

肉制品磷酸盐含量调查与限量研究

臧明伍, 王守伟, 乔晓玲, 吕 玉, 史智佳

(中国肉类食品综合研究中心, 北京 100068)

摘 要: 系统调研国内外肉与肉制品磷酸盐限量标准, 对8大类1015个肉制品样品的磷酸盐含量进行测定, 研究肉制品中磷酸盐残留限量。结果表明: 与国际食品法典委员会(CAC)标准相比, 我国肉制品中磷酸盐最大使用限量偏高, 残留限量缺乏标准; 常见肉制品中磷酸盐含量的范围为0.62~16.2g/kg, 中位值为6.09g/kg, 平均值为6.43g/kg, 中位值低于平均值, 不同种类的常见肉制品中磷酸盐含量存在显著差异($P<0.05$), 不同种类的副产物肉制品中磷酸盐含量差异不显著($P>0.05$); 最大残留限量因产品种类不同各有差别。

关键词: 肉制品; 磷酸盐; 调查; 限量; 标准

Investigations of Phosphate Content and Limit in Meat Products

ZANG Ming-wu, WANG Shou-wei, QIAO Xiao-ling, LU Yu, SHI Zhi-jia

(China Meat Research Centre, Beijing 100068, China)

Abstract: Limit standards for phosphate content in meat and meat products used in and outside of China were surveyed systematically. Phosphate content in 1015 samples from 8 categories of meat products was determined. China' maximum use limit of phosphates was higher than the CAC standard, and no maximum residue limit was available in China. Phosphate content in 1015 samples of meat products was in the range of 0.62—16.2 g/kg with a median of 6.09 g/kg and an average of 6.43 g/kg. Moreover, significant differences existed among different categories of meat products ($P<0.05$). However, no significant difference was observed among different categories of meat by-products ($P>0.05$). Maximum residue limits of phosphates depended on the category of meat products.

Key words: meat products; phosphate; investigation; limit; standard

中图分类号: TS251.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-8123(2012)07-0016-05

磷酸盐是目前世界各国应用范围最广泛的食物添加剂。在肉制品加工中, 添加磷酸盐可以增强肌肉蛋白质在盐水体系统中的溶解性, 提高持水性, 同时能用于控制肉制品颜色、微生物以及螯合金属离子和抑制酸败等^[1]。磷酸盐在高质量浓度情况下(0.4~0.5g/100mL), 会产生金属涩味。过量添加会危害身体健康, 导致短时间的腹痛与腹泻、长时间的骨骼钙化^[2]。国际食品法典委员会(CAC)以及欧美等发达国家明确规定了在肉制品加工中磷酸盐的使用限量。GB 2760—2011《食品添加剂使用标准》规定在预制肉制品和熟肉制品中, 磷酸盐最大使用量为5.0g/kg(可单独使用或混合使用, 最大使用量以磷酸根 PO_4^{3-} 计)^[3]。在最初公布的GB 2726—2005《熟肉制品卫生标准》中规定了熟肉制品中复合磷酸盐的残留量(复合磷酸盐的残留量包括了天然含有磷酸盐和添加的磷酸盐总量), 熏煮火腿 $\leq 8.0\text{g/kg}$, 其他熟肉制品 $\leq 5.0\text{g/kg}$ (以

PO_4^{3-} 计)^[4]。近些年, 由于原料肉中磷酸盐本身含量过高, 导致肉制品中磷酸盐超标问题比较普遍^[5-6]。2006年GB 2726—2005《熟肉制品卫生标准》将磷酸盐的限量值取消。本实验针对国内肉类工业磷酸盐使用不规范的现象, 系统调研国内外肉与肉制品磷酸盐限量标准, 并对我国肉制品磷酸盐含量进行测定, 旨在确定肉制品磷酸盐残留限量, 以对我国肉和肉制品中磷酸盐的安全监测与标准制定提供具有科学指导。

1 材料与方法

1.1 样品采集

综合考虑产区分布特点、居民日常饮食习惯及市场消费情况等因素, 共抽取8大类1015个肉制品样品进行测定。样品的采集方法参照CCGF 113—2008《产品质量监

收稿日期: 2012-06-04

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项经费项目(200903012)

作者简介: 臧明伍(1981—), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为肉品科学和加工技术。E-mail: zangmw@126.com



