

# 青岛市售冻虾及冻虾仁中磷酸盐残留量的调查分析

王莹莹<sup>1</sup>, 张辉珍<sup>2</sup>, 高华<sup>1</sup>

(1. 青岛大学医学院, 山东青岛 266000) (2. 青岛市产品质量监督检验所, 山东青岛 266000)

**摘要:** 通过对青岛市售冻虾及冻虾仁中磷酸盐残留量的调查分析, 为水产品的质量安全及风险监测提供一定的科学依据。本文采用离子色谱法, 先后对水产样品中正磷酸盐、焦磷酸盐、三聚磷酸盐、三偏磷酸盐含量进行测定。采集水产样品共计265份, 其中冻虾64份、冻虾仁201份。结果表明, 少数水产样品中正磷酸盐含量较高, 多聚磷酸盐中焦磷酸盐和三聚磷酸盐含量较高; 冻虾及冻虾仁中正磷酸盐含量不存在显著性差异 ( $P>0.05$ ), 多聚磷酸盐含量均存在一定的显著性差异 ( $P<0.05$ ), 冻虾仁中多聚磷酸盐含量明显高于冻虾。

**关键词:** 磷酸盐; 冻虾; 冻虾仁; 调查

文章编号: 1673-9078(2012)4-449-451

## Investigation and Analysis of Phosphate Residue in Frozen Shrimps and Frozen Shrimp Meat in Qingdao

WANG Ying-ying<sup>1</sup>, ZHANG Hui-zhen<sup>2</sup>, GAO Hua<sup>1</sup>

(1. Medicine Department Qingdao University, Qingdao 266000, China)

(2. Qingdao City Product Quality Supervision and Inspection Office, Qingdao 266000, China)

**Abstract:** In order to provide scientific basis for the safety and risk assessment of aquatic products, the residue level of phosphates in aquatic products sampled from different market sources of Qingdao was investigated. The concentrations of orthophosphate, pyrophosphate, tripolyphosphate and trimetaphosphate in 265 aquatic products, including 64 samples of frozen shrimps and 201 samples of frozen shrimp meat, were determined by ion chromatography method. The results showed that only a few aquatic products had high orthophosphate concentrations, and the level of pyrophosphate and tripolyphosphate were higher than that of other polyphosphates. No significant differences in orthophosphate concentration in frozen shrimps and frozen shrimp meat were found ( $P>0.05$ ), but the concentrations of three kinds of polyphosphates were quite different ( $P<0.05$ ). The level of polyphosphates in frozen shrimp meat was higher than frozen shrimps.

**Key words:** phosphate; frozen shrimps; frozen shrimp meat; investigation

多聚磷酸盐作为保水剂和品质改良剂被广泛用于鱼虾等水产品加工过程中, 起到保持水分、改善口感的作用, 同时可以提高产品的出成率<sup>[1-4]</sup>, 常用的多聚磷酸盐有焦磷酸盐、三聚磷酸盐、三偏磷酸盐等。近年来, 越来越多的不法商人过量利用该类食品添加剂增加加工成品重量来达到商业欺诈的目的<sup>[5]</sup>。据文献报道, 过量的多聚磷酸盐会影响钙、镁、铁、锌等多种矿物质的吸收<sup>[6,7]</sup>。目前, 关于国内冷冻水产品中多聚磷酸盐的含量还没有大量的检测数据, 对其危害也无法进行合理评估。本文先后对青岛市售的多种冻虾及冻虾仁中多聚磷酸盐进行测定分析, 为水产品

收稿日期: 2012-01-10

作者简介: 王莹莹 (1986-), 女, 硕士, 研究方向为活性物质提取分析及功能评价

通讯作者: 高华 (1963-), 男, 教授, 研究方向为活性物质提取分析及功能评价

的质量安全及风险监测提供一定的科学依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与仪器

青岛市区内选取6个有代表性的农贸市场和超市 (抚顺路批发市场、南山水产品批发市场, 南京路批发市场、美特好超市、四方利群超市、家乐福超市), 按照随机抽样原则采集冻虾64份及冻虾仁201份。

ICS-3000 离子色谱仪 (美国 Dionex 公司), 配有 ASRS ULTRA-II 型抑制型电导检测器, KOH 淋洗液在线发生装置, CR-TC 捕获柱, 柱温箱, AS 自动进样装置, Chromeleon 6.70 英文版色谱工作站; IKA T25 数显型均质器, 上海楚柏实验室设备有限公司; TOMOS 3-18R 离心机, 上海托莫斯科学仪器有限公司; SB3200 超声清洗器, 上海必能信超声有限公司。

#### 1.2 试验方法

## 1.2.1 样品前处理

样品均质,称取5g(精确至0.01g)置于50mL具塞比色管中,加入30mL煮沸的热超纯水,用NaOH溶液调pH值至9.0~10.0,超纯水定容至50mL,混匀,超声提取8min,离心,上清液中加10mL氯仿静置沉淀蛋白,分层后将水相上清液过C<sub>18</sub>固相萃取小柱,过0.22μm滤膜,滤液稀释5倍待测<sup>[8]</sup>。

## 1.2.2 色谱条件

分离柱: Ion Pac AS11-HC (4×250 mm), 保护柱: Ion Pac AG11-HC (4×50 mm), 梯度洗脱如表1所示, 淋洗液流速: 1.0 mL/min, 电导检测: 自身循环抑制, 抑制电流 174 mA, 进样量: 25 μL, 运行时间: 24 min。

表1 梯度淋洗条件

Table 1 The conditions for gradient elution

时间 t/min	KOH 浓度/(mmol/L)
0	35
5	35
10	70
17	70
19	35
24	35

## 1.2.3 数据处理

本文建立的离子色谱法测定正磷酸盐、焦磷酸盐、三聚磷酸盐、三偏磷酸盐的检出限分别为0.20 mg/L、0.05 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L, 据EPA建议的数据处理方法<sup>[9]</sup>, 对未检出的样品认为其含量在0~检出限之间, 取其平均值, 因此本文未检出的样品中正磷酸盐、焦磷酸盐、三聚磷酸盐、三偏磷酸盐的含量分别以5 mg/kg、1.25 mg/kg、1.25 mg/kg、2.50 mg/kg计算。

采用Excel 2003和SPSS 13.0软件进行基本统计分析处理。样品中正磷酸盐、焦磷酸盐、三聚磷酸盐、三偏磷酸盐含量分布采用样本描述性统计分析和Kolmogorov-Smirnov非参数检验; 对不同种类的两组样本之间磷酸盐含量差异用Mann-Whitney U非参数检验, 置信水平为p=0.05。

## 2 结果与讨论

## 2.1 冻虾样品中磷酸盐含量

所采集的64份冻虾样品, 各磷酸盐含量测定数据如表2所示。

焦磷酸盐、三聚磷酸盐和三偏磷酸盐的检出率分别为57.8%、71.9%和0%。经非参数检验(Kolmogorov-Smirnov), 冻虾样品中的正磷酸盐含量符合正态分布(p=0.131), 焦磷酸盐和三聚磷酸盐含量不符合正态分布(p=0.000, p=0.000)。只有10%的

冻虾样品中焦磷酸盐含量高于83.97 mg/kg, 三聚磷酸盐含量超过599.39 mg/kg; 三偏磷酸盐均未检出, 认为其含量低于检出限, 为2.50 mg/kg。

表2 冻虾中磷酸盐含量测定数据 (mg/kg)

Table 2 Determination result of phosphate contents in frozen shrimps

被测组分	含量范围	平均值	中位值	P <sub>75</sub>	P <sub>90</sub>	P <sub>95</sub>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	942.22~3432.54	1873.83	1666.68	2489.93	2897.41	3011.64
P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	1.25~145.74	24.36	9.24	34.96	83.97	135.59
P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>5-</sup>	1.25~1046.64	163.79	87.47	177.83	599.39	746.88
(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50

由表2可见, 冻虾中正磷酸盐含量最高, 其次为三聚磷酸盐、焦磷酸盐。正磷酸盐含量较高主要是因为PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>在生物机体中本底值较高<sup>[10]</sup>, 冻虾中残留的多聚磷酸盐主要是三聚磷酸盐, 其残留水平明显高于焦磷酸盐, 可见冻虾中主要添加的多聚磷酸盐是三聚磷酸盐。

## 2.2 冻虾仁样品中磷酸盐含量

所采集的201份冻虾仁样品, 各磷酸盐含量测定数据如表3所示。

表3 冻虾仁中磷酸盐含量测定数据 (mg/kg)

Table 3 Determination result of phosphate contents in frozen shrimp meat

被测组分	含量范围	平均值	中位值	P <sub>75</sub>	P <sub>90</sub>	P <sub>95</sub>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	882.73~6411.41	2397.12	1988.74	2891.92	4673.09	5495.53
P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	1.25~2684.00	563.34	563.89	970.67	1310.75	1603.37
P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>5-</sup>	1.25~14668.89	2519.06	1708.55	3952.60	6251.89	10617.29
(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	1.25~4294.67	445.30	2.50	24.59	2904.59	3721.30

焦磷酸盐、三聚磷酸盐和三偏磷酸盐的检出率分别为58.2%、58.2%和32.8%。经非参数检验(Kolmogorov-Smirnov), 冻虾仁样品中的正磷酸盐含量不符合正态分布(p=0.001), 焦磷酸盐、三聚磷酸盐、三偏磷酸盐含量均不符合正态分布(p=0.000, p=0.000, p=0.000)。冻虾仁样品中多聚磷酸盐含量较高, 尤其焦磷酸盐和三聚磷酸盐, 其中位值分别为563.89 mg/kg和1708.55 mg/kg, 三偏磷酸盐检出率虽然较低, 但个别样品含量值较高, 10%的样品含量高于2904.59 mg/kg。

由表3可见, 冻虾仁中正磷酸盐和三聚磷酸盐含量较高, 其次为焦磷酸盐和三偏磷酸盐。与冻虾比较, 冻虾仁正磷酸盐含量略高, 除了PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的本底值较高原因以外, 可能与添加的多聚磷酸盐部分分解有关。据文献报道, 多聚磷酸盐在肌肉组织中容易分解成正磷

酸盐, 其中三聚磷酸盐首先分解为焦磷酸盐, 焦磷酸盐进一步分解为正磷酸盐<sup>[11,12]</sup>。冻虾仁添加多聚磷酸盐现象比较严重, 残留的三聚磷酸盐含量高达14668.89 mg/kg, 焦磷酸盐含量高达2684.00 mg/kg, 三偏磷酸盐含量高达4294.67 mg/kg。

### 2.3 冻虾和冻虾仁样品中磷酸盐含量比较

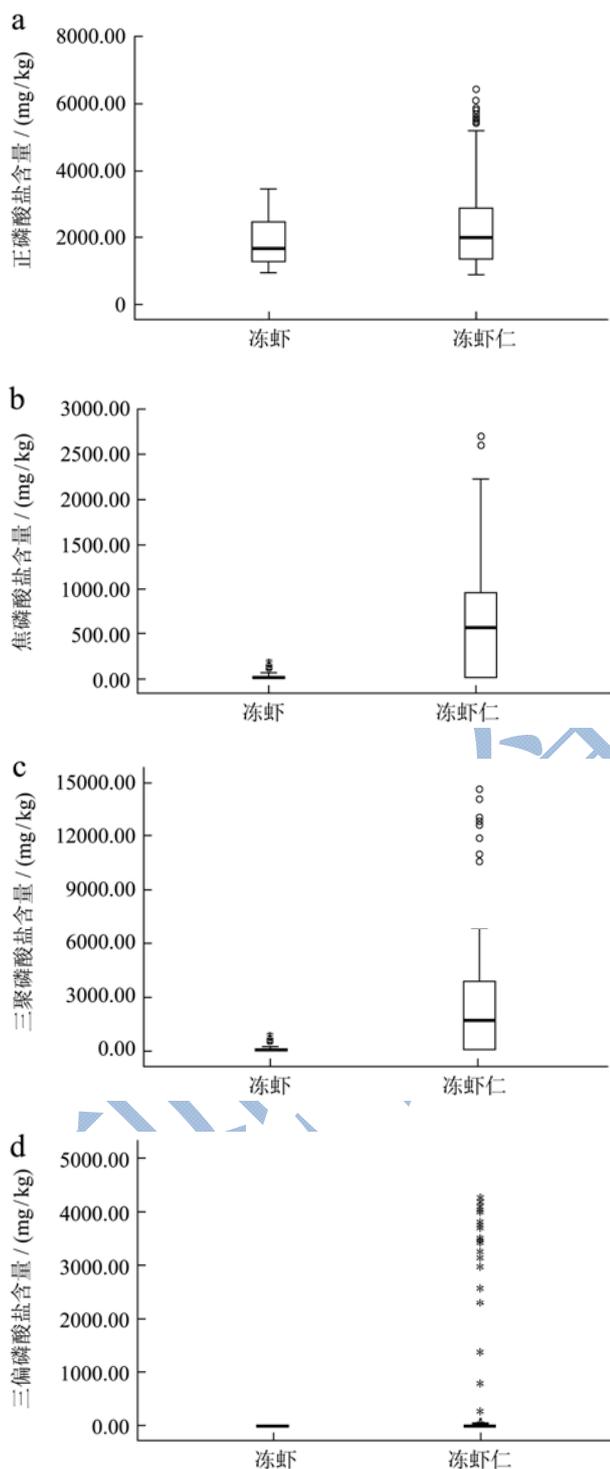


图1 冻虾和冻虾仁中磷酸盐含量的对比

Fig.1 Comparison of phosphate contents in frozen shrimps and frozen shrimp meat

注: a-冻虾和冻虾仁中正磷酸盐含量对比图, b-冻虾和冻虾仁中焦磷酸盐含量对比图, c-冻虾和冻虾仁中三聚磷酸盐含量对比图, d-冻虾和冻虾仁中三偏磷酸盐含量对比图。

对冻虾、冻虾仁中各磷酸盐含量数据分析, 其箱式图如图1所示。经Mann-Whitney U非参数检验, 正磷酸盐含量不存在显著性差异 ( $P=0.052>0.05$ ), 焦磷酸盐、三聚磷酸盐、三偏磷酸盐含量均存在显著性差异 ( $P=0.000<0.05$ ,  $P=0.000<0.05$ ,  $P=0.000<0.05$ )。

由图1a所示, 冻虾和冻虾仁中正磷酸盐含量不存在显著性差异, 正磷酸盐主要是机体本身存在, 少量可能由于多聚磷酸盐分解导致个别样品中正磷酸盐含量值偏高。由图1b、1c、1d所示, 冻虾仁中焦磷酸盐、三聚磷酸盐、三偏磷酸盐含量均高于冻虾。经调查发现, 冻虾及冻虾仁中添加多聚磷酸盐较为普遍, 尤其冻虾仁的加工中添加量偏高添加的多聚磷酸盐中三聚磷酸盐残留最高, 其次为焦磷酸盐和三偏磷酸盐。

### 3 结论

3.1 本文对青岛市售冻虾及冻虾仁中多聚磷酸盐残留量进行了分析测定, 共采集 265 份样品, 并对不同种类的水产品中多聚磷酸盐含量差异进行了比较。结果表明, 焦磷酸盐和三聚磷酸盐在冷冻虾及虾仁加工中使用较多, 尤其冷冻虾仁中多聚磷酸盐含量普遍较高。

3.2 国际食品法典委员会 (CAC) 标准CODEX STAN 92-1981, Rev.1-1995《速冻虾或对虾》中规定, 磷酸盐 (以 $P_2O_5$ 计)  $\leq 10$  g/kg ( $\leq 6.7$  g/kg, 以 $PO_4^{3-}$ 计)。本实验调查发现, 冻虾仁中多聚磷酸盐含量超标现象严重, 个别样品中焦磷酸盐、三聚磷酸盐、三偏磷酸盐含量分别高达2684.00 mg/kg、14668.89 mg/kg、4294.67 mg/kg。据相关文献报道, 近年来90%以上冻虾仁在加工中使用磷酸盐来保水增重, 36.4%使用量超过抽查细则规定的8 g/kg, 个别样品高达16 g/kg (以 $PO_4^{3-}$ 计)<sup>[13]</sup>。这与本文调查基本一致。

3.3 鉴于冻虾及冻虾仁中焦磷酸盐和三聚磷酸盐的添加量较高, 而我国《食品添加剂使用卫生标准》中规定了肉制品中磷酸盐的限量, 对于冻虾及冻虾仁等水产品中磷酸盐的限量, 仅提出焦磷酸盐在预制水产品中的最大限量为 1.0 g/kg<sup>[14]</sup>, 对于其他多聚磷酸盐并没有限量标准, 因此迫切需要对其安全性进行评估的基础上, 制定其在水产品中的限量标准。

### 参考文献

[1] Dzieczak J D. Phosphates Improve Many Foods [J]. Food Technology, 1990, 44(4): 80-92

- [2] Steinhauer J E. Food Phosphates for Use in The Meat, Poultry and Seafood Industry [J]. Dairy and Food Sanitation, 1983, 3(7): 244-247
- [3] 郝志明,周文俊,肖艳萍.冷冻鱼糜及制品中磷酸盐测定的研究[J].现代食品科技,2011,27(12):1542-1544
- [4] 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
- [5] 韩敏义,李巧玲等.复合磷酸盐在食品中的应用[J].中国食品添加剂,2004(3):93-96
- [6] Weiner M L, Salminen W F, Larson P R, et al. Toxicological Review of Inorganic Phosphates [J]. Food and Chemical Toxicology, 2001, 39(3): 759-786
- [7] 张明,刘勇等.多磷酸盐在水产品加工中的使用安全性[J].渔业现代化,2007,34(2):49-53
- [8] 王莹莹,高华.离子色谱法测定水产品中的多聚磷酸盐[J].青岛大学学报(工程技术版),2011,26(2):74-77
- [9] Tolerance reassessment advisory committee. Regulating risk from undetected residues in food [R]. Washington DC, USA :Office of pesticide programs, Environmental Protection Agency, 1998
- [10] Dusek M, Kvasnicka F, Lukaskova L, et al. Isotachophoretic determination of added phosphate in meat products [J]. Meat Science, 2003, 65: 765-769
- [11] 冯慧,薛长湖.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,2008,29(9):239-241
- [12] 高瑞昌,彭增起.多聚磷酸盐在鸡腿肉中水解的  $^{31}\text{P}$  核磁共振研究[J].食品科学,2004,25(7):71-74
- [13] 王联珠,谭乐义,陈远惠,等.我国冷冻水产品质量状况及发展前景[J].海洋水产研究,2002,23(2):83-88
- [14] GB 2760-2003,食品添加剂使用卫生标准[S]