

离子色谱法测定水产品中多聚磷酸盐的含量 Determination of Polyphosphate in Aquatic Product by Ion Chromatography

韦小焯, 林文业, 邓卫利, 黄文琦, 黄一帆

WEI Xiao-ye, LIN Wen-ye, DENG Wei-li, HUANG Wen-qi, HUANG Yi-fan

(广西分析测试研究中心, 广西南宁 530022)

(Guangxi Research Center of Analysis and Testing, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:采用离子色谱法测定保鲜水产品中焦磷酸钠、三聚磷酸钠和三偏磷酸钠的含量。该方法通过温度控制和快速萃取法阻止多聚磷酸盐降解,用三氯甲烷和乙酸铅溶液沉淀蛋白,用25mmol/L KOH溶液进行梯度淋洗。研究结果显示,3种被测物的检出限分别为3mg/kg、2mg/kg、3mg/kg,线性相关系数 r 为0.9995~0.9997,回收率为92.7%~101.2%,相对标准偏差小于2%。该检测方法简便、快速、重复性好。

关键词:离子色谱法 水产品 多聚磷酸盐

中图分类号:O657 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2010)03-0270-03

Abstract: The polyphosphate in fresh-keeping aquatic product was determined by ions chromatography. During the detection, the degradation of polyphosphate was prevented by controlling temperature and rapid extraction. The chloroform and lead acetate were used for protein precipitation. The gradient elution of 25mmol/L KOH solution can separate and determine the amount of sodium pyrophosphate, sodium triphosphate and sodium trimetaphosphate. The results showed that the limitation of detection of three compounds were 3mg/kg, 2mg/kg and 3mg/kg; the linear relevant factor were from 0.9995 to 0.9997; the recovery were from 92.7% to 101.2%. The detection method was accurate, rapid and reproducible.

Key words: ion chromatography method, aquatic product, polyphosphate

多聚磷酸盐是亲水性很强的水分保持剂,它能很好地使食品中所含的水分稳定下来,起到保持水分,调节pH值,改善口感的作用,同时还可以提高产品的出成率,已被广泛用于水产品的保存和运输当中^[1]。正确使用多聚磷酸盐,可使肉制品保水性、结着性变好,切片的组织状态无间隔,成为具有高质量标志的肉制品。在少盐的肉制品中,多聚磷酸盐是不可缺少的,加入多聚磷酸盐后,即使加入1%的盐,也能使肉馅溶解。各种多聚磷酸盐的用量在0.4%~0.5%为最佳,若使用的磷酸盐剂量太大,不仅不能提高肉制品的质量,反而使肉制品有一股不好闻的磷酸盐味和肥皂味^[2],还会在瘦肉比例大的

品种中形成橡胶化组织。研究表明,人体摄入大量多聚磷酸盐会促进血液凝结,其降解产物也可能增大摄入者心脑血管疾病的发生率^[3]。因此世界各国都已明确规定肉类食品中多聚磷酸盐的加入量。

多聚磷酸盐常规的测定方法是,将多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,这些方法都无法区别多聚磷酸盐的形态。离子色谱法是很好的—种测定阴离子的方法,具有同时分离测定多种阴离子的特点,能有效分辨出离子形态,可以避免在测定多聚磷酸盐时,由于样品自身带有的水溶性磷酸盐对测定结果产生干扰,影响其检测准确度^[4]。水产品中含有大量蛋白质和活性物质,多聚磷酸盐易受温度及活性物质作用分解,而影响测定结果的准确性。如何有效去除蛋白质,选择最佳浸提温度和时间,优化仪器测定参数,克服其干扰,提高检测精度,有效分离和准确测定冰冻水产品

收稿日期:2010-04-25

作者简介:韦小焯(1982-),女,助理工程师,主要从事大型精密仪器分析工作。

中残留的焦磷酸钠、三聚磷酸钠和三偏磷酸钠含量,是本研究的主要目的。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

采用戴安公司 ICS-1500 型离子色谱仪,配有离子排斥分析柱 ASRS-ULTRAI,在线淋洗系统,25 μ l 定量管,ASRS 循环模式抵制所需要的高浓度氢氧化钠,梯度淋洗。Ionpac as11-hc 分析柱,ASRSS 4 MM 抑制器,色谱处理工作站。

多聚磷酸盐混合标准储备液(1.0mg/ml):准确称取磷酸钠、焦磷酸钠、三聚磷酸钠、三偏磷酸钠各 0.1000g,稀释定容至 100ml;试验用水为超纯去离子水:经超纯水制备系统制备,电阻 $>18.2\text{M}\Omega$;100mmolKOH 淋洗液;20%乙酸铅溶液:称取 20g 乙酸铅,加入超纯去离子水溶解并定容到 100ml;三氯乙酸、三氟乙酸、三氯甲烷试剂。

