸盐、六偏磷酸盐)的方法,解决了多聚磷酸盐的测定难题。该方法采用碱性溶液提取试样中的多聚磷酸盐,有效防止了多聚磷酸盐的降解,通过色谱分离,使焦磷酸盐、三聚磷酸盐和六偏磷酸盐与磷酸盐及其他阴离子分离度良好,并采用电导检测器进行测定,避免了样品中磷酸盐的干扰。该方法具有操作简便、检测限低、精密度好等特点,能够很好的满足日常检测的要求。

参考文献

[1] 戈卫军.对复合磷酸盐测定方法的探讨[J].肉类研究,1998(3):34-35.
 [2] A KAUFMANN, K MADEN. Polyphosphate determination in seafood and processed cheese using high-performance anion exchange chromatography after phosphatase inhibition using microwave heat shock [J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22(11): 1073-1082.
 [3] 许迪明,杨娟芬,任飞.免试剂离子色谱法测定肉制品中的多聚磷酸盐[J].中国卫生检验杂志,2008,18(12):2553-2555.
 [4] 陈笑梅,迟浩超,黄超群,等.沸水阻断多聚磷酸盐分解离子色谱法检测水产品中的多聚磷酸盐[J].分析化学,2008,36(10):1403-1406.
 [5] 冯慧,薛长湖,高瑞昌,等.多聚磷酸盐在冷冻罗非鱼肉中的降解及其对鱼肉品质的影响[J].食品工业科技,2008(9):239-241.

因本刊已被《中国知网》(包括“中国知网”优先数字出版库)独家全文收录,所以所付稿酬中已包含该网站及光盘应付的稿酬。