

食品中苯甲酸和山梨酸含量测定的液相色谱法与气相色谱法比对研究

肖 扬

十堰市食品药品检验检测所 湖北十堰

【摘要】苯甲酸和山梨酸作为食品中常见的防腐剂，其含量的准确测定直接关系到食品质量安全的评价。本研究分别采用高效液相色谱法和气相色谱法对饮料、酱油和果酱三类食品中的苯甲酸和山梨酸进行测定，从线性范围、检出限、加标回收率、精密度以及测量不确定度几个方面对两种方法进行了系统比较。结果显示，两种方法均适用于食品中苯甲酸和山梨酸的日常检测工作。其中，高效液相色谱法前处理步骤少，操作比较方便，适用范围更广，适合基层实验室的常规检测需求；气相色谱法则在灵敏度和色谱分离度方面表现更好，对于基质复杂的样品测定结果更为准确。本研究的对比数据可为检测机构在选择防腐剂测定方法时提供参考。

【关键词】苯甲酸；山梨酸；高效液相色谱法；气相色谱法；方法比对；不确定度

【收稿日期】2026 年 8 月 10 日 **【出刊日期】**2026 年 9 月 1 日 **【DOI】**10.12208/j.jafs.20260010

Comparison of high performance liquid chromatography and gas chromatography for determination of benzoic acid and sorbic acid in food

Yang Xiao

Shiyan Municipal Institute for Food and Drug Control, Shiyan, Hubei

【Abstract】 Benzoic acid and sorbic acid are common preservatives in food, and accurate determination of their contents is directly related to the evaluation of food quality and safety. In this study, high performance liquid chromatography and gas chromatography were used to determine benzoic acid and sorbic acid in beverages, soy sauce and jam. The two methods were systematically compared in terms of linear range, detection limit, recovery rate, precision and measurement uncertainty. The results showed that both methods were suitable for routine determination of benzoic acid and sorbic acid in food. High performance liquid chromatography requires fewer pretreatment steps, is more convenient to operate and has wider applicability, making it more suitable for routine testing in primary laboratories. Gas chromatography shows better performance in sensitivity and chromatographic resolution, and yields more accurate results for complex matrix samples. The comparative data from this study may serve as a reference for testing institutions when selecting preservative determination methods.

【Keywords】 Benzoic acid; Sorbic acid; High performance liquid chromatography; Gas chromatography; Method comparison; Uncertainty

引言

在食品防腐领域，苯甲酸和山梨酸是两种应用广泛、使用历史较长的化学防腐剂。苯甲酸的抑菌活性主要依赖于其分子态形式，在 pH 值较低的体系中效果尤为突出。山梨酸作为不饱和脂肪酸类防腐剂，安全性评价相对较好，目前在许多食品类别

中已逐步替代苯甲酸成为主流防腐剂。不过，无论是哪种防腐剂，超量添加或超范围使用都可能带来食品安全隐患。我国 GB 2760 标准对这两类防腐剂的使用范围和最大添加量都做出了明确规定，而可靠的检测方法是确保这些规定得到有效执行的技术前提。

目前,食品中苯甲酸和山梨酸的测定方法中,高效液相色谱法和气相色谱法应用较为普遍。液相色谱法以C18反相柱为分离介质,配合紫外检测器完成定量分析,样品经提取和除蛋白处理后即可上机测定^[1]。气相色谱法因待测物挥发性不足,需先进行衍生化处理转化为挥发性衍生物,步骤相对烦琐,但在色谱分离和检测灵敏度方面有其优势^[2]。针对这两种方法在不同食品基质中的适用性差异,目前尚缺乏系统的比对研究。

本研究选取饮料、酱油和果酱三种代表性食品基质,分别采用两种方法测定苯甲酸和山梨酸含量,考察检出能力、重复性和准确性差异,并通过不确定度评定量化测量结果的可信程度,为检测人员的方法选择提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

主要仪器包括:高效液相色谱仪(配四元梯度泵、自动进样器及紫外检测器)、气相色谱仪(配分流不分流进样口、氢火焰离子化检测器及毛细管柱)、万分之一天平、超声清洗器及离心机。实验用水为超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

