

离子色谱法测定鱿鱼中的三聚磷酸盐含量

李玉鹏¹, 郑树生², 胡 芸³

(1. 黑龙江农垦总局 牡丹江分局双峰农场, 黑龙江 密山 158308; 2. 黑龙江八一农垦大学 测试中心, 黑龙江 大庆 163319; 3. 烟台大学 化学生物理工学院, 山东 烟台 264005)

摘要:建立了一种简单、快速的用离子色谱法测定海产品中的三聚磷酸盐的方法。以碳酸钠和碳酸氢钠溶液为淋洗液, 利用阴离子色谱系统等度洗脱, 通过对色谱分析条件的优化, 选择 13 min 内出峰的三聚磷酸盐进行定量分析。结果表明: 迁移时间和峰面积的最大相对标准偏差(RSD)分别为 1.42% 和 2.56%。标准曲线的线性相关系数 $R^2=0.9997$, 检出限为 $3.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($S/N=3$)。以建立的方法测定鱿鱼中的三聚磷酸盐, 结果显示, 三聚磷酸盐的平均回收率为 98.4%。

关键词: 离子色谱; 三聚磷酸盐; 鱿鱼

中图分类号: TS254.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-2767(2010)08-0112-03

磷酸盐是目前世界各国应用最广泛的食物添加剂, 在食品中添加这些物质可以有助于食品品种的多样化, 改善其色、香、味、形, 保持食品的新鲜度和质量, 并满足加工工艺过程的需求, 在食品中是很重要的品质改良剂, 它广泛应用于食品生产的各个领域。如用于鱼类等水产品加工过程中, 裂解肌动球蛋白以增加保水力, 减少食物在贮存、解冻、烹煮及加热时水分的流失, 使水产品的肉汁更丰富^[1-2], 以及提高面条表面光洁度^[3]。在面粉中添加磷酸盐也能改善饺子皮的质地和口感^[4]。但是, 人体如过多地摄入磷酸盐, 则会降低钙吸收导致肌体钙磷失衡, 继而引发疾病, 因此各国对水产品中多聚磷酸盐含量作了明确的限量要求^[5]。而且近年来, 一些不法商贩为了增加海产品的重量来获取更多的商业利润, 通过在海产品中添加多聚磷酸盐, 使产品吸收更多的水分, 这种行为大大危害了消费者的利益。欧盟食品和饲料快速警报体系 RASFF 也在 2006 年第 28、30、31、34 和 35 周连续通报了 9 起中国出口海产品中多聚磷酸盐超标行为^[6]。所以, 对于食品中磷酸盐的含量应该有一个限量的问题。目前, 我国海产品中三聚磷酸盐最大残留限量值为 $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[7]。

常规的测定三聚磷酸盐含量的方法是将三聚磷酸盐转化为正磷酸盐, 然后用磷钼酸喹啉法, 重量法或比色法测定^[8], 这些化学分析方法, 费时、费力、重现性较差, 试剂用量大, 灵敏度差, 给卫生检验工作带来许多麻烦。离子色谱法是利用离子交换的原理, 连续对多种无机阴离子或亲水性的

有机阴离子进行定性和定量分析^[9]。离子色谱是一种很好的测定阴离子的方法, 具有灵敏度高、分析时间短、线性范围宽, 试剂用量少、可同时分离测定多种阴离子的特点。用离子色谱法测定三聚磷酸盐非常快速、简单。

在现有的实验室仪器设备的基础上用离子色谱法对海产品中三聚磷酸盐的含量与浸泡液浓度、浸泡时间的关系进行了探索, 采用高纯水超声波萃取鱿鱼中的多聚磷酸盐, 高速离心沉降去除沉淀及杂质后, 用美国戴安公司的 IC-90 离子色谱仪检测, 达到了满意的结果。

1 仪器与试剂

1.1 试剂与溶液

Na_2CO_3 (GR, 纯度 $\geq 99.8\%$) (天津市永大化学试剂开发中心生产); NaHCO_3 (GR $\geq 99.8\%$) (天津市科密欧化学试剂开发中心生产); H_2SO_4 (益林化工有限公司生产); $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (AR, 天津博迪化工有限公司生产); 鱿鱼样品 (超市购买); 实验室所用水均为高纯水。

