

# 流动相 pH 对苯甲酸等 5 种食品添加剂反相高效液相色谱行为影响及分析方法的建立

蔡伟谊, 曾 羲, 苏燕瑜, 林子豪, 戚 平\*

(广州市食品检验所, 广州 510410)

**摘要: 目的** 研究反相高效液相色谱中流动相 pH 值对苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、安赛蜜和糖精钠等 5 种食品添加剂色谱行为的影响。**方法** 调节流动相甲醇-乙酸铵 pH 值, 观察在不同品牌色谱柱中苯甲酸等 5 种化合物保留时间、分离度。**结果** 在流动相 pH=6.20±0.05 条件下梯度洗脱, 10 个品牌的 C<sub>18</sub> 色谱柱验证结果表明, 苯甲酸等 5 种化合物均实现了基线分离。5 种食品添加剂在 0.10~100.0 mg/L 范围内线性关系良好 ( $r^2>0.999$ ), 检出限和定量限分别为 0.004~0.008 mg/L、0.01~0.04 mg/L。食品添加剂在调味品、肉制品类等 6 种基质中回收率范围为 90.6%~109.0%, 相对标准偏差为 0.2%~7.2%。**结论** 该方法具有稳定性强、准确、易操作且不需要刻意选择亲水性 C<sub>18</sub> 色谱柱, 适用于调味品、肉制品类等复杂基质的样品添加剂的检测。

**关键词:** pH 值; 高效液相色谱法; 食品添加剂; C<sub>18</sub> 色谱柱

## Influences of pH in mobile phase on chromatographic behaviors of 5 kinds of food additives in reversed-phase high performance liquid chromatographic separation and the establishment of analytical method

CAI Wei Yi, ZENG Xi, SU Yan-Yu, LIN Zi-Hao, QI Ping\*

(Guangzhou Institute for Food Control, Guangzhou 510410, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the effect of mobile phase pH on the chromatographic behavior of 5 kind of food additives such as benzoic acid, sorbic acid, dehydroacetic acid, acesulfame and sodium saccharin in reversed-phase high performance liquid chromatography. **Methods** The pH of methanol-ammonium acetate mobile phase was adjusted to observe the retention time and resolution of 5 kind of compounds such as benzoic acid in different brands of columns. **Results** Gradient elution was performed at the mobile phase pH=6.20±0.05. Validation results of 10 branded C<sub>18</sub> columns showed that benzoic acid and other 4 kinds of compounds had achieved baseline separation. The linear relationship of 5 kind of food additives was good in the range of 0.10–100.0 mg/L ( $r^2>0.999$ ). The limit of detection and limit of quantitative were 0.004–0.008 mg/L and 0.01–0.04 mg/L, respectively. The recoveries of food additives in seasonings and meat products were 90.6%–109.0%. The relative standard deviation was 0.2%–7.2%. **Conclusion** This method is stable, accurate and easy to operate, and does not require deliberate selection of hydrophilic C<sub>18</sub> columns. It is applicable for the detection of sample additives in complex substrates such as

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2016A030313564)

Fund: Supported by Guangdong Provincial Natural Science Fund Project (2016A030313564)

\*通讯作者: 戚平, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: gzsp2000@163.com

\*Corresponding author: QI Ping, Ph.D, Senior Engineer, Guangzhou Institute for Food Control, Guangzhou 510410, China. E-mail: gzsp2000@163.com

seasonings and meat products.

KEY WORDS: pH; high performance liquid chromatography; food additives; C<sub>18</sub> Column

## 1 引言

苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、安赛蜜和糖精钠, 都是常用的食品添加剂<sup>[1-3]</sup>, 其最大使用量及使用范围都必须符合 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》<sup>[4]</sup>的规定。监管发现超量或超范围使用上述 5 种食品添加剂的情况时有发生, 因此一直是食品安全监管重点抽检项目。

目前, 上述食品添加剂的国家标准检测方法都是单组分测定, 速度慢、效率低, 难以满足实际工作需要, 所以多组分食品添加剂检测方法的开发一直是该领域研究热点, 已有大量文献发表, 主要有气相色谱法、液相色谱法、液相色谱质谱法等<sup>[5-12]</sup>。其中液相色谱法前处理简单, 仪器普及率高, 因而研究最详细, 应用前景最广<sup>[5,6]</sup>。尽管液相色谱方法初步实现了 5 种添加剂的同时检测, 但仍然存在脱氢乙酸色谱峰拖尾现象<sup>[7,8]</sup>, 脱氢乙酸、山梨酸和糖精钠的色谱分离度较小、容易相互重叠<sup>[9-11]</sup>, 分析时间长(近 50 min)<sup>[12]</sup>等不足。此外, 因为缺少分离机制研究, 开发的液相色谱分析方法通用性差, 往往不同色谱柱对应不同色谱分析条件, 实际上难以推广运用。

孙美娜<sup>[13]</sup>研究了离子抑制剂(三氟乙酸和乙酸铵)对苯甲酸等 9 种食品添加剂色谱行为的影响, 在最佳流动相条件下实现了 9 种食品添加剂的基线分离。考虑到苯甲酸等 5 种食品添加剂都属于离子型有机化合物(结构式和 pK<sub>a</sub> 如图 1)<sup>[14]</sup>, 在溶液中存在着离子形态与分子形态的解离平衡<sup>[15]</sup>。反相色谱中, 疏水化合物保留时间比较大, 当苯甲酸等食品添加剂发生解离, 即从不带电形式转化为阴离子形式, 疏水性减弱, 保留时间变短。因此, 反相色谱中该类化合物的色谱行为(保留时间、峰对称性、分离度等)与其平衡常数(pK<sub>a</sub>)和流动相 pH 值密切相关。离子抑制剂对苯甲酸等食品添加剂色谱行为的影响和最佳流动相的确立, 理论上也可简化认为是一个根据化合物 pK<sub>a</sub> 优化流动相 pH 的过程<sup>[15]</sup>。