苯甲酸和山梨酸标准物质纯度均不低于99.5%。甲醇为色谱纯,乙酸铵、硫酸、无水硫酸钠、氯化钠为分析纯,正己烷为色谱纯。衍生化试剂为N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)与三甲基氯硅烷(TMCS)的混合液,含1% TMCS。标准储备液以超纯水配制,于4℃避光保存。

1.2 样品前处理

饮料样品经超声脱气后取样。酱油样品充分摇匀后取样。果酱样品称取后加水超声提取,离心取上清液备用。

液相色谱法前处理:称取或量取适量样品,加超纯水定容,超声提取15 min,加入亚铁氰化钾和乙酸锌沉淀蛋白,离心后取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜进样。

气相色谱法前处理:量取上述提取液于分液漏斗中,调pH至2以下,加氯化钠饱和后以乙醚萃取两次,合并乙醚层经无水硫酸钠脱水,40℃氮气吹干。残渣加衍生化试剂于70℃反应30 min,正己烷定容后进样。

1.3 高效液相色谱法条件

C18柱($250 \text{ mm}\times 4.6 \text{ mm}\times 5 \mu\text{m}$)。流动相为甲醇-0.02 mol/L 乙酸铵,梯度洗脱,流速1.0 mL/min。柱温30℃,检测波长230 nm,进样量10 μL 。标准系列浓度0.50~50.0 $\mu\text{g/mL}$ 。外标法定量。

1.4 气相色谱法条件

毛细管柱($30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \mu\text{m}$),固定相为5%苯基-95%甲基聚硅氧烷。程序升温:80℃保持2 min,以10℃/min升至220℃保持5 min。进样口250℃,检测器280℃。载气氮气,流速1.0 mL/min,分流比10:1,进样量1 μL 。外标法定量,标准系列1.0~50.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.5 方法验证

配制系列混合标准溶液测定绘制校准曲线。分别取三种基质样品,在相同条件下平行测定6次,计算测定值的相对标准偏差(RSD, Relative Standard Deviation),用以评价方法的精密度。回收率通过低、中、高三水平加标,每水平平行3次计算。

1.6 不确定度评定

不确定度来源包括样品量取、定容、标准溶液配制及稀释、校准曲线拟合、重复测定及回收率校正^[3]。各分量量化后合成标准不确定度,扩展不确定度取 $k=2$ 。

2 结果与分析

2.1 线性与检出限

液相色谱法:苯甲酸在0.50~50.0 $\mu\text{g/mL}$ 线性良好,方程 $y=42.16x+1.23$, $r=0.9997$;山梨酸方程 $y=38.75x+0.96$, $r=0.9998$ 。检出限苯甲酸0.15 $\mu\text{g/mL}$,山梨酸0.18 $\mu\text{g/mL}$ 。

气相色谱法:苯甲酸衍生物在1.0~50.0 $\mu\text{g/mL}$ 线性良好,方程 $y=1.86\times 10^3 x+5.42\times 10^2$, $r=0.9994$;山梨酸衍生物方程 $y=1.52\times 10^3 x+3.87\times 10^2$, $r=0.9995$ 。检出限苯甲酸0.10 $\mu\text{g/mL}$,山梨酸0.08 $\mu\text{g/mL}$ 。

气相色谱法检出限更低,山梨酸比液相法低约55%,与氢火焰离子化检测器对含羰基化合物的响应特性有关^[4]。

2.2 精密度与回收率

饮料中液相法苯甲酸RSD 2.8%、山梨酸3.2%,气相法苯甲酸3.5%、山梨酸3.8%。酱油中液相法苯甲酸3.5%、山梨酸4.1%,气相法4.2%、4.6%。果酱中液相法4.0%、4.5%,气相法4.8%、5.2%。液相

法精密度在各基质中均略优于气相法。

回收率方面, 饮料中液相法苯甲酸 96.5%~101.2%、山梨酸 95.8%~100.5%, 气相法 94.2%~99.8%、93.5%~98.6%。酱油中液相法 94.8%~99.6%、93.5%~98.9%, 气相法 92.1%~97.8%、91.0%~96.5%。果酱中液相法 93.2%~98.5%、92.6%~97.8%, 气相法 90.5%~96.2%、89.8%~95.0%。液相法回收率在各基质中普遍高于气相法, 果酱基质中差异最大, 可能与糖类物质在衍生化阶段发生副反应有关^[5]。