三聚磷酸钠标准储备溶液 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$: 准确称取 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 0.1715 g 三聚磷酸钠, 用高纯水溶解并定容至 100 mL 的容量瓶中。

配置 1% 的三聚磷酸钠: 称取 6.2193 g 三聚磷酸钠于烧杯中, 加入 620 mL 的高纯水溶解。

1% 的氯化钡溶液: 称取 0.5008 g 氯化钡于小烧杯中, 加入 50 mL 的高纯水进行溶解。

三聚磷酸钠标准溶液: 用移液管分别吸取 1.00、2.50、5.00、7.50 和 10.00 mL 上述标准溶液于 5 个 50 mL 的容量瓶中, 用高纯水定容至刻度, 摇匀, 配成浓度分别为 2、5、10、15 和 $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准液。

1.2 样品处理

取一定量的鱿鱼, 用 1% 的三聚磷酸钠溶液

收稿日期: 2010-04-30

第一作者简介: 李玉鹏 (1974-), 男, 山东省金乡县人, 硕士, 农艺师, 从事植物病虫害的防治研究。E-mail: LYP119120@163.com。

浸泡 2~3 h, 然后从浸泡液中取出, 放进冰箱冷藏。把鱿鱼从冰箱取出, 用绞肉机搅碎成肉浆, 准确称取 1.010 0 和 0.996 2 g 处理样品于试管中, 分别准确加入 20 mL 的高纯水和 1% 的氯化钡溶液 5 mL。放到超声波清洗机进行超声萃取 15 min, 然后再将 2 个试管放到高速离心机(10 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)中离心 20 min, 使溶液中的沉淀杂质沉降下来。

用移液管移取试管中的上清样品溶液 2 mL(平行 2 份), 摇匀。过 0.45 μm 滤膜上机测定。

1.3 仪器设备

试验仪器采用的是 IC-90(DIONEX, USA) 型号离子色谱仪、抑制型电导检测器、阴离子分析柱 AS14A-HC(500×4 mm)、高速离心机、超声波清洗器、电动搅拌机、移液管和容量瓶等。

1.4 离子色谱条件

流动相为 3.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 和 1.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 的混合液, 等度淋洗(碳酸盐类淋洗液在经过抑制器抑制后会转变为碳酸, 部分电离出 H^+ 和 CO_3^{2-} , 使背景电导高, 灵敏度变低, 水负峰大, 不适合大体积进样和梯度淋洗); 流速为 1.2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温为室温; 进样量为 10 μL 。

2 结果与分析

2.1 浓度的影响

在 pH 8.0 条件下, 改变三聚磷酸盐的浓度, 分别配制了 2.5、10、15 和 20 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 不同浓度的溶液。经检测, 三聚磷酸钠的出峰时间稳定、保留时间 11.8 min, 峰形好。但是溶液浓度 < 2 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 离子色谱检测灵敏度较低。

2.2 pH 的影响

在浓度为 20 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液条件下, 以 3.5 $\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$ Na_2CO_3 、1.0 $\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$ NaHCO_3 的混合液用 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 调节溶液的 pH, pH 分别为 3.0、6.0、8.0 和 10.0。经检测, 在这些条件下, 峰形都好; 但酸性条件下, 峰面积比碱性条件下有所增加, 保留时间也有所减少, 碱性条件下则相反(见表 1, 图 1)。

表 1 三聚磷酸盐(20 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)不同 pH 的结果比较

pH	时间/min	面积/ $\text{mAV} \cdot \text{min}$	峰高/ mAV	含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
3.0	11.71	7.04	17.77	20.00
6.0	11.69	7.00	17.70	20.00
8.0	12.46	1.45	3.56	20.00
10.0	12.43	0.81	1.99	20.00

再选用浓度为 10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液进行重复试验, 测定结果产生同样的现象(见表 2, 图 2), 由此确认酸性条件下面积增加的原因应该是受到 SO_4^{2-} 的干扰。而且由于原溶液呈碱性, 所以直接

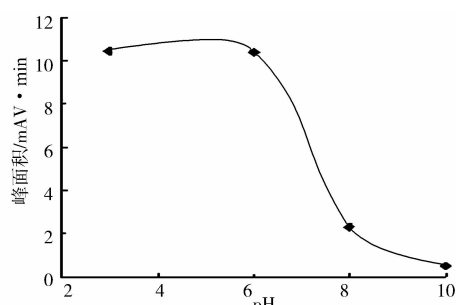


图 1 pH 对峰面积的影响(20 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

选择在碱性条件下测定。

表 2 三聚磷酸盐(10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)不同 pH 的结果比较

pH	时间/min	面积/ $\text{mAV} \cdot \text{min}$	峰高/ mAV	含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
3.0	11.68	10.45	26.40	10.00
6.0	11.66	10.39	26.25	10.00
8.0	12.43	2.30	5.69	10.00
10.0	12.42	0.51	1.24	10.00

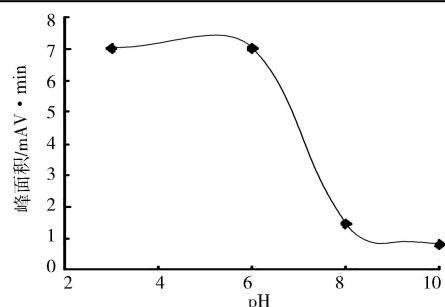


图 2 pH 对峰面积的影响(10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

2.3 SO_4^{2-} 的影响

对溶液的 pH 分别为 3.0、6.0、8.0 和 10.0 的 4 个谱图进行比较和分析, 同时再与浓度为 20 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液谱图进行比较分析。在相同条件下, 对谱图中的每一个峰做了定性分析, 可推测在调节 pH 时, 三聚磷酸盐并没有发生水解转变成其它成分, 而导致峰面积发生变化。通过对溶液中已知所含成分与谱图上的峰进行对照分析, 结果没有发现 SO_4^{2-} 的峰。

配制硫酸盐标准溶液。同样调节溶液的 pH 进行定性分析, 在酸性条件下, 结果发现 SO_4^{2-} 与三聚磷酸盐的保留时间相同。再次改变硫酸盐溶液的 pH, 使溶液成碱性, 在相同条件下进行测定, 保留时间仍然相同。可证明是因为三聚磷酸盐受到硫酸盐的干扰, 才导致峰面积发生变化, 加入适量的氯化钡可消除此干扰。

由此可知, 所选择的最佳缓冲液为 3.5 $\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$ Na_2CO_3 和 1.0 $\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$ NaHCO_3 的混合液(pH 8.0), 其标准谱图见图 3。

2.4 线性范围与检出限

试验结果表明, 三聚磷酸盐溶液的浓度(C)范围在 5~20 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时与峰面积(A)呈线性关

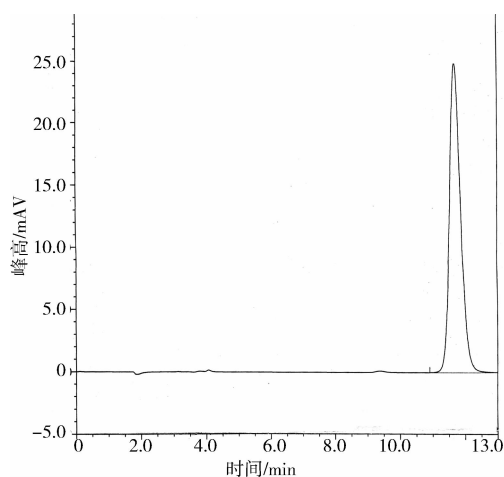


图3 标准色谱图

系。线性方程为 $A = 0.0027C - 0.006$, 线性相关系数 $R^2 = 0.9997$ 。以 3 倍的空白信号标准偏差除以标准曲线的斜率求得检出限为 $3.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.5 回收率与精密度试验

向鱿鱼样品中加入适量 ($10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的三聚磷酸钠标准液进行测定, 测得的加标回收率平均为 98.4%。对标准物质进行 6 次平行测定 (分别为日内测定和日间测定), 迁移时间和峰面积的最大相对标准偏差为 1.42% 和 2.56%。

2.6 鱿鱼样品分析

经测定得出鱿鱼样品中三聚磷酸盐含量大约为 $1.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其样品谱图见图 4。

3 结论

在 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 等度淋洗条件下, 用 AS14 分析柱, 在排除 SO_4^{2-} 的干扰情况下能准确测定海产品中三聚磷酸盐的含量, 与传统的化学分析方法相比, 用此法来测定海产品中三聚磷酸盐的含量是一种操作简单、分析时间短、试剂用量

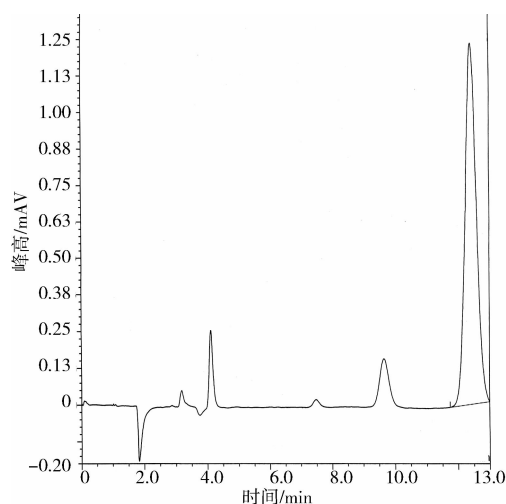


图4 (鱿鱼)样品色谱图

少且同时分离测定多种阴离子的方法。

参考文献:

- [1] 林勉, 刘通讯, 赵谋明. 磷酸盐在食品工业中的应用[J]. 食品工业, 1999(3): 25-26.
- [2] 周光宏. 畜产品加工学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2002.
- [3] 吴雪辉, 李琳. 复合磷酸盐对面条改良作用的研究[J]. 粮食与饲料工业, 1998(12): 43-44.
- [4] 欧仕益, 李爱军, 杨爱华, 等. 磷酸盐在速冻水饺中的应用[J]. 广州食品工业科技, 2000(2): 1-3.
- [5] 崔哈, 陈溪, 黄大亮, 等. 离子色谱法同时测定水产品中的柠檬酸盐和多聚磷酸盐[J]. 分析试验室, 2009, 28(B05): 67-69.
- [6] 闫军, 高峰, 张锐, 等. Determination of Polyphosphates in Seafood Products Ion Chromatography[J]. 现代科学仪器, 2007, 17(4): 108-111.
- [7] 凌关庭. 食品添加剂手册(上册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [8] 何宇霆, 张新申, 张一, 等. 磷酸盐测定方法及研究进展[J]. 皮革科学与工程, 2008, 18(4): 26-29.
- [9] 丁明玉, 田松柏. 离子色谱原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.

Determination of Tripolyphosphate in Calamari by Ion Chromatography

LI Yu-peng¹, ZHENG Shu-sheng², HU Yun³

(1. Shuangfeng Farm/ Mudanjiang Branch Bureau of Agricultural Reclamation Main Bureau of Heilongjiang Province, Mishan, Heilongjiang 158308; 2. Test Center of Heilongjiang August First Agricultural Reclamation University, Daqing, Heilongjiang 163319; 3. Chemistry and Biology College of Yantai University, Yantai, Shandong 264005)

Abstract: A simple, rapid method for determination of tripolyphosphate was developed. The quantitative determination of tripolyphosphate was accomplished by ion chromatography within 13 min with elution of sodium carbonate and sodium bicarbonate. The max relative standard deviation (RSD) was 1.42% for the migration time and 2.56% for the peak area. The correlation coefficients (R^2) was 0.9997. The detection limits calculated were $3.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($S/N=3$). The average recovery was 98.4%. The method was used to determine the concentration of tripolyphosphate in calamari.

Key words: ion chromatography; tripolyphosphate; calamari