本文重点研究了流动相 pH 对苯甲酸等 5 种食品添加剂色谱保留行为的影响, 探讨了甲醇-乙酸铵流动相体系中各溶质保留行为的变化规律, 建立了同时测定食品中山梨酸、苯甲酸、脱氢乙酸、安赛蜜和糖精钠等 5 种食品添加剂的分析方法。该方法适用不同品牌的色谱柱, 各个添加剂分离度大、峰型对称、时间合理, 精密度和准确度高, 成功应用于饮料、调味品、面制品、肉制品等多种食品基质, 且该方法通过调节流动相的 pH 值实现苯甲酸等 5 个添加剂的分离检测, 为此类食品添加剂日常检测工作提供了参考。

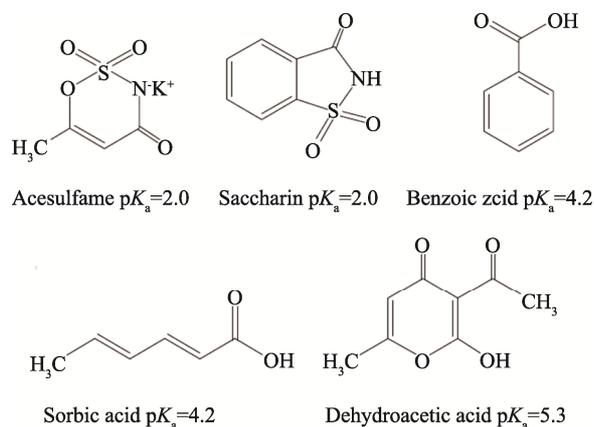


图 1 5 种食品添加剂分子结构式和 pK<sub>a</sub>

Fig.1 Structural formulas and pK<sub>a</sub> values of 5 kinds of food additives

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器、试剂与材料

Waters 2695 液相色谱仪, 配有二极管阵列检测器(美国 Waters 公司); 2600TH 超声波清洗器(上海安谱仪器公司); Synergy 超纯水机系统(法国 Millipore 公司); S470-B 型多功能 pH 测试仪(瑞士梅特勒公司)。

甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 磷酸、乙酸铵(分析纯, 广州化学试剂厂); 脱氢乙酸(纯度 99%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 苯甲酸、山梨酸、安赛蜜、糖精钠(1.0 mg/mL, 中国计量科学研究院)。

CAPCELL PAK ADM C<sub>18</sub> 色谱柱(日本资生堂公司); Phenomenex Luna C<sub>18</sub> 色谱柱(英国菲罗门公司); Shimadzu VP-OD C<sub>18</sub> 色谱柱(日本岛津公司); Agilent XDB-C<sub>18</sub> 色谱柱(英国安捷伦公司); Thermo Hypesil C<sub>18</sub> 色谱柱(美国赛默飞公司); DIO NEX Acclaim C<sub>18</sub> 色谱柱(美国戴安公司); VENUSIL PLUS C<sub>18</sub> 色谱柱(天津博纳艾杰尔公司); ANPU-WP C<sub>18</sub> 色谱柱(上海安谱公司); JADE-PAK ODS-AQ C<sub>18</sub> 色谱柱(广州太玮公司); Kromasil 100 C<sub>18</sub> 色谱柱(美国赛默飞公司)。所有色谱柱规格都为 4.6 mm×250 mm, 5 μm。

调味品、饮料、肉制品类、面制品、酒类、水产品等样品均采购于市售超市与当地农贸市场。

### 2.2 溶液配制

脱氢乙酸标准溶液: 准确称取脱氢乙酸标准品 0.1010 g, 以 10 mL 20 g/L 的 NaOH 溶液溶解, 超纯水定容至 100 mL, 配制成 1.0 mg/mL 的标准溶液。

混合标准溶液配制: 分别吸取一定体积的苯甲酸、山

梨酸、脱氢乙酸、安赛蜜、糖精钠的标准溶液混合后,以一级水为溶剂稀释,配制成浓度为 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 mg/L 的混合标准溶液。

流动相配制: A 相为甲醇(10.0%)-乙酸铵(0.02 mol/L)溶液,准确称取 1.54 g 乙酸铵,少量水溶解,转移至 1000 mL 容量瓶,用 pH 计(S470-B 型多功能 pH 测试仪)加入(1:1, V:V)磷酸-乙酸溶液调至 pH=6.20±0.05,再加入 100 mL 甲醇,纯水定容至刻度,抽滤、超声波脱气后备用; B 相为甲醇。

## 2.3 样品前处理

固体试样均匀取样后粉碎称量,液体试样直接称量。分别称取样品 5 g(精确至 0.01 g),加入 1015 mL 超纯水,超声波提取 15 min,4 000 r/min 离心 5 min,吸取上清液。重复 3 次,合并上清液转移至 50 mL 容量瓶中定容,过 0.45 μm 滤膜待测。

## 2.4 色谱条件

色谱柱: CAPCELL PAK ADM C<sub>18</sub> 柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm); 柱温: 30 °C; 检测器: 190~400 nm 扫描,提取 230 nm 波长; 流速: 1.0 mL/min; 进样体积: 10 μL; 梯度洗脱: 0~3 min, 2% B; 3~12 min, 2%~40% B; 12~16 min, 40% B; 16~17 min, 40%~2% B; 17~20 min, 2% B。

## 3 结果与分析

### 3.1 流动相 pH 对保留时间的影响

为了解流动相 pH 对上述 5 种食品添加剂保留时间的影响,本研究固定流动相梯度洗脱程序,使用 CAPCELL PAK ADM C<sub>18</sub> 柱,流动相 B 保持为甲醇,配制 pH 从 3.0 到 8.5 的甲醇-乙酸铵溶液(0.02 mol/L, A 相),考察 pH 对上述 5 种食品添加剂保留行为的影响。如图-2 数据表明: 1) pH 从 3.0 增加到 8.5 时,安赛蜜、糖精钠的保留时间基本保持不变; 苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸的保留时间逐步减少,且 pH 从 3.0 到 5.5 时,较少幅度较大。主要因为安赛蜜、糖精的 pK<sub>a</sub> 均为 2.0,可由 pK<sub>a</sub> 和 pH 定义可推导出得到公式(1)知,只要 pH ≥ 3.0 时,安赛蜜、糖精钠分子主要以解离形态(阴离子)存在; 而苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸的 pK<sub>a</sub> 值为 4.2、4.2 和 5.3,当流动相 pH 从 3.0 增加到 5.5 时,溶液中溶质分子正处于从结合态到解离态转变的过程,因而保留时间迅速减小。

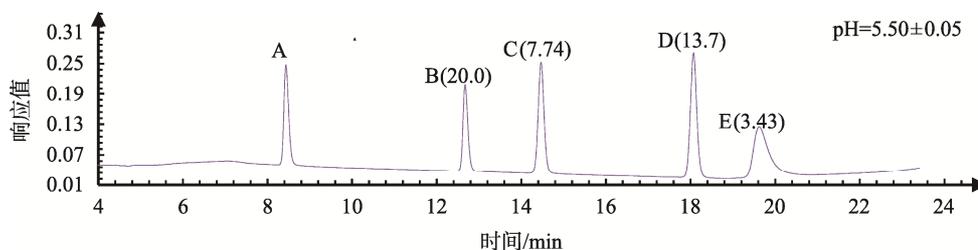


图 3 pH 在 5.50~6.50 时 5 种添加剂的色谱图(分离度)

Fig.3 Chromatograms and peak resolution of 5 kinds of food additives at the range of pH=5.50-6.50

$$pK_a = pH + \log_{10} \frac{[AH]_{\text{结合态浓度}}}{[A]_{\text{解离态浓度}}} \quad (1)$$

(2) pH ≤ 5.0 时,苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸的保留时间太长,山梨酸、脱氢乙酸分离度较小,甚至在 pH=5.0,三者色谱峰完全重叠。

(3) pH ≥ 7.0 时,5 种添加剂,尤其是苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、糖精钠的保留时间比较接近,分离度小,色谱峰完全重叠。因此,考虑到分离时间和分离效果的影响,流动相最佳 pH 应在 5.50~6.50 之间。

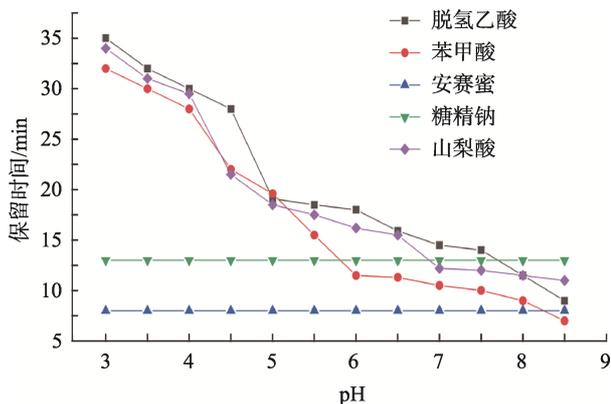
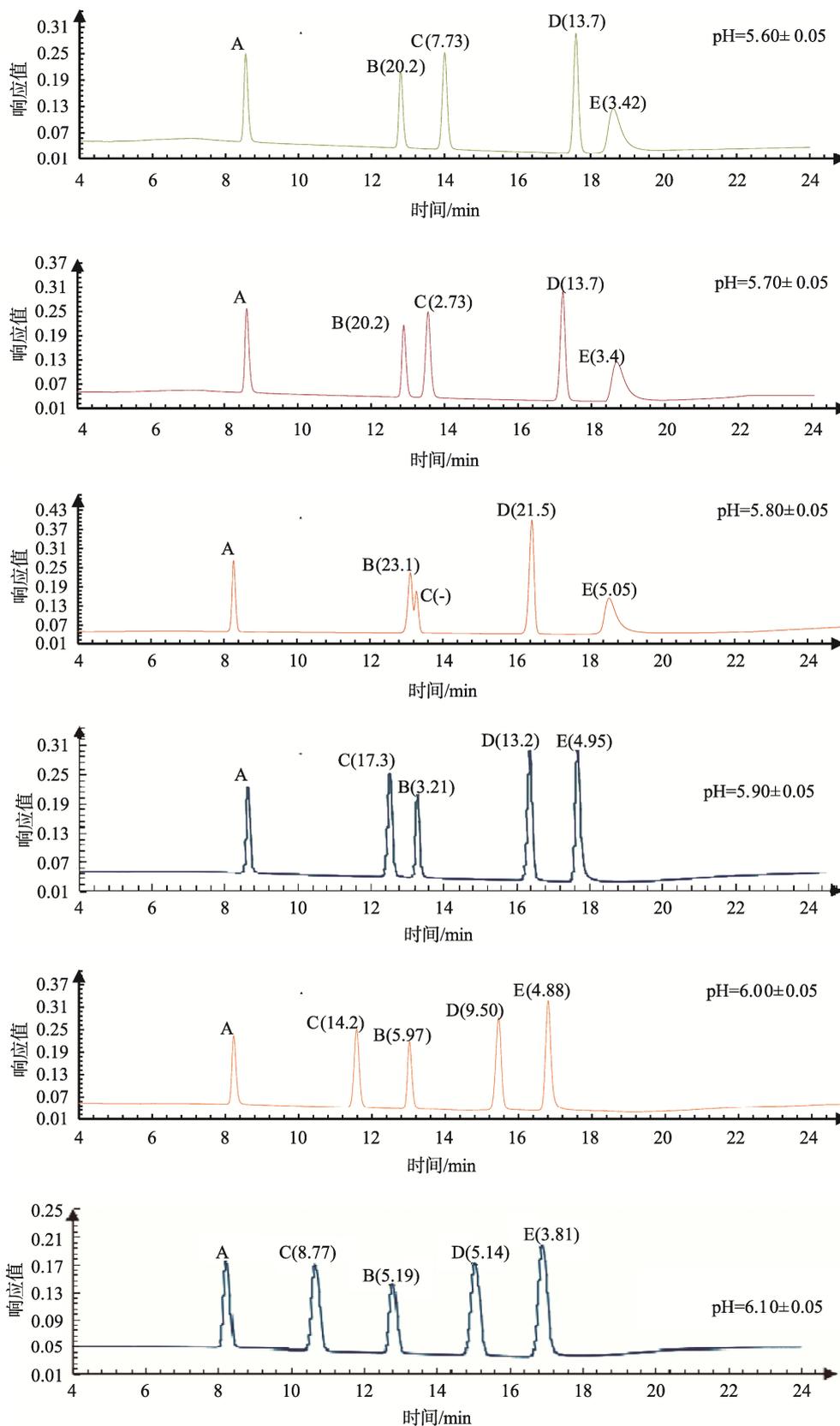


图 2 流动相 pH 对 5 种食品添加剂保留时间的影响

Fig.2 Effects of pH in mobile phase on the retention times of five food additives

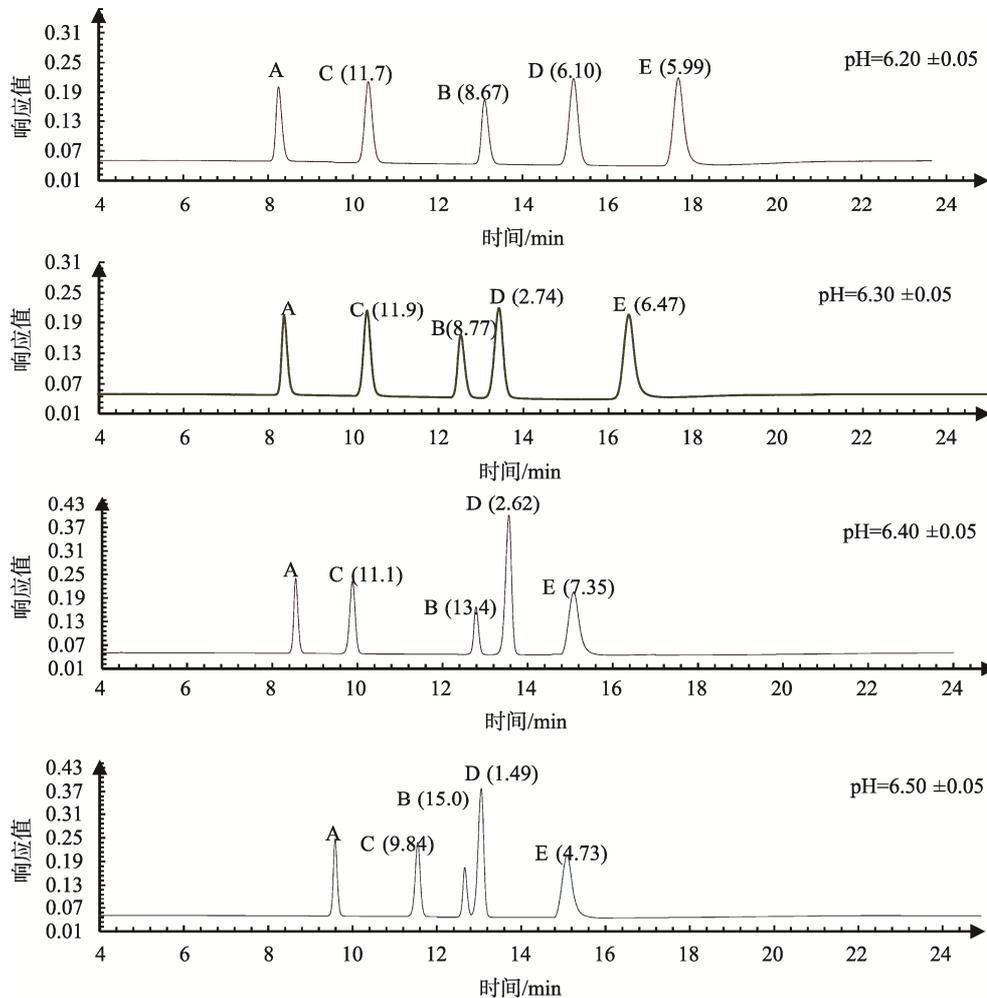
### 3.2 流动相最佳 pH

由于这 5 种添加剂在色谱柱上的保留行为与流动相 pH 密切相关,为进一步优化苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、安赛蜜、糖精钠的分离度和色谱峰形,寻找流动相最佳 pH 及范围,固定流动相梯度洗脱程序,使用 CAPCELL PAK ADM C<sub>18</sub> 柱,流动相 A 相 pH 调至 5.50~6.50,对此 5 种物质进行分离,各色谱图和脱氢乙酸拖尾因子变化分别如图 3 和图 4 所示。由图可知, pH=5.50~6.00 时,脱氢乙酸容易形成拖尾峰,苯甲酸和糖精钠分离度较小,甚至部分重叠; pH ≥ 6.30 时,苯甲酸和山梨酸,分离度从 6.10 急速下降到 2.74,并逐步降低到 1.49,易受样品中杂质峰干扰,从 5 种添加剂的分离度考虑, pH 在 6.00~6.20 时最优。考虑到 pH 越小,色谱柱柱效和寿命下降越快,且 pH=6.20 时脱氢乙酸拖尾因子最小,最终选择 pH=6.20±0.05 作为流动相 pH。



续图 3 pH 在 5.50~6.50 时 5 种添加剂的色谱图(分离度)

Fig.3 Chromatograms and peak resolution of 5 kinds of food additives at the range of pH=5.50-6.50



续图 3 pH 在 5.50~6.50 时 5 种添加剂的色谱图(分离度)

Fig.3 Chromatograms and peak resolution of 5 kinds of food additives at the range of pH=5.50-6.50

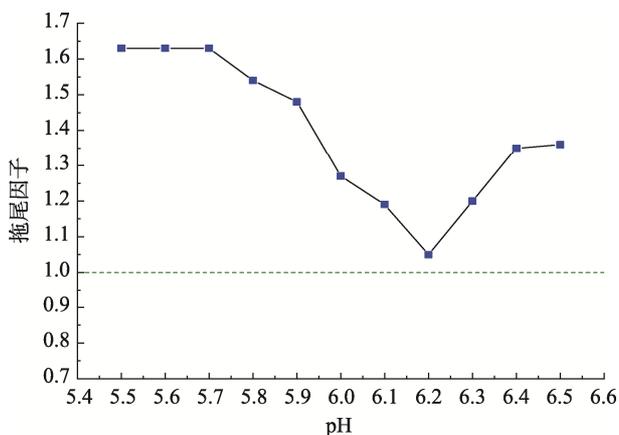


图 4 pH 在 5.50~6.50 时对脱氢乙酸拖尾因子影响

Fig.4 Effects of pH with the range of from 5.50 to 6.50 on tailing factors of dehydroacetic acid peak

