

# 冷冻调制食品中复合磷酸盐的测定

吴轶<sup>1</sup>, 徐红斌<sup>2</sup>, 袁波<sup>1</sup>

(1.上海市食品研究所, 上海 200235) (2.上海市质量监督检测技术研究院, 上海 200233)

**摘要:** 本文建立了测定冷冻调制食品中复合磷酸盐各组分含量的离子色谱检测方法。该方法采用水超声萃取, 以醋酸锌和亚铁氰化钾作为沉淀剂去除蛋白质和脂肪处理样品, 离子色谱氢氧化钠淋洗液梯度洗脱, 电导检测器检测冷冻调制食品中复合磷酸盐各组分的含量及总量。实验表明该方法可以达到以下指标: 线性相关系数>0.9990, 精密度<2%, 加标回收率 84.7~96.3%, 满足要求。

**关键词:** 冷冻调制食品; 离子色谱法; 复合磷酸盐组分; 快速检测

文章编号: 1673-9078(2012)3-357-359

## Determination of Phosphate Compound in Frozen Prepared Food

WU Yi<sup>1</sup>, XU Hong-bin<sup>2</sup>, YUAN Bo<sup>1</sup>

(1.Shanghai Food Research Institute, Shanghai 200235, China)

(2.Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China)

**Abstract:** An ion chromatography (IC) method for the determination of phosphate compound in frozen prepared food was developed in this paper. The sample was extracted by water used ultrasonic wave washer. After protein and fat precipitation by zinc acetate and potassium ferrocyanide, the sample was analyzed by IC using conductivity detector. The RSD, precision and standard recovery of the method were >0.9990, <2% and 84.7~96.3%, respectively.

**Key words:** frozen prepared food; ion chromatography; phosphate compound; rapid determination

复合磷酸盐由正磷酸盐、偏磷酸盐、聚磷酸盐和焦磷酸盐等成分混合复配构成, 由于上述物质的特殊的化学结构和空间形态分布, 使复合磷酸盐具有缓冲效应、持水作用、螯合作用、乳化作用和无机表面活性剂的特性。但由于不同成分的链长、pH 值、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量以及所结合的金属阳离子的不同, 导致不同种类的磷酸盐在物理和化学性质上有很大的差异。因此复合磷酸盐的组成成分及其含量通常是根据食品生产工艺变化的。

但是目前我国法定检测方法(GB/T 5009.87《食品中磷的测定》)中只涉及复合磷酸盐总量的检测计算, 该方法将正磷酸盐、正磷酸盐、偏磷酸盐、聚磷酸盐和焦磷酸盐全部氧化转化为磷酸盐形式, 进行分光比色测定, 这样只能获得食品中磷酸盐总量的信息, 不能了解其组成和明细含量, 这样对于深入了解复合磷酸盐在调制食品中的作用带来影响。

本文采用离子色谱技术对冷冻调制食品中的复合磷酸盐组分进行分离, 可以最大程度保证样品中磷酸盐组分不变化, 实现非破坏性检测, 建立可以定量检

测冷冻调制食品中复合磷酸盐的方法。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器和试剂

离子色谱仪 DX-500 (DIONEX, 美国) 配置 GP40 梯度泵, ED40 电化学检测器, E01 淋洗体系, 自动再生抑制器, 自身循环抑制。色谱柱: IonPac As11 分析柱 (4×250 mm), IonPac As11 保护柱 (4×50 mm), 阴离子捕获柱 (2 mm ATC)。

#### 1.2 试剂

氢氧化钠 (GR, Merck)、磷酸三钠 (98%, Sigma)、焦磷酸钠 (99%, Aldrich)、三偏磷酸钠 (AR, 上海国药试剂)、三聚磷酸盐 (99%, Aldrich)、醋酸锌 (AR, 上海国药试剂)、亚铁氰化钾 (AR, 上海国药试剂)、高纯水 (电阻>18.2 MΩ)

#### 1.3 仪器工作条件

表 1 氢氧化钠淋洗液洗脱梯度

Table 1 Elution gradient of NaOH

时间/min	OH 浓度/(mmol/L)
0	30
2	30
13	80
15	80

收稿日期: 2011-12-15

基金项目: 上海市科委应用技术开发专项资金项目 (2010-222)

作者简介: 吴轶 (1979-), 男, 工程师, 主要从事食品检测分析工作

通讯作者: 徐红斌 (1979-), 男, 工程师, 主要从事食品安全研究工作

注：流速：1 mL/min，进样量：25  $\mu$ L。

### 1.4 样品处理：

将样品绞碎，于 50 mL 离心管中称取 2 g 样品，加入 30 mL 水，盖上盖子，于超声波清洗机中超声萃取 10 min，并震荡 3 min，再于离心管中加入 5 mL 醋酸锌和 5 mL 亚铁氰化钾溶液，于离心机中 6000 r/min 离心，将离心液过滤转移到 100 mL 容量瓶中，加入 2 mol/L 的氢氧化钠溶液 2 mL，并将其 pH 值调至 >8，用去离子水定容至刻度，样液过 0.45  $\mu$ m 过滤器后直接进样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取方式的选择

冷冻调制食品中复合磷酸盐经过加工、加热作用，以正磷酸盐和短链的多聚磷酸盐形式存在，因此通过水溶解的办法能将其提取出来，通过超声波震荡的方式，可以将样品中的磷酸盐完全溶到水中，实验表明超声波震荡 7 min，可以完全达到提取目的。

### 2.2 沉淀剂的选择

冷冻调制食品中大量的蛋白质和脂肪等大分子物质容易将离子色谱的分析柱污染，因此应尽可能在进样之前将其排除，实验中比较乙酸锌和亚铁氰化钾、三氯乙酸和高氯酸作为沉淀剂的效果，结果表明三氯乙酸作为沉淀剂，其残留的三氯乙酸会干扰磷酸根的出现位置，对于定量计算正磷酸盐含量带来影响；如果以高氯酸作为沉淀剂，其 pH 值容易使样品中盐和聚磷酸盐发生分解，影响复合磷酸盐的检测结果，而实验中选择乙酸锌和亚铁氰化钾作为蛋白质和脂肪的

沉淀剂，可以将蛋白质和脂肪排除，并且其 pH 值接近 7，不会对磷酸盐的分析过程造成影响。

### 2.3 样品的稳定性

缩聚磷酸盐在加热或酸性增强条件下会发生分解，会生成正磷酸盐或更短链的多聚磷酸盐形式，另外存在的酶、酵素、络合阳离子都可能加快其水解速度，而人体的皮肤中也会存在多聚磷酸盐和酶，因此实验中应避免污染样品，标准液应尽量现配现用，样液中可以加入氢氧化钠溶液，使 pH>8 可以避免多聚磷酸盐的解聚变化。见图 1。

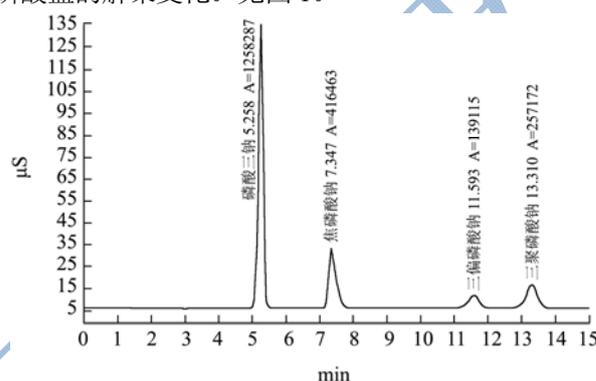


图1 标准色谱图（依次为磷酸三钠、焦磷酸钠、三偏磷酸钠、三聚磷酸钠）

Fig.1 Ion chromatogram of phosphate compound.

### 2.4 方法考察

#### 2.4.1 线性

依照方法将磷酸三钠、焦磷酸钠、偏磷酸钠、三聚磷酸钠配制系列浓度的工作液，根据峰面积和浓度拟合成线性回归方程和相关系数，见表 1。其线性可以大于 0.9990 以上。

表 1 线性及相关系数

Table 1 Linear regression of phosphate compound

组分名称	序号	1	2	3	4	5
磷酸三钠	浓度/(mg/L)	1.89	18.95	37.90	94.75	189.50
	峰面积/( $\mu$ S*s)	51890	589680	1266017	3184266	6297459
	线性方程	$Y=1.497 \times 10^{-9}X+1.839 \times 10^{-5}$		$r=0.9995$		
焦磷酸钠	浓度/(mg/L)	1.36	13.59	27.18	67.95	135.90
	峰面积/( $\mu$ S*s)	16594	194944	418703	1038731	2241399
	线性方程	$Y=3.021 \times 10^{-9}X+9.708 \times 10^{-5}$		$r=0.9994$		
三偏磷酸钠	浓度/(mg/L)	0.65	6.50	14.5	37.50	75.00
	峰面积/( $\mu$ S*s)	6285	63767	137841	362511	770490
	线性方程	$Y=1.026 \times 10^{-4}X-7.203 \times 10^3$		$r=0.9995$		
三聚磷酸钠	浓度/(mg/L)	0.65	6.50	29.5	37.50	75.00
	峰面积/( $\mu$ S*s)	11058	116887	516933	658257	1362376
	线性方程	$Y=1.813 \times 10^{-4}X-7.735 \times 10^3$		$r=0.9998$		

#### 2.4.2 精密度

对同一标准样品 (1.00 mg/L) 进行连续八次重复

测定，根据其峰面积计算精密度，见表 2，其 RSD 均小于 2%。

表2 精密度

Table 2 Precision of the qualitative analysis

组分名称	序号	1	2	3	4	5	6	7	8	RSD/%
磷酸三钠	峰面积/( $\mu\text{S}^*\text{s}$ )	27455	27432	27468	27454	27431	27445	27467	27453	0.05
焦磷酸钠	峰面积/( $\mu\text{S}^*\text{s}$ )	12201	12326	12278	12356	12543	12334	12453	12129	1.06
偏磷酸钠	峰面积/( $\mu\text{S}^*\text{s}$ )	9669	9678	9783	9734	9634	9701	9633	9689	0.52
三聚磷酸钠	峰面积/( $\mu\text{S}^*\text{s}$ )	17012	17342	17218	17001	17345	16998	17231	17218	0.86

表3 样品检测结果

Table 3 Phosphate compound in frozen prepared food by method

组分	样品/(mg/kg)		
	贡丸	蚝油牛肉	鱼丸
磷酸三钠	1.54	2.01	2.65
焦磷酸钠	1.02	1.58	0.86
三偏磷酸钠	0.65	0.52	0.24
三聚磷酸钠	0	0	0.12
复合磷酸盐总量/(mg/kg)	3.21	4.11	3.87

表4 加标回收率

Table 4 Recovery rate of the method

样品	组分	含量/(mg/kg)	添加量/(mg/kg)	实测量/(mg/kg)	加标回收/%
贡丸	磷酸三钠	1.54	3.00	4.30	92.0
	焦磷酸钠	1.02	3.00	3.82	93.3
	三偏磷酸钠	0.65	3.00	3.22	85.7
	三聚磷酸钠	0	3.00	2.76	92.0
蚝油牛肉	磷酸三钠	2.01	3.00	4.74	91.0
	焦磷酸钠	1.58	3.00	4.12	84.7
	三偏磷酸钠	0.52	3.00	3.15	87.7
	三聚磷酸钠	0	3.00	2.76	92.0
鱼丸	磷酸三钠	2.65	3.00	5.54	96.3
	焦磷酸钠	0.86	3.00	3.54	89.3
	三偏磷酸钠	0.24	3.00	2.98	91.3
	三聚磷酸钠	0.12	3.00	2.88	92.0

2.4.3 最低检出限

当标准液进样量为 25  $\mu\text{L}$  时, 信噪比大于 3, 其仪器检出限为 0.5  $\mu\text{g/L}$ , 则该方法的检出限为 0.1 mg/Kg。

2.4.4 样品检测及加标回收率

按照本方法对典型的冷冻调制食品: 包芯牛肉丸、蚝油牛肉、鱼丸产品进行测定。见表 3。

分别作 3.00 mg/Kg 的三个水平添加回收, 测定其加标回收率, 实验采用贡丸、蚝油牛肉、鱼丸作为加标的本底, 见表 4。回收率在 84.7~96.3%

3 总结

本文采用离子色谱检测冷冻调制食品中复合磷酸盐的各个组分的含量及总量, 较之国标 GB/T 5009 的方法, 前处理时间短, 步骤少, 该方法精密度好 RSD 小于 2%, 线性相关系数大于 0.9990, 加标回收率在 84.7~96.3%, 满足检测的需要。

参考文献

[1] 刘颖,王修俊,邱树毅,等.复合磷酸盐对鲜切猪里脊肉肌球蛋白凝胶保水性的影响研究[J].现代食品科技,2008,24(4): 324-326

[2] 朱晓龙.磷酸盐在肉类加工中的应用及检测[J].肉类工业, 2003,7:36-41

[3] 欧仕益,李爱军,杨爱华,等.磷酸盐在速冻水饺中的应用[J].广东食品工业科技,2000,16(2):1-3

[4] 王铁良,李瑾,林秋萍.肉及肉制品中复合磷酸盐的分析研究[J].食品科学,2006,27(12): 694-696