临用前配制浓度分别为 0mg/L、1.0mg/L、4.0mg/L、12.0mg/L、40.0mg/L、100.0mg/L 的多聚磷酸盐混合标准使用溶液。

1.2 样品处理

将样品充分捣碎成泥,称取 10g 放入 50ml 具塞离心管中,加入 40ml 去离子水,涡旋振荡 1min,于 0 $^{\circ}$ C 放置 30min,加入 5ml 三氯甲烷,10ml 乙酸铅溶液,摇匀,以 5000r/min 离心 5min,取上层水相过滤膜(0.22 μ m),上机前稀释 10 倍后测定。

1.3 梯度淋洗过程

采用 KOH 溶液进行梯度淋洗:0~5min 内 25mmol/LKOH 淋洗,5~10min 淋洗液浓度逐渐增加到 60mmol/L,后持续以 60mmol/L 浓度淋洗 3min,再在 3min 内将淋洗液的浓度降回至 25mmol/L。淋洗液流速为 1.0ml/min;进样量为 25 μ l。

2 结果与分析

2.1 浸提温度和时间对多聚磷酸盐稳定性的影响

整个提取过程须控制在低温中进行^[5]。取 10g 空白罗非鱼样品 3 份,分别添加焦磷酸钠、三聚磷酸钠、三偏磷酸钠的多聚磷酸盐混合标准溶液,使样品中多聚磷酸盐的含量为 5g/kg,在 0 $^{\circ}$ C、25 $^{\circ}$ C 和 60 $^{\circ}$ C 三个温度区下分别放置浸提 2h、4h、6h 3 个时间段的沉淀去蛋白试验,过滤后立即检测,以考察浸提温度和浸提时间对多聚磷酸盐稳定性的影响,结果见表 1。由表 1 结果可见,在 25 $^{\circ}$ C 环境中,水产品中活

性物质降解多聚磷酸盐反应为主,在 3 个时间段下其加标回收率范围分别为:焦磷酸钠 91.0%~76.2%、三聚磷酸钠 92.4%~75.2%、三偏磷酸钠 91.6%~75.0%;而在 60 $^{\circ}$ C 温度环境中,由于高温活性物质反应受到抑制,以多聚磷酸盐水解反应为主,在三个时间段下其加标回收率范围分别为:焦磷酸钠 86.8%~73.0%、三聚磷酸钠 90.6%~72.8%、三偏磷酸钠 95.2%~72.4%;而样品前处理浸提过程保持在 0 $^{\circ}$ C 温度下,放置浸提 2h 时,其浸提的焦磷酸钠、三聚磷酸钠、三偏磷酸钠结果最为理想,其回收率分别为 96.4%、95.0%、94.4%。而在 4h 和 6h 的时间其回收率分别为 94.6%和 91.4%,93.6%和 92.2%,93.0%和 91.8%。因为样品前处理过程中在 0 $^{\circ}$ C 温度的环境中进行,通过低温减缓多聚磷酸盐自身水解速度,同时抑制酶活性,降低活性物质与多聚磷酸盐的反应速率,其回收效果相对较好。因此选择在 0 $^{\circ}$ C 低温条件下,浸提 2h,提取多聚磷酸盐进行测定为宜。

表 1 多聚磷酸盐在不同温度和时间中稳定性的测试结果

组分	温度 ($^{\circ}$ C)	浸提 2h		浸提 4h		浸提 6h	
		含量 (g/kg)	回收率 (%)	含量 (g/kg)	回收率 (%)	含量 (g/kg)	回收率 (%)
焦磷酸钠	0	4.82	96.4	4.73	94.6	4.57	91.4
	25	4.55	91.0	4.21	84.2	3.81	76.2
	60	4.34	86.8	4.06	81.2	3.65	73.0
三聚磷酸钠	0	4.75	95.0	4.68	93.6	4.61	92.2
	25	4.62	92.4	4.11	82.2	3.76	75.2
	60	4.53	90.6	4.05	81.0	3.64	72.8
三偏磷酸钠	0	4.72	94.4	4.65	93.0	4.59	91.8
	25	4.58	91.6	4.16	83.2	3.75	75.0
	60	4.76	95.2	4.02	80.4	3.62	72.4

2.2 沉淀剂的选取

选用三氯乙酸、三氟乙酸、三氯甲烷和乙酸铅作为蛋白沉淀剂对比试验。实验表明,使用三氯乙酸和三氟乙酸,沉淀效果较好,但是在前处理过程中,离心后残余的三氟乙酸和三氯乙酸对多聚磷酸盐的色谱峰有干扰,分离效果依然不理想。再尝试同时使用三氯甲烷和乙酸铅两种沉淀剂对样品进行处理,三氯甲烷去除样品中油脂,乙酸铅使蛋白质变性并产生白色絮状物,吸附溶液中蛋白质颗粒,经过离心机高速离心后,溶液分层效果好,不带入任何杂质干扰。从图 1 可以看出乙酸根在磷酸根之前出峰,不影响测定,而且磷酸根、焦磷酸根、三聚磷酸根、三偏磷酸根 4 种磷酸盐的色谱峰分离效果好。这表明,同时