### 3.3 C<sub>18</sub> 色谱柱分离效果比较

反相高效液相色谱分析中, 由于不同品牌 C<sub>18</sub> 色谱柱的制备原料、工艺表面处理和键合方式不同, 不同类型的

C<sub>18</sub> 色谱柱分离性能存在一定的差异。为进一步验证方法的通用性, 在相同分析条件下, 本文选择 10 种不同 C<sub>18</sub> 色谱柱都 4.6 mm × 250 mm、粒径为 5 μm, (CAPCELL PAK ADM C<sub>18</sub>、Phenomenex Luna C<sub>18</sub>、Shimadzu VP-OD C<sub>18</sub>、Agilent XDB-C<sub>18</sub>、Thermo Hypesil C<sub>18</sub>、DIONEX Acclaim C<sub>18</sub>、VENUSIL PLUS C<sub>18</sub>、ANPU -WP C<sub>18</sub>、JADE-PAK ODS-AQ C<sub>18</sub>、Kromasil 100 C<sub>18</sub>) 进行分离效果验证, 结果显示(图 5): 在相同梯度, 流动相 pH=6.20±0.05 的条件下, 5 种添加剂都达到了基线分离, 表明该色谱方法适用于多种类型、不同品牌 C<sub>18</sub> 色谱柱。

### 3.4 方法学验证

#### 3.4.1 方法的线性范围、检出限和定量限

最佳条件下进行测定, 计算峰面积, 最小二乘法进行回归分析, 得到在 0.1~100.0 mg/L 线性范围内各化合物的线性回归方程。分别以空白样品 3 倍、10 倍信噪比计算各化合物的检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOD)。如表 1 所示, 在 0.1~100.0 mg/L 线性范

围内, 各添加剂相关系数均大于 0.999, 检出限和定量限分别为 0.004~0.008 mg/L、0.01~0.04 mg/L。

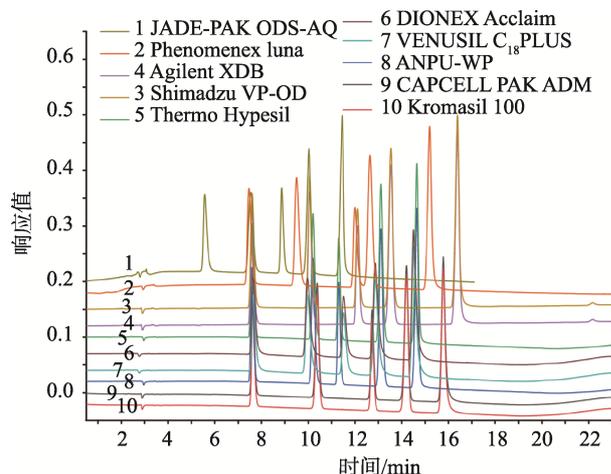


图 5 优化条件下 5 种添加剂在 10 种 C<sub>18</sub> 色谱柱下的分离效果  
Fig. 5 Typical chromatograms of five food additives by 10 kinds of C<sub>18</sub> columns at optimized HPLC conditions

### 3.4.2 方法准确度和精确度

为验证方法的可靠性, 以市售调味品、饮料、肉制品

类、面制品、酒类、水产品等 6 种样品为基质, 进行低、中、高 3 个浓度水平(12、24、36 mg/kg)下的加标回收实验, 重复 6 次, 结果如表 2 所示, 回收率为 90.5%~109.0%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.2%~6.8%, 准确度和精确度较好, 满足实际工作需要。

此外, 为验证该方法的稳健性, 分别使用上述 10 种色谱柱, 采用同一调味品分别进行加标回收试验, 3 个水平下重复测定 3 次, 均无杂质峰干扰, 5 种添加剂的回收率为 90.2%~113.8%, RSD 为 0.3%~8.5%(见表 3), 结果均符合标准要求, 表明方法通用性和稳健性很好。

### 3.5 实际样品分析

采用本方法对市售各类不同品牌的调味品、饮料、肉制品类、面制品、酒类、水产品等 7000 多批次样品中的安赛蜜、糖精钠、苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸进行了检测, 结果表明大部分样品都还有上述 1 种或多种添加剂, 其中调味品类样品山梨酸添加剂检出率最高, 果酱与风味酱(调味品)中发现脱氢乙酸添加剂超标现象(果酱脱氢乙酸检出值高达 1.40 g/kg, 风味酱则高达 2.30 g/kg, 标准要求 ≤ 0.50 g/kg<sup>[4]</sup>)。

表 1 5 种食品添加剂的校正曲线、检出限和定量限  
Table 1 Calibration curve, LOD and LOQ of 5 kinds of food additives

添加剂	线性范围	线性方程	r <sup>2</sup>	检出限	定量限
安赛蜜	0.10~100.0	Y=19174.2X+13334.0	0.9991	0.006	0.010
苯甲酸	0.10~100.0	Y=41436.0X+4923.6	0.9995	0.008	0.040
山梨酸	0.10~100.0	Y=52968.6X+38036.1	0.9997	0.006	0.010
糖精钠	0.10~100.0	Y=82694.5X+32519.7	0.9990	0.007	0.029
脱氢乙酸	0.10~100.0	Y=1638.3X+32629.6	1.0000	0.004	0.012

表 2 不同食品中 5 种添加剂的加标回收率和相对标准偏差(n=6)  
Table 2 Recoveries and RSD of 5 kinds of food additives in foods (n=6)

样品	本底 /(mg/kg)	加标水平 /(mg/kg)	安赛蜜	糖精钠	苯甲酸	山梨酸	脱氢乙酸
			回收率(RSD)/%	回收率(RSD)/%	回收率(RSD)/%	回收率(RSD)/%	回收率(RSD)/%
调味品	987 (苯甲酸)	12.0	92.4(0.2)	93.7(0.4)	107.0(3.5)	106.4(1.7)	91.2(5.1)
		24.0	92.0(0.9)	90.5(6.5)	101.7(6.8)	109.0(3.4)	97.2(4.5)
		36.0	93.6(3.7)	100.0(1.3)	100.8(1.9)	91.5(5.6)	106.3(7.0)
饮料	55.2 (山梨酸)	12.0	93.7(1.6)	98.4(4.7)	91.1(3.2)	103.1(2.5)	98.9(6.5)
		24.0	94.4(7.2)	107.5(0.9)	102.1(1.5)	93.6(4.1)	104.8(4.7)
		36.0	97.4(5.9)	107.5(2.6)	105.4(1.6)	93.7(5.5)	93.7(0.4)
肉制品	---	12.0	90.7(3.1)	93.7(0.4)	107.0(3.5)	106.4(5.3)	90.5(6.5)
		24.0	91.4(1.0)	90.5(6.5)	101.7(6.8)	109.0(2.1)	91.2(5.1)
		36.0	98.4(4.7)	95.7(4.7)	100.8(1.9)	91.5(3.5)	97.2(4.5)
面制品	105 (苯甲酸)	12.0	94.7(0.4)	99.8(2.5)	104.9(0.7)	104.9(3.2)	106.3(7.0)
		24.0	90.8(6.5)	96.2(2.7)	98.6(4.8)	106.8(2.0)	98.9(6.5)
		36.0	92.2(1.3)	98.7(5.3)	103.2(2.4)	98.1(5.1)	104.8(4.7)

续表 2

样品	本底 (mg/kg)	加标水平 (mg/kg)	安赛蜜	糖精钠	苯甲酸	山梨酸	脱氢乙酸
			回收率(RSD)/%	回收率(RSD)/%	回收率(RSD)/%	回收率(RSD)/%	回收率(RSD)/%
饮料	---	12.0	92.4(4.7)	90.7(3.8)	94.4(7.2)	107.5(0.9)	91.4(1.0)
		24.0	98.9(5.3)	96.8(6.1)	97.4(5.9)	107.5(2.6)	98.4(4.7)
		36.0	94.8(3.8)	97.9(3.3)	90.7(3.1)	93.7(0.4)	94.7(0.4)
水产品	---	12.0	98.6(6.1)	102.0(2.2)	91.4(1.0)	90.5(6.5)	90.8(6.5)
		24.0	106.6(5.3)	99.8(2.5)	98.4(4.7)	95.7(4.7)	92.2(1.3)
		36.0	95.0(6.1)	96.2(2.7)	94.7(0.4)	99.8(2.5)	92.4(4.7)

表 3 调味品中 10 种色谱柱 5 种添加剂的加标回收率和相对标准偏差( $n=3$ )  
Table 3 Recoveries and RSD of 5 additives in 10 kinds of C<sub>18</sub> columns in condiments ( $n=3$ )

色谱柱	添加水平 (mg/kg)	安赛蜜	糖精钠	苯甲酸	山梨酸	脱氢乙酸
		回收率(RSD)/%	回收率(RSD)/%	回收率(RSD)/%	回收率(RSD)/%	回收率(RSD)/%
CAPCELL PAK ADM	8.00	105.8(2.5)	105.4(2.7)	109.8(6.0)	93.5(1.7)	99.8(2.5)
	16.0	92.0(5.9)	104.5(6.0)	109.5(6.2)	105.7(3.4)	96.2(2.7)
	32.0	92.8(3.7)	103.7(4.0)	96.7(6.0)	108.8(5.6)	98.7(5.3)
Phenomenex Luna C <sub>18</sub>	8.00	93.7(1.6)	90.2(6.2)	98.8(5.3)	107.6(2.5)	90.7(3.8)
	16.0	103.1(5.2)	97.7(5.3)	97.4(2.8)	109.7(4.1)	96.8(6.1)
	32.0	97.4(5.9)	110.0(3.0)	103.9(7.8)	93.9(5.5)	97.9(3.3)
Shimadzu VP-OD C <sub>18</sub>	8.00	107.9(3.1)	109.8(1.3)	110.5(0.6)	90.6(5.3)	102.0(2.2)
	16.0	110.4(1.0)	102.6(1.8)	100.1(5.2)	95.8(2.1)	91.2(5.1)
	32.0	105.8(2.8)	95.7(4.7)	109.1(3.5)	97.5(3.5)	97.2(4.5)
Agilent XDB-C <sub>18</sub>	8.00	113.8(5.0)	107.4(6.7)	104.9(0.7)	104.9(3.2)	109.3(7.0)
	16.0	112.7(0.3)	101.2(3.9)	98.6(4.8)	106.8(2.0)	98.9(6.5)
	32.0	92.2(3.0)	100.4(5.9)	103.2(2.4)	98.1(5.1)	104.8(4.7)
Thermo Hypesil C <sub>18</sub>	8.00	100.5(5.1)	100.3(0.8)	107(3.5)	106.4(1.6)	93.7(0.4)
	16.0	113.1(1.8)	92.2(4.7)	101.7(6.8)	109(6.5)	90.5(6.5)
	32.0	111.2(2.7)	105.8(2)	100.8(1.9)	91.5(5.4)	100(1.3)
DIONEX Acclaim C <sub>18</sub>	8.00	103.3(3.1)	100(6.7)	91.1(3.2)	103.1(2.2)	98.4(4.7)
	16.0	92.2(2.6)	106(3.2)	102.1(1.5)	93.6(5.4)	107.5(0.9)
	32.0	103.1(6.1)	101.9(1.2)	105.4(1.6)	93.7(2.4)	107.5(2.6)
VENUSIL PLUS C <sub>18</sub>	8.00	90.6(2.0)	94.8(2.7)	92(1.8)	94.2(4.7)	96.5(8.5)
	16.0	93.9(3.2)	101.3(1.3)	101.3(5.1)	107.4(2.3)	91.5(7.3)
	32.0	94.1(4.5)	103.4(6.1)	97.6(4.7)	102.1(4.7)	96.9(6.0)
ANPU-WP C <sub>18</sub>	8.00	105.2(2.9)	98.6(2.2)	106(2.8)	105.9(5.8)	106.2(2.0)
	16.0	108(5.6)	91.3(3.3)	96.2(0.8)	106.8(3.0)	92.2(4.3)
	32.0	96.8(1.3)	99.7(3.4)	90.3(0.6)	98.2(2.6)	92.6(1.9)
JADE-PAKODS-A Q C <sub>18</sub>	8.00	100.6(2.4)	109.8(5.1)	99.8(3.2)	109.2(3.1)	100.3(0.2)
	16.0	99.4(3.7)	104.6(1.1)	105.3(1.2)	90.8(0.8)	106.2(8.3)
	32.0	110.3(5.4)	101.3(1.9)	103.9(1.0)	95.8(1.7)	92.6(2.9)
Kromasil100-C <sub>18</sub>	8.00	101.7(5.4)	100.8(4.5)	98.7(1.6)	106.1(3.4)	94.3(2.6)
	16.0	97.6(0.5)	105.7(2.5)	105.2(2.3)	108.9(3.8)	92.0(6.1)
	32.0	109.7(2.5)	99.3(2.0)	103.9(2.6)	99.1(2.5)	92.9(1.5)

## 4 结 论

通过对流动相 pH 对 5 种添加剂安赛蜜、糖精钠、苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸的反相色谱行为的影响的研究, 建立了高效液相色谱同时检测食品中安赛蜜、糖精钠、苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸等 5 种常用添加剂的分析方法。该分析方法稳健高效, 实用性强, 适合多种色谱柱和多种食品基质, 为食品添加剂的多组分同时测定提供了一种新的思路和方法。

### 参考文献

[1] 常晶红. 国标法测定葡萄酒及配制酒中山梨酸、苯甲酸、糖精钠含量的改进[J]. 酿酒科技, 2012, 3(32): 65-68.  
Chang JH. Improvement of national standard method for the determination of sorbic acid, benzoic acid and saccharin sodium in wine and prepared wine [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2012, 3(32): 65-68.

[2] 曾延灵, 朴杰. 超高效液相色谱法测定冷面汤中山梨酸、苯甲酸、安赛蜜、糖精钠含量[J]. 中国卫生工程学, 2018, 3(6): 90-92.  
Zeng YL, Pu J. Determination of sorbic acid, benzoic acid, acesulfame and saccharin sodium in cold noodle soup by ultra-high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Pub Health Eng*, 2018, 3(6): 90-92.

[3] 杨红梅, 刘艳琴, 殷晓燕. 高效液相色谱法同时测定食品中安赛蜜、苯甲酸、山梨酸、糖精钠以及脱氢乙酸[J]. 食品科技, 2007, 2(10): 222-226.  
Yang HM, Liu YQ, Yin XY. Simultaneous determination of acesulfame, benzoic acid, sorbic acid, saccharin sodium and dehydroacetic acid in food by high performance liquid chromatography [J]. *Food Sci Technol*, 2007, 2(10): 222-226.

[4] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].  
GB 2760-2014 National food safety standard-Standard for the use of food additives [S].

[5] 徐渊金, 陈含笑, 张婷. RP-HPLC 法同时测定糕点中安赛蜜、苯甲酸、山梨酸、糖精钠和脱氢乙酸[J]. 食品工程, 2014, 2(6): 55-57.  
Xu YJ, Chen HX, Zhang T. Simultaneous determination of acesulfame, benzoic acid, sorbic acid, saccharin sodium and dehydroacetic acid in pastries by RP-HPLC [J]. *Food Eng*, 2014, 2(6): 55-57.

[6] 陈丽娟, 费晓庆, 谭梦茹. 超高效液相色谱-高分辨质谱法测定蜂蜜中的苯甲酸、山梨酸、安赛蜜与糖精钠[J]. 分析测试学报, 2016, 3(9): 1142-1146.  
Chen LJ, Fei XQ, Tan MR. Determination of benzoic acid, sorbic acid, anserene molasses and saccharin sodium in honey by ultra high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2016, 3(9): 1142-1146.

[7] 周斌, 杨怀燕, 张秀梅, 等. 高效液相色谱法同时测定干菊花中五种防腐剂[J]. 卫生研究, 2016, 55(4): 1013-1015.  
Zhou B, Yang HY, Zhang XM, et al. Simultaneous determination of five preservatives in dry chrysanthemum by high performance liquid chromatography [J]. *J Hyg Res*, 2016, 55(4): 1013-1015.

[8] 康绍英, 张继红, 沈汇琴, 等. 二极管阵列-高效液相色谱同时检测食品中的安赛蜜 苯甲酸 山梨酸 糖精钠和脱氢乙酸[J]. 食品与机械, 2007, 2(5): 118-121.  
Kang SY, Zhang JH, Shen HQ, et al. Simultaneous determination of

sodium sorbate and dehydroacetic acid in food by diode array-high performance liquid chromatography [J]. *Food Mach*, 2007, 2(5): 118-121.

[9] 程春梅, 陈玉波, 赵接红, 等. 液相色谱法同时测定酱腌菜食品中九种食品添加剂含量[J]. 食品科技, 2010, 3(12): 304-310.  
Cheng CM, Chen YB, Zhao JH, et al. Simultaneous determination of nine food additives in pickled vegetables by liquid chromatography [J]. *Food Sci Technol*, 2010, 3(12): 304-310.

[10] 谢柏艳, 冯光, 辜华胜. 高效液相色谱法同时测定食品中的苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸及糖精钠[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 4(1): 49-50.  
Xie BY, Feng G, Gu HS. Simultaneous determination of benzoic acid, sorbic acid, dehydroacetic acid and saccharin sodium in food by high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2012, 4(1): 49-50.

[11] 冯辉, 谢君红. HPLC 测定方便榨菜中的安赛蜜、苯甲酸、山梨酸、糖精钠及脱氢乙酸[J]. 现代农业科技, 2014, 2(8): 271-272.  
Feng H, Xie JH. Determination of ansaime, benzoic acid, sorbic acid, saccharin sodium and dehydroacetic acid in preserved vegetables by high performance liquid chromatography [J]. *Mod Agric Sci Technol*, 2014, 2(8): 271-272.

[12] 莫燕霞, 顾晓俊, 陈梅珍, 等. 蜂蜜酒中安赛蜜、苯甲酸、山梨酸、糖精钠和脱氢乙酸含量测定[J]. 广东化工, 2015, 2(17): 168-169.  
Mo YX, Gu XJ, Chen MZ, et al. Determination of ansaicin, benzoic acid, sorbic acid, saccharin sodium and dehydroacetic acid in honey wine [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2015, 2(17): 168-169.

[13] 孙美娜. RP-HPLC 法检测饮料中常见的 8 种防腐剂和 2 种甜味剂[J]. 食品工业, 2018, 2(7): 328-331.  
Sun MN. RP-HPLC method for the determination of 8 kinds of preservatives and 2 kinds of sweeteners in beverages [J]. *Food Ind*, 2018, 2(7): 328-331.

[14] 赵永刚, 陈晓红, 李小平, 等. 离子抑制剂对苯甲酸等 9 种食品添加剂的反相液相色谱行为的影响[J]. 色谱, 2011, 29(10): 988-994.  
Zhao YG, Chen XH, Li XP, et al. Effects of ion inhibitors on the behavior of nine food additives [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(10): 988-994.

[15] 王峰. 高效液相色谱法同时测定食品中脱氢乙酸[J]. 食品研究与开发, 2013, 8(34): 88-90.  
Wang F. Simultaneous determination of dehydroacetic acid in food by high performance liquid chromatography [J]. *Food Res Dev*, 2013, 8(34): 88-90.

(责任编辑: 韩晓红)

### 作者简介



蔡伟谊, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。  
E-mail: 260983950@qq.com



戚平, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。  
E-mail: gzsp2000@163.com