督查实施规范肉制品》^[7]执行。样品运输过程中存放在保温箱(内放冰块), -20℃冷冻保存。

1.2 试剂与仪器

硝酸溶液: 硝酸、水体积比为1:2; 2.5g/L偏钒酸铵溶液: 称0.25g偏钒酸铵, 将其溶于沸水中, 待冷却后加入硝酸溶液2mL, 用水稀释至100mL, 混匀; 50g/L钼酸铵溶液: 称5g钼酸铵溶于80mL 50℃温水中。冷却后用水稀释至100mL, 混匀; 显色剂: 将硝酸溶液、偏钒酸铵溶液、钼酸铵溶液各1份等体积混合; 100μg/mL磷标准溶液: 将磷酸二氢钾在(103±2)℃烘箱中干燥3h, 冷却, 准确称取0.4394g溶于水中, 移入1000mL的容量瓶, 用水稀释至刻度, 混匀。

AEL-160-11电子分析天平、PA-6磁力搅拌机、100-20分光光度计 日本岛津公司; 坩埚; WH82绞肉机 德国Seydelmann公司; SX2-4-10马氟炉 天津市科学器材设备

厂; SFP-625干燥箱 日本Toyo公司; 电热板。

1.3 测定方法

磷酸盐含量的测定: 采用GB/T 9695.4—2009《肉与肉制品总磷含量测定》中规定的比色法^[8], 根据测得的总磷浓度折算出样品中磷酸盐浓度, 以 PO_4^{3-} 计。

保水性的测定: 解冻过程中以汁液损失来反映肉的保水性; 滚揉后肉的保水性由滴水损失、离心损失来反映, 具体测定方法见参考文献[9]。

1.4 数据统计分析

采用Excel 2007进行数据的基本处理, 采用SPSS16.0进行非参数检验等统计分析, 置信水平为 $P=0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 国内外肉与肉制品磷酸盐限量标准调查

表1 国内外肉与肉制品磷酸盐限量标准^[3-4,10-11]

Table 1 Limit standards for phosphate content in meat and meat products used in and outside of China^[3-4,10-11]

国家或地区及国际组织	磷酸盐种类	肉与肉制品	限量	备注
中国	焦磷酸钠	预制肉制品、熟肉制品	最大使用量5.0g/kg	GB 2760—2007(已作废)
		预制肉制品、熟肉制品	最大使用量3.0g/kg	
	磷酸三钠	肉罐头类	最大使用量0.5g/kg	
		预制肉制品、熟肉制品	最大使用量5.0g/kg	
	六偏磷酸钠	肉罐头类	最大使用量1.0g/kg	
		肉罐头类	最大使用量1.0g/kg	GB 2726—2005, 包括肉类本身所含的磷酸盐, 不包括干制品。该限量已于2006年取消
	三聚磷酸钠	肉罐头类	最大使用量1.0g/kg	
		熏煮火腿	最大残留量8.0g/kg(以 PO_4^{3-} 计)	
	复合磷酸盐	其他肉制品	最大残留量5.0g/kg(以 PO_4^{3-} 计)	
CAC	磷酸、焦磷酸二氢二钠、焦磷酸钠、磷酸二氢钙、磷酸二氢钾、磷酸氢二铵、磷酸氢二钾、磷酸氢钙、磷酸三钙、磷酸三钾、磷酸三钠、六偏磷酸钠、三聚磷酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠	预制肉制品、熟肉制品	最大使用量5.0g/kg, 可单独使用或混合使用, 最大使用量以磷酸根(PO_4^{3-})计	GB 2760—2011(现行有效)
		整块或分割的冷冻加工的畜、禽肉和野味; 加工的碎畜、禽肉和野味制品	最大使用量2200mg/kg; 最大残留: 午餐肉、熟制腌火腿、熟制腌猪蹄筋、熟制腌肉肠等, 天然含有和添加的磷酸盐8000mg/kg, 磷酸盐(一元、二元和多元)钠盐和钾盐3000mg/kg, 肉羹和肉汤, 磷酸盐总量1000mg/kg。以 P_2O_5 计	CODEX STAN 192—1995, 2011年修订
美国	三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、焦磷酸二钠等	未规定具体食品	该物质在符合GMP时属于一般公认安全的	

续表1

国家或地区及国际组织	磷酸盐种类	肉与肉制品	限量	备注
欧盟	三磷酸盐类、焦磷酸盐、 聚磷酸盐	肉制品	最大使用量5g/kg	最大用量参考生产指导量 进行。在下列应用中，磷 酸和磷酸盐E338、E339、 E340、E341、E343、 E450、E451和E452单独 添加或混合添加(以P ₂ O ₅ 计)
澳大利亚、 新西兰	三磷酸盐类、焦磷酸盐、 聚磷酸盐	加工的肉、禽肉和野味；加工 的碎肉、禽肉和野味；香肠和 含未加工生肉的灌肠	遵守GMP	未加工畜、禽、野味生肉；鲜 禽肉中不得添加
加拿大	焦磷酸钠、磷酸二氢钠、磷酸 氢二钠、磷酸钠(磷酸三钠、 三磷酸钠，三盐基磷酸钠)、 六偏磷酸钠、酸式焦磷酸钠	固体切片禽肉；固体切片肉； 精肉；精肉副产品；精禽肉及 副产品	混合或单独使用，总量占0.5%的 附加磷酸盐，以二盐基的磷酸钠 (Na ₂ HPO ₄)计	用注射或封盖的方法加工禽 类或禽类肉制品；GMP并与 B.22.021(e)一致；真空腌制猪 肉、牛肉和羊肉片；GMP并与 B.14.009(f)和B.14.031(h)一致
日本	多聚磷酸钾、焦磷酸钠、六 偏磷酸钠、酸性焦磷酸钠	未规定具体食品	允许使用	
韩国	焦磷酸钠、聚磷酸钠、偏磷 酸钠、酸性焦磷酸钠	未规定具体食品	允许使用	
新加坡	焦磷酸钠、磷酸钠(单盐基、 双盐基及三盐基)	未规定具体食品	允许使用	
南非				肉制品方面无相关限量标准
印度				肉制品方面无相关限量 标准，2011年8月5日生效
俄罗斯	焦磷酸盐、磷酸钠类、多聚 磷酸盐、三聚磷酸盐	肉制品	5g补充磷酸盐加入1kg肉末中； 肉和蔬菜制品抛光4g/kg	磷酸钾(E340)、磷酸钙 (E341、542)、磷酸镁 (E343)、磷酸钠(E339)、 焦磷酸(E450)、三聚磷酸 盐(E451)、多聚磷酸钾 (E452)，补充磷酸盐单独 或联合使用，转化成P ₂ O ₅
菲律宾	焦磷酸钠、磷酸钠类、六偏 磷酸盐、三聚磷酸盐	未规定具体食品	GMP	1984/1/1
中国香港				肉制品方面无相关限量标准
中国澳门	焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六 偏磷酸钠		允许使用	
中国台湾	焦磷酸钠、聚磷酸钠、三聚 磷酸钠、磷酸氢二钠、偏磷 酸钠	肉制品及鱼肉炼制品	用量以PO ₄ ³⁻ 计为<3g/kg	限于食品制造或 加工必须时使用

由表1可以看出，国内外肉与肉制品标准中磷酸盐使用均有严格规定，其中CAC限量标准最为严格，同时规定了磷酸盐的最大使用量和肉制品中的残留限量，相对而言，我国磷酸盐最大使用限量标准偏高，残留限量标准缺失。

2.2 肉制品中磷酸盐含量调查

如表2所示，在所有样品中，磷酸盐含量的范围为0.62~16.2g/kg，中位值为6.09g/kg，平均值为6.43g/kg，中位值低于平均值，表明肉制品中磷酸盐含量多数处于低端水平。25百分位点、50百分位点、75百分位点、90百分位点和95百分位点磷酸盐含量分别为4.94、6.09、7.63、9.52、11.73g/kg。

表2 不同种类肉制品中的磷酸盐含量
Table 2 Comparison of phosphate content in meat by-products

肉制品种类	样本量	肉制品中磷酸盐含量/(g/kg)			
		范围	中值	平均值	标准差
熏煮火腿	185	1.77~13.2	7.23	7.20	1.69
熏煮香肠	370	1.44~11.5	5.85	5.91	1.42
酱卤肉制品	253	0.62~12.4	4.86	5.07	2.06
腌腊肉制品	94	2.57~13.8	6.00	6.77	2.85
熏烧烤肉制品	52	3.84~11.8	7.12	7.02	1.66
常见肉制品	954	0.62~13.8	5.95	6.08	2.00
熟猪肝	34	6.76~16.2	11.95	11.65	1.74
熟牛肝	12	9.98~13.5	12.25	12.22	0.97
熟羊肝	15	10.7~13.2	11.4	11.66	0.79
副产物肉制品	61	6.76~16.2	12.00	11.76	1.43
总计	1015	0.62~16.2	6.09	6.43	2.39

而常见肉制品样品中磷酸盐含量的范围为0.62~13.8 g/kg, 中位值为5.95g/kg, 平均值为6.08g/kg, 75百分位点、90百分位点和95百分位点磷酸盐含量分别为7.25、8.58、9.29g/kg。副产物肉制品样品中磷酸盐含量的范围为6.76~16.2g/kg, 中位值为12.00g/kg, 平均值为11.76 g/kg, 75百分位点、90百分位点和95百分位点磷酸盐含量分别为12.6、13.2、13.5g/kg。

2.2.1 肉制品样品中磷酸盐含量

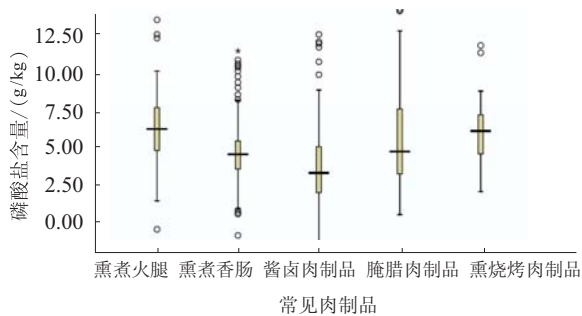


图1 常见肉制品中磷酸盐含量对比图

Fig.1 Comparison of phosphate content in common meat products

如图1所示, 经Kruskal-Wallis多样本非参数检验, 不同种类的常见肉制品中磷酸盐含量存在显著差异 ($P < 0.05$), 其中熏煮火腿中磷酸盐含量最高, 磷酸盐含量范围为1.77~13.2g/kg, 中位值为7.23g/kg, 平均值为7.20g/kg; 其次为熏烧烤肉制品, 磷酸盐含量范围为3.84~11.82g/kg, 中位值为7.12g/kg, 平均值为7.02g/kg; 酱卤肉制品中磷酸盐含量最低, 磷酸盐含量范围为0.62~12.4g/kg, 中位值为4.86g/kg, 平均值为5.07g/kg。

2.2.2 副产物肉制品样品中磷酸盐含量对比分析

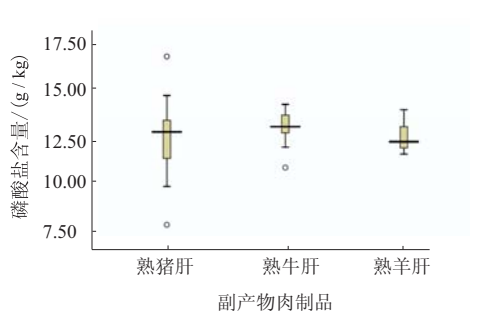


图2 副产物肉制品中磷酸盐含量对比图

Fig.2 Contrast of the background concentration of phosphate in samples of 5 species of byproducts

由图2可知, 经Kruskal-Wallis多样本非参数检验, 不同种类的副产物肉制品中磷酸盐含量差异不显著 ($P > 0.05$), 其磷酸盐含量普遍较高, 其中熟猪肝中磷酸盐含量中位值达到11.95g/kg, 平均值为11.65g/kg。熟牛肝中磷酸盐含量

中位值则达12.25g/kg, 平均值为12.22g/kg。熟羊肝磷酸盐含量中位值为11.4g/kg, 平均值为11.66g/kg。

2.3 磷酸盐最大残留量确定

我国残留限量值(MRLs)制定程序尚在完善中, 本研究参照国际基于田间实验数据制定农药MRLs方法, 得出肉制品中磷酸盐限量待选值。如表3所示, CA法计算得到的MRLs普遍高于95百分位点值。在MRLs的制定中, 通常选取小者为最终的MRLs^[12-15]。因此选取MRL待选值2为最终的残留限量值, 即在此限量范围内, 95%的肉制品合格, 是现实可行的。

表3 肉制品中磷酸盐待选值

Table 3 Alternative MRLs for phosphate content in meat products

产品类别	MRL待选值1/(g/kg)	MRL待选值2/(g/kg)
熏煮火腿	12.27	9.54
熏煮香肠	10.17	8.39
酱卤肉制品	11.25	8.47
腌腊肉制品	15.32	12.14
熏烧烤肉制品	12.0	9.21
常见肉制品	12.08	9.29
熟猪肝	16.87	13.68
熟牛肝	15.13	13.34
熟羊肝	14.03	13.06
副产物肉制品	16.05	13.30

注: MRL待选值1选用美国加州农药管理局方法(CA法): $MRL_{ca} = \bar{x} + 3s$, 式中: $\bar{x}$ 为数据平均值; s 为数据的标准偏差。MRL待选值2采用95百分位值。

3 讨论

从不同种类肉制品磷酸盐含量调查结果来看, 肉制品中磷酸盐含量的范围为0.62~16.2g/kg, 中位值为6.09g/kg, 平均值为6.43g/kg, 中位值略低于平均值, 说明较多的肉制品磷酸盐含量处于低端水平。但不容忽视的是, 所有肉制品种类的磷酸盐含量最大值均超过10.0g/kg, 熏煮火腿、熏煮香肠、酱卤肉制品、腌腊肉制品、熏烧烤肉制品最大值分别达到13.2、11.5、12.4、13.8、11.8g/kg, 而以副产物为原料加工的制成品更高, 熟猪肝、熟牛肝、熟羊肝分别达到16.2、13.5、13.2g/kg, 均远高于原国标中要求的限量。造成这种现状的原因, 除了原料本底磷酸盐含量过高的因素外, 加工过程中磷酸盐的不规范使用同样值得关注。

根据国内外肉与肉制品磷酸盐限量标准调研结果来看, CAC、欧盟、加拿大、俄罗斯等国家和地区均对磷酸盐在肉制品中的最大使用量做出了严格的限定, 其中CAC也制定了残留限量标准; 美国、澳大利亚、新西兰、菲律宾等国, 要求遵守GMP规定。我国肉制品加工行业整体发展水平较低, 仅对加工过程中的磷酸盐使用



量进行规定,并不能确保磷酸盐的规范使用。对磷酸盐残留限量加以规定,制定科学合理的限量标准,对于规范磷酸盐的使用是较为现实可行的。选取调查样本的95百分位点作为磷酸盐残留限量标准,可以满足95%的肉制品合格率。依照此结果,熏煮火腿、熏煮香肠、酱卤肉制品、腌腊肉制品和熏烧烤肉制品残留限量分别可以制定为9.54、8.39、8.47、12.14、9.21g/kg。考虑到目前已经存在的加工中过多使用磷酸盐的情况,可以在此基础上适当从严要求磷酸盐的限量。调查结果中副产物肉制品磷酸盐含量普遍较高,应引起注意。目前国家肉制品生产许可中并没有副产物肉制品分类,鉴于本次调查中该类肉制品中的高磷酸盐含量,需完善其磷酸盐限量要求,加强该类肉制品的监管力度。

参考文献:

- [1] 南庆贤. 肉类工业手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 201-203.
- [2] 乔晓玲. 肉类制品精深加工实用技术与质量管理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 109-111.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB 2760—2011 食品添加剂使用标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [4] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 2726—2005 熟肉制品卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [5] 张迎阳, 乔晓玲, 朱彤, 等. 酱卤类肉制品中磷酸盐超标问题的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(3): 166-168.
- [6] 乔晓玲, 张迎阳. 肉类工业面临新的磷酸盐问题[J]. 肉类研究, 2004(4): 36-38.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局. CCGF 113—2008 产品质量监督抽查实施规范 肉制品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 9695.4—2009 肉与肉制品总磷含量测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [9] 蔡淑伟. 冷却猪肉保水性的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2004.
- [10] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 2760—2007 食品添加剂使用卫生标准(已作废)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [11] 国家食品药品监督管理局. 国际食品法典标准汇编(第四卷)[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [12] 龚勇. 农药最大残留限量值的制定[J]. 农药科学与管理, 2010, 31(4): 26-28.
- [13] 陈振山, 钱传范, 李文志, 等. 北美自由贸易协定指导文件: 基于大田试验数据制定农药最大残留限量的指导意见(一)[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(4): 38-44.
- [14] 陈振山, 钱传范, 李文志, 等. 北美自由贸易协定指导文件: 基于大田试验数据制定农药最大残留限量的指导意见(二)[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(5): 33-38.
- [15] 陈振山, 钱传范, 李文志, 等. 北美自由贸易协定指导文件: 基于大田试验数据制定农药最大残留限量的指导意见(三)[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(6): 33-38.