采用了三氯甲烷和乙酸铅作为沉淀剂为佳。

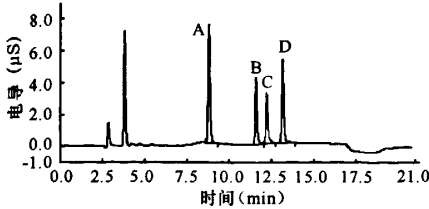


图1 测定样品中多聚磷酸盐的色谱

A: 磷酸根; B: 焦磷酸根; C: 三聚磷酸根; D: 三偏磷酸根。

2.3 方法的检出限、精密度和回收率

2.3.1 检出限和精密度

测定磷酸钠、焦磷酸钠、三聚磷酸钠、三偏磷酸钠的混合系列标准溶液,配制的浓度分别为 0mg/L、1.0mg/L、4.0mg/L、12.0mg/L、40.0mg/L、100.0mg/L,以其浓度和峰面积对应绘制标准曲线。线性关系、相关系数的统计结果如表 2 所示。

表 2 线性关系和相关系数

组分	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数
磷酸钠	0~100	$Y = 18.82X + 1.14$	0.9995
焦磷酸钠	0~100	$Y = 12.45X + 1.26$	0.9996
三聚磷酸钠	0~100	$Y = 13.98X + 1.51$	0.9997
三偏磷酸钠	0~100	$Y = 9.634X + 0.39$	0.9996

测定平行试样 6 次的相对标准偏差 RSD 值并统计检出限。磷酸钠检出限为 3mg/kg,相对标准偏差为 1.87%;焦磷酸钠检出限为 2mg/kg,相对标准偏差为 1.75%;三聚磷酸钠检出限为 3mg/kg,相对标准偏差为 1.73%;三偏磷酸钠检出限为 2mg/kg,相对标准偏差为 1.78%。

2.3.2 回收率

测定冻虾仁、冻瑶柱、冻罗非鱼片、冻鲑鱼片样品中添加磷酸钠、焦磷酸钠、三聚磷酸钠、三偏磷酸钠的多聚磷酸盐混合标准溶液各 5 mg/kg。各组加标测得的回收率为 92.7%~101.2%(表 3),方法的

准确度比较高。

表 3 4 种样品的加标回收率试验结果

被测样品	回收率(%)			
	磷酸钠	焦磷酸钠	三聚磷酸钠	三偏磷酸钠
冻虾仁	93.2	98.6	97.3	97.4
冻瑶柱	94.1	99.8	98.6	101.2
冻鲑鱼片	92.7	97.3	96.2	96.6
冻罗非鱼片	93.5	98.9	97.5	97.7

3 结束语

本试验采用水萃取法,用三氯甲烷和乙酸铅溶液同时作为沉淀剂沉淀分离蛋白,样品前处理浸提过程保持在 0℃ 温度下,放置浸提 2h 时,浸提冷冻虾仁、鱼片等保鲜水产品中的多聚磷酸盐,用离子色谱法分离并同时测定保鲜水产品中残留的焦磷酸盐、三聚磷酸盐和 三偏磷酸盐含量。该方法提取快速,操作简便,测定重现性好,准确度高,检出限低,测定标准溶液浓度在 0~100 mg/L 范围内呈良好线性关系。

参考文献:

- [1] 王秀霞,胡坤,方少瑛,等.多聚磷酸盐对猪肉肉质构特性的影响研究[J].肉类工业,2006(3):17-19.
- [2] 高瑞昌.鲮鱼中多聚磷酸盐水解机理及无磷保水剂的研究[D].青岛:中国海洋大学,2007.
- [3] 张双灵.水产加工品中几种安全性因素危害分析、残留量检测与控制手段展望[D].杨凌:西北农林科技大学,2005.
- [4] 牟世芬,刘克纳,丁晚静.离子色谱方法及应用[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [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.

(责任编辑:尹 闯)

科学家实现简单吡啶不对称氢化

芳香化合物的不对称氢化,不仅要破坏芳香性,而且需要一次氢化多个不同类型的双键,是氢化领域具有挑战性的课题。近年来,我国科研人员一直致力于发展用于芳香化合物的不对称氢化的新策略,并成功发展了两类用于含氮芳香化合物的不对称氢化的活化策略:(1)利用分子碘活化催化剂生成高活性的催化物种,实现了喹啉、喹啉啉和部分吡啶的不对称氢化,对映选择性达到 96%;(2)利用氯化物活化底物的策略,实现了喹啉和异喹啉的不对称氢化。

最近,科研人员采用布朗斯特酸对吡啶中的双键进行质子化而使吡啶得到活化,然后利用手性钌催化剂首次实现了简单吡啶的不对称氢化,对 2-取代和 2,3-二取代吡啶反应均能很好地进行,最高对映选择性均能达到 96%。为手性二氮吡啶衍生物的合成提供了一条方便、简洁的新途径。(据科学网)