2.3 实际样品测定

饮料中液相法测得苯甲酸 0.32 g/kg、山梨酸 0.28 g/kg, 气相法 0.30 g/kg、0.26 g/kg。酱油中液相法 0.56 g/kg、0.41 g/kg, 气相法 0.53 g/kg、0.38 g/kg。果酱中液相法 0.45 g/kg、0.35 g/kg, 气相法 0.42 g/kg、0.32 g/kg。

液相法测定值略高于气相法, 相对偏差 5.3%~9.4%。饮料偏差最小, 酱油和果酱偏差稍大。所有样品测定值均未超出 GB 2760 限量。

2.4 不确定度评定

以酱油中苯甲酸为例。液相法合成标准不确定度 0.023 g/kg, 扩展不确定度 ($k=2$) 0.046 g/kg, 结果 (0.56 ± 0.05) g/kg。气相法合成标准不确定度 0.031 g/kg, 扩展不确定度 0.062 g/kg, 结果 (0.53 ± 0.06) g/kg。

液相法不确定度主要来自样品量取和定容。气相法分量更复杂, 衍生化效率引入额外不确定度^[6], 液液萃取分配差异也有影响^[7]。气相法扩展不确定度约为液相法的 1.3 倍。

3 讨论

液相色谱法和气相色谱法各有优劣。液相法前处理简单, 提取、沉淀、过滤三步即可, 单样前处理约 30 min, 仪器分析 15 min。气相法从提取到萃取再到衍生化, 单样前处理约 90 min, 仪器分析 20 min, 效率差距明显。

不同基质对两种方法的考验不同。饮料基质相对简单, 两种方法均能较好适用。果酱中糖分和果胶含量高, 液相法通过沉淀剂可去除大部分干扰物, 气相法的萃取和衍生化步骤在果酱中回收率偏低问题较突出^[8]。

成本方面, 两种仪器采购价相当, 但日常运行

成本差别较大。液相法主要消耗流动相和色谱柱, 气相法需消耗衍生化试剂、萃取溶剂及高纯气体, 单样分析成本气相法约为液相法的 1.5~2 倍。

综合效率和成本, 液相法更适合基层实验室日常检测。气相法在基质复杂、液相法结果存疑时可作为确证手段, 两种方法互为补充较为合理。

4 结论

本研究对液相色谱法和气相色谱法测定食品中苯甲酸和山梨酸的分析性能进行了比较。液相色谱法检出限满足日常检测需要, 精密度和回收率在各基质中均优于气相法, 操作更简便。气相法检出限略低, 但前处理步骤多、衍生化效率影响大。两种方法对实际样品的测定值一致性较好, 扩展不确定度液相法约 0.046 g/kg, 气相法约 0.062 g/kg。综合考量, 高效液相色谱法更适宜作为基层实验室的首选方法。

参考文献

- [1] 王建平, 刘秀英. 高效液相色谱法测定食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠[J]. 食品科学, 2019, 40(8): 276-281.
- [2] 陈丽华, 张伟. 气相色谱法测定食品中防腐剂的前处理技术研究[J]. 分析测试学报, 2020, 39(7): 892-897.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [4] 李明, 赵红梅. GC-FID 与 HPLC-DAD 测定食品中防腐剂的灵敏度比较[J]. 食品工业科技, 2020, 41(22): 298-303.
- [5] 孙志强, 王芳. 果酱基质对防腐剂衍生化效率的影响及改进方法[J]. 食品与机械, 2019, 35(9): 85-90.
- [6] 周晓东, 刘敏. 气相色谱法测定酱油中苯甲酸的不确定度评定[J]. 中国调味品, 2021, 46(4): 156-161.
- [7] 张海霞, 李莉. 液-液萃取在食品防腐剂检测中的应用及误差分析[J]. 分析仪器, 2020, 51(3): 78-83.
- [8] 吴国平, 郑晓峰. 不同食品基质中防腐剂提取效率的比較研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(16): 145-150.

版权声明: ©2026 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS