

气相色谱-串联质谱法结合 QuEChERS 方法快速检测 软包装饮料中 8 种光引发剂

张耀海^{1,2} 焦必宁^{* 1} 周志钦^{* 2}

¹(西南大学柑橘研究所,重庆 400712) ²(西南大学园艺园林学院,重庆 400716)

摘 要 建立了 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法快速检测软包装饮料(橙汁、苹果汁、桃汁、菠萝汁和凉茶) 中 8 种光引发剂残留的分析方法。样品以乙腈快速提取,NaCl 和无水 MgSO₄ 除水后,经 *N*-丙基乙二胺(PSA) 和 C₁₈ 粉末净化,用气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS) 分析,采用多反应监测(MRM) 模式检测。在 0.01, 0.1 和 0.5 mg/kg 的添加水平下,5 种软包装饮料的平均回收率为 60.4% ~ 99.1%; 相对标准偏差(RSD) 为 1.2% ~ 15.9%; 检出限(LOD) 为 0.2 ~ 0.8 μg/L。结果表明: 本方法简便、快速、安全、价格低廉,重现性良好,可用于软包装饮料中多种光引发剂残留的快速确证检测。

关键词 QuEChERS; 气相色谱-串联质谱法; 光引发剂; 软包装饮料

1 引 言

由于紫外光油墨固化速度快、绿色环保而被广泛用于食品包装印刷,其中的光引发剂吸收紫外光辐射能而形成自由基或阳离子,引发或催化相应的聚合反应,提高紫外光油墨的固化干燥效率。目前,软包装饮料中较常用的光引发剂有苯甲酮、异丙基硫杂蒽酮(ITX)、1-羟基环己基苯基酮(Irgacure 184)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-乙酮(Irgacure 651)、2-甲基-1-[4-甲硫基苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(Irgacure 907)、对-*N,N*-二甲氨基苯甲酸-2-乙基己酯(EHDAB) 和对-*N,N*-二甲氨基苯甲酸乙酯(EDAB),分子结构式见图 1。由于光引发剂在储存过程中容易挥发和迁移,能够穿过包装物或通过表面接触直接污染食品。以 ITX 为例,据欧洲食品安全局(ESFA) 毒理学实验结果表明,ITX 并不具有遗传毒性,但是其它方面的毒性研究还缺乏相关的数据,其安全性还有待进一步论证^[1]。

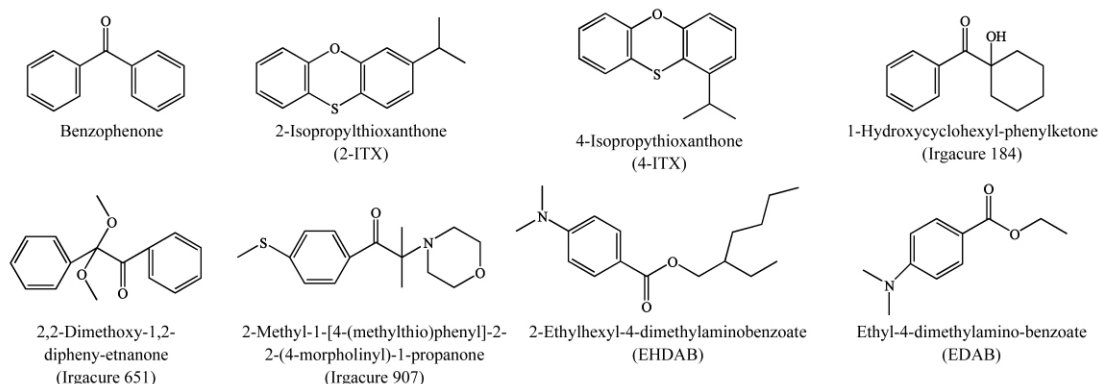


图 1 8 种光引发剂的分子结构式

Fig. 1 Structure of eight photoinitiators

2005 年 11 月,在雀巢公司生产的奶粉中检出 ITX 成分,该公司被迫从法国、葡萄牙、西班牙及意大利等国紧急召回大量婴儿牛奶制品。此后,欧美国家相继开展了奶制品及果汁中 ITX 污染的研究。目前,已报道的光引发剂以 ITX 为主,其检测方法主要包括气相色谱-质谱联用法(GC-MS^[2~4] 和 GC-MS/

2012-02-28 收稿; 2012-06-14 接受

本文系农业部现代农业(柑桔) 产业技术体系建设专项(No. CARS-27), 重庆市自然科学基金(No. CSTC 2009BB1136), 第四十七批中国博士后科学基金面上资助项目(No. 20100470808)、中央高校基本科研业务费项目(No. XDJK2012C059) 和 948 计划项目(No. 2012-2013) 资助

* E-mail: zyh26824@sina.com

MS^②)和高效液相色谱法(二极管阵列检测器(HPLC-DAD)^[4,9,11];紫外检测器(HPLC-UV)^[14];荧光检测器(HPLC-FLD)^[6,9];液相色谱法-质谱联用法(HPLC-MS^[4~8]和HPLC-MS/MS^[5,7,8,12,13]),但多种光引发剂测定方法的报道不多^[5,10,11]。样品前处理方法主要为繁琐、耗时、溶剂用量大的液液萃取(LLE)和固相萃取(SPE)技术,以及快速、溶剂用量小但成本较高的加压溶剂萃取(PLE)技术。

近年来,样品前处理方法正朝着简单化、节约化和微型化发展。QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)是2003年由Anastassiades与Lehotay首次提出并予以报道,其技术核心是在样品提取液中加入除水剂和净化剂以除去多余的水分和杂质,净化液经离心后直接进行分析。与传统的固相萃取技术相比,该方法快速、简单、廉价、有效、可靠、安全,已经广泛应用于果蔬中的农药残留分析^[14~16]。

本研究采用改进的QuEChERS方法提取和净化样品,对浓缩方式、吸附剂的种类和用量以及除水剂的用量等条件进行了优化,利用GC-MS/MS技术检测。本方法简单方便、易于操作,能够满足软包装饮料中8种光引发剂残留量快速检测和确证的要求,并为制定光引发剂在软包装饮料中的最大残留限量提供参考和依据。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与样品

Varian320气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(美国Varian公司);VF-5MS石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, Varian公司)。

苯甲酮(纯度>99.5%)和2-ITX(纯度>99.5%),均购于德国Dr. Ehrenstorfer公司。4-ITX(纯度>99.5%)、Irgacure 184(纯度>99.0%),EDAB(纯度>98.0%)、Irgacure 651(纯度>99.0%)、Irgacure 907(纯度>98.0%)和EHDAB(纯度>98.0%),均购于Sigma-Adrich公司。乙腈和正己烷(色谱纯,德国CNW Technologies GmbH公司);丙酮(色谱纯,成都市科龙化工试剂厂);NaCl和无水MgSO₄(分析纯,国药集团化学试剂有限公司,140℃烘烤4h);N-丙基乙二胺(PSA,40~63 μm,6 nm,德国CNW Technologies GmbH公司);石墨化炭黑(GCB,大连思谱精工有限公司);C₁₈粉末(40~63 μm,6 nm,加拿大Silicycle公司)。

5种饮料样品:橙汁、苹果汁、桃汁、菠萝汁和凉茶,购于当地超市。

2.2 实验方法

2.2.1 色谱条件 进样口温度:300℃;升温程序:120℃保持1 min,以10℃/min升温至300℃,保持10 min;载气:高纯氦气,纯度≥99.999%,流速为1.0 mL/min;进样方式:不分流进样,进样体积为1 μL。

2.2.2 质谱条件 MS电离方式为EI,电子能量70 eV;离子源温度230℃;传输线温度300℃;采用多反应监测(MRM)正离子模式检测。

2.2.3 标准溶液的配制 标准工作液:准确称取10 mg(精确至0.01 mg)光引发剂标准品,用丙酮-正己烷(3:7,V/V)溶解并定容至10.00 mL,配制成1000 mg/L标准工作液,避光于-50℃保存。准确吸取适量标准储备液,用丙酮-正己烷(3:7,V/V)定容,配成10 mg/L标准工作液。逐级稀释,再配成2.0和0.2 mg/L的标准工作液,置于4℃冰箱保存。

基质空白标准溶液:分别准确吸取50 μL的0.2,2.0和10.0 mg/L标准工作液,用样品空白提取液稀释,配成10,100和500 μg/L基质空白标准溶液。基质空白标准溶液应现用现配。本实验采用单点定量法测定。

2.2.4 样品前处理方法 分别准确称取3.00 g(精确至0.01 g)非浓缩橙汁和苹果汁样品于10 mL聚四氟乙烯离心管中,加入6.00 mL乙腈,振荡1 min;非浓缩橙汁样品中加入1.2 g无水MgSO₄和0.3 g NaCl,苹果汁样品中加1.6 g无水MgSO₄和0.5 g NaCl,振荡(500 r/min)5 min,离心(4000 r/min)5 min;取3.00 mL上清液,转入已加有25 mg PSA、15 mg C₁₈和250 mg无水MgSO₄的4 mL聚四氟乙烯离心管中,振荡混合1 min,离心(4000 r/min)5 min;取上清液2.00 mL,在水浴45℃中,氮吹浓缩近干;再用丙酮-正己烷(3:7,V/V)定容至1.00 mL,供GC-MS/MS分析。

3 结果与讨论

3.1 仪器条件的优化

通过全扫描质谱得到每种光引发剂的保留时间,根据保留时间划分时间段,在每个时间段尽量减少所检测目标化合物的数量(全扫描模式下的图谱见图 2a)。通过分析 0.1 mg/L 标准溶液的单级质谱,确定每种光引发剂的特征碎片离子(表 1),将其设为母离子,进行子离子扫描,碰撞电压设为 10 eV。通过子离子扫描,确定光引发剂的特征碎片离子及相应的子离子,建立 MRM 模式。通过对碰撞电压的再优化,确定的最佳仪器条件见表 1,图谱见图 2b。

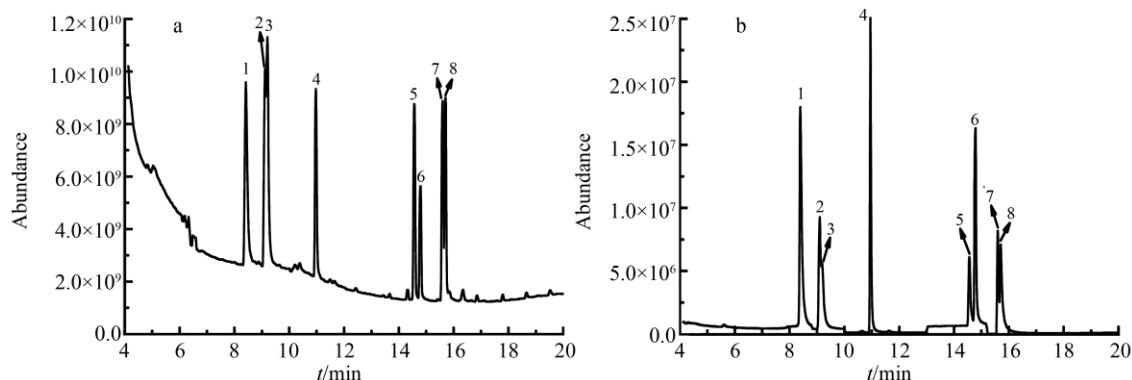


图 2 8 种光引发剂标准溶液的 GC-MS/MS 色谱图

Fig. 2 GC-MS/MS chromatograms of eight photoinitiators standards

(a) 全扫描模式,浓度为 10 mg/L; (b) 多反应监测模式,浓度为 0.1 mg/L。

(a) At concentration of 10 mg/L using full scanning mode; (b) At concentration of 0.1 mg/L using MRM mode. 1. Benzophenone; 2. Irgacure 184; 3. EDAB; 4. Irgacure 651; 5. EHDAB; 6. Irgacure 907; 7. 4-ITX; 8. 2-ITX.

表 1 气相色谱-串联质谱的仪器条件

Table 1 Conditions and transitions used in GC-MS/MS experiments

序号 No.	光引发剂 Photoinitiators	保留时间 Retention time (min)	选择离子 SIM ion (m/z)	母离子 > 子离子 (定量) Transition 1 (target)	碰撞能 Collision energy (eV)	母离子 > 子离子 (定性) Transition 2 (qualifier)	碰撞能 Collision energy (eV)
1	Benzophenone	8.394	105, 182, 77	182 > 105	15	182 > 181	12
2	Irgacure 184	9.098	81, 99, 77	99 > 79	15	99 > 81	12
3	EDAB	9.192	148, 164, 193	193 > 164	20	193 > 148	15
4	Irgacure 651	10.951	151, 105, 77	151 > 105	18	151 > 91	18
5	EHDAB	14.559	165, 148, 277	277 > 165	15	277 > 164	27
6	Irgacure 907	14.787	128, 129, 84	129 > 128	10	129 > 85	10
7	4-ITX	15.592	239, 254, 184	254 > 239	15	254 > 184	40
8	2-ITX	15.706	239, 254, 184	254 > 239	15	254 > 184	40

3.2 QuEChERS 方法的条件优化

3.2.1 提取剂的选择 丙酮、乙酸乙酯和乙腈是常用的农药残留分析的提取剂。与丙酮和乙酸乙酯相比,乙腈的通用性强,不容易提取色素和基质中的蜡质、脂肪等非极性成分,是常用的光引发剂残留提取剂^[6,7-13]。故本实验选用乙腈作为提取剂。

3.2.2 浓缩方式 一般 QuEChERS 方法中,最终的净化液无需转溶,直接上机检测。但转溶处理去除样品中微量的水分残留,有利于仪器和毛细管柱的保护,因此有必要进行转溶处理。本实验采用丙酮-正己烷(3:7, V/V)作为转溶剂。氮吹和电热板加热是两种常见的浓缩方式,本实验比较了两种方法的差异(图 3):在氮吹条件下,8 种光引发剂的回收率大于 60%;电热板加热条件下,苯甲酮、Irgacure 184 和 EDAB 的回收率均低于 60%,苯甲酮的回收率仅为 25% 左右。惰性气体保护可减少光引发剂的降解,从而显著提高目标物的回收率,因此本实验采用在水浴及氮吹的条件下进行转溶。

3.2.3 吸附剂的种类和用量 QuEChERS 方法中,PSA, C_{18} 和 GCB 是常见的 3 种吸附剂:最常用的

PSA 去除脂肪酸效果较好,但去除色素、甾醇和维生素能力一般; C_{18} 可以去除部分色素、甾醇和维生素,但对非极性农药有较强的吸附; GCB 去除色素、维生素和甾醇的能力较好,但对极性农药的吸附作用较强,特别是含有芳香环及对称性结构的农药^[7]。本研究先考察了 PSA-GCB 的组合,随着 GCB 比例的增大,溶液愈澄清无色,但 8 种光引发剂的回收率普遍降低(图 4),特别是 2-ITX 和 4-ITX 的回收率降低尤为显著,这与二者分子结构的共平面性有关。继而考察 PSA- C_{18} 的组合,当 PSA 与 C_{18} 的质量比为 25 : 15 时,8 种光引发剂的回收率均能达到 70% (图 5)。因此选择 PSA- C_{18} (25 : 15, w/w) 的吸附剂组合。

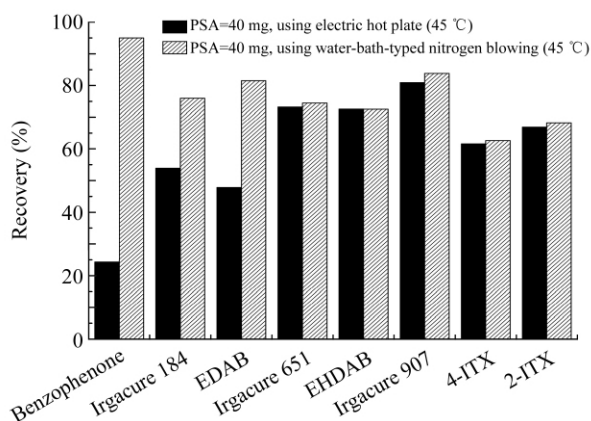


图 3 浓缩方式对光引发剂回收率的影响

Fig. 3 Effect of enrichment modes on the recoveries of eight photoinitiators

橙汁空白添加 0.1 mg/kg, 无水 $MgSO_4$ 和 NaCl 的质量比为 1.2 : 0.3 (g/g)。Spiked orange juices at 0.1 mg/kg, $m_{MgSO_4} : m_{NaCl} = 1.2 : 0.3$ (g/g)。

3.2.4 除水剂的用量 QuEChERS 方法中,采用孢和盐析作用有利于有机相与水相分层,减少共提取物质,增加目标物的回收率。为了促使两相快速分层,需要加入过饱和的无水 $MgSO_4$ 。对非浓缩橙汁(含有果肉),本研究采用常用的除水剂组合,无水 $MgSO_4$ -NaCl (1.2 : 0.3, w/w), 8 种光引发剂的回收率大于 70% (图 5)。而苹果汁、桃汁、菠萝汁和凉茶的含水量普遍较高,采用上述除水剂组合,部分目标物的回收率偏低(低于 30%),所以考察了无水 $MgSO_4$ 和 NaCl 的质量比对苹果汁中光引发剂回收率的影响(图 6)。当无水 $MgSO_4$ 和 NaCl 的质量比为 1.6 : 0.5, 目标物的回收率最佳。

3.3 基质效应

取 0.1 mg/kg 的样品标准溶液,在 2.2 节的仪器条件下进样;在相同的色谱条件下,测定了橙汁、苹果汁、桃汁、菠萝汁和凉茶的空白溶液。以前者的信号值为基准,得到 5 种样品中各目标物质的相对信号值,结果见表 2。与苹果汁、桃汁、菠萝汁和凉茶相比,橙汁中 8 种光引发剂的响应值普遍显著增强,特别是 EHDAB、Irgacure 907、2-ITX 和 4-ITX。这与橙汁中更为复杂的基质有关,而基质中除目标化合物以外的其它成分对目标化合物的响应值一般都具有增强效应^[8]。

3.4 方法评价

用空白基质加标方法进行回收率和精密度实验。采用混合型分散固相萃取填料处理样品,净化效果良好,对目标物质无干扰(苹果汁空白基质和 0.1 mg/kg 水平加标的图谱见图 7),定性定量结果良好。

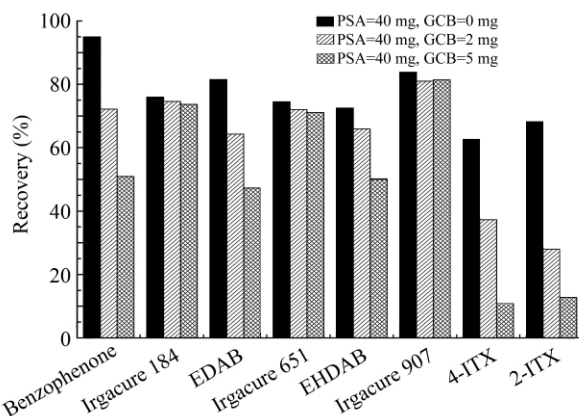


图 4 吸附剂种类对光引发剂回收率的影响

Fig. 4 Effect of sorbent type on the recoveries of eight photoinitiators

橙汁空白添加 0.1 mg/kg, 无水 $MgSO_4$ 和 NaCl 的质量比为 1.2 : 0.3。Spiked orange juices at 0.1 mg/kg, $m_{MgSO_4} : m_{NaCl} = 1.2 : 0.3$ 。

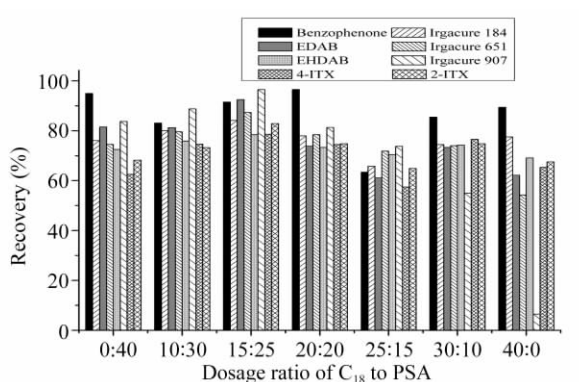


图 5 吸附剂比例对光引发剂回收率的影响

Fig. 5 Effect of sorbent ratio on the recoveries of eight photoinitiators

橙汁空白添加 0.1 mg/kg, 无水 $MgSO_4$ 和 NaCl 的质量比为 1.2 : 0.3。Spiked orange juices at 0.1 mg/kg, $m_{MgSO_4} : m_{NaCl} = 1.2 : 0.3$ 。

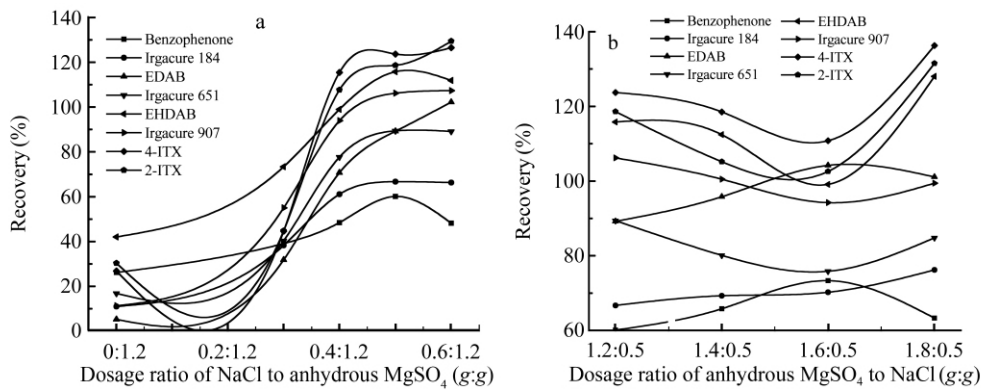


图 6 除水剂对光引发剂回收率的影响

Fig. 6 Effect of water removers on recoveries of eight photoinitiators

苹果汁空白添加 0.1 mg/kg, PSA 和 C₁₈ 的质量比为 25: 15。Spiked ciders at 0.1 mg/kg, $m_{PSA}: m_{C_{18}} = 25: 15$ 。

(a) NaCl 与无水 MgSO₄ 的质量比, 无水 MgSO₄ 为 1.2 g (dosage ratio of NaCl to anhydrous MgSO₄, $m_{MgSO_4} = 1.2$ g); (b) 无水 MgSO₄ 与 NaCl 的质量比, NaCl 为 0.5 g (dosage ratio of anhydrous MgSO₄ to NaCl, $m_{NaCl} = 0.5$ g)

表 2 基质效应

Table 2 Matrix effect

光引发剂 Photoinitiators	相对信号值 Relative value (%)				
	橙汁 Orange juice	苹果汁 Cider	桃汁 Peach juice	菠萝汁 Pine apple juice	凉茶 Herb tea
苯甲酮 Benzophenone	118.5	87.2	92.9	78.3	76.4
1-羟基环己基苯基酮 Irgacure 184	117.9	81.6	86.1	69.6	67.6
对-N,N-二甲氨基 苯甲酸乙酯 EDAB	124.5	79.2	90.9	69.6	66.0
2,2-二甲氧基-1, 2-二苯基-乙酮 Irgacure 651	126.8	93.2	98.0	80.7	83.0
对-N,N-二甲氨基苯甲酸 2-乙基己酯 EHDAB	191.5	119.5	134.5	101.6	104.8
2-甲基-1-[4-甲硫基苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮 Irgacure 907	168.5	104.7	118.8	90.6	93.0
4-异丙基硫杂蒽酮 4-ITX	217.4	132.3	151.1	110.6	117.6
2-异丙基硫杂蒽酮 2-ITX	161.0	107.9	120.1	92.3	94.1

分别对 5 种基质进行 0.01, 0.1 和 0.5 mg/kg 水平的加标回收实验,以 2.2.4 节的方法对样品进行前处理,平行测定 6 次,计算回收率和相对标准偏差(表 3)。结果表明: 3 种添加水平的回收率在 60.4% ~ 99.1% 之间,相对标准偏差在 1.2% ~ 15.9% 之间,本方法有较好的准确度和精密度,满足光引发剂残留定量分析的要求。仪器的检出限($S/N=3$) 在 0.2 ~ 0.8 $\mu\text{g/L}$ 之间。

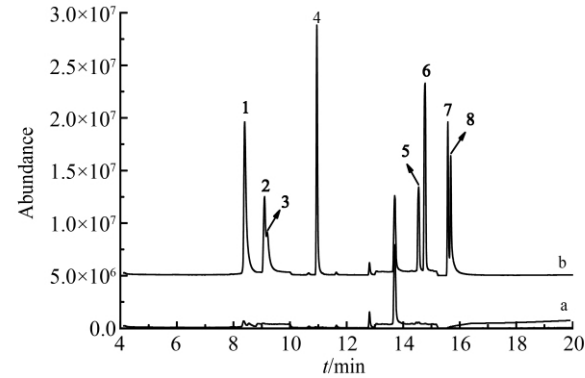


图 7 经 QuEChERS 方法处理后,苹果汁样品的色谱图 (a) 空白基质; (b) 0.1 mg/kg 水平加标

Fig. 7 GC-MS/MS chromatograms from a unspiked (a) and from a spiked (b) cider at 0.1 mg/kg of eight photoinitiators obtained after QuEChERS method

峰 1 ~ 8 同表 1 (Peaks 1 ~ 8 are same as in Table 1)。

3.5 实际样品测定

选取 5 种饮料样品各 12 份,采用 QuEChERS-气相色谱-串联质谱快速分析样品中光引发剂残留,检出 1 例疑似样品。图 8 为检出光引发剂的橙汁样品色谱图。分析结果表明,本方法除了操作简单、快速准确、灵敏度高、重现性良好外,检测成本也非常低,而且避免使用大量有机溶剂,从而减少对环境

表 3 8 种光引发剂的保留时间、检出限、相对标准偏差和平均回收率

Table 3 Retention time, limits of detection (LODs), relative standard deviation (RSD) and mean recovery of eight photoinitiators

光引发剂 Photoinitiators	检出限 LODs (μg/L)	添加水平 Added (mg/kg)	橙汁 Orange juice		苹果汁 Cider		菠萝汁 Pine apple juice		凉茶 Herb tea	
			Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
苯甲酮 Benzophenone	0.3	0.01	66.5	10.9	63.3	5.6	60.4	3.8	63.7	2.5
		0.1	91.5	4.0	73.3	7.7	78.6	5.4	77.7	5.6
		0.5	74.2	3.2	71.5	6.5	70.6	11.1	70.2	1.4
1-羟基环己基苯基酮 Irgacure 184	0.6	0.01	71.7	3.7	61.5	11.3	62.3	1.5	60.0	15.9
		0.1	84.1	6.6	70.2	7.4	78.3	10.2	76.4	1.5
		0.5	71.6	7.7	75.9	3.6	79.8	5.6	74.5	1.6
对-N,N-二甲氨基苯 甲酸乙酯 EDAB	0.8	0.01	66.2	7.7	61.8	6.2	60.5	7.2	61.1	2.6
		0.1	92.5	6.5	94.2	10.6	82.0	10.6	73.3	2.5
		0.5	71.3	9.4	72.7	3.2	77.5	8.6	79.2	2.2
2,2-二甲氧基-1,2- 二苯基-乙酮 Irgacure 651	0.2	0.01	73.3	3.2	69.1	9.8	62.3	2.1	63.8	9.7
		0.1	87.4	8.8	75.8	1.8	85.5	5.8	72.1	1.1
		0.5	80.6	4.2	77.3	3.2	86.0	2.9	79.2	3.1
对-N,N-二甲氨基苯 甲酸-2-乙基己酯 EHDAB	0.8	0.01	92.0	3.5	72.0	12.5	74.5	3.4	77.8	4.4
		0.1	78.4	9.8	99.1	2.7	92.6	1.7	78.7	3.0
		0.5	85.3	3.3	93.0	9.5	91.3	1.2	77.1	3.6
2-甲基-1-[4-甲基硫基 苯基]-2-(4-吗啉基)- 1-丙酮 Irgacure 907	0.3	0.01	76.8	3.9	80.7	5.1	80.2	2.3	76.6	4.7
		0.1	96.5	9.9	94.2	1.5	96.3	2.5	80.6	2.9
		0.5	90.6	1.9	93.8	2.3	98.5	2.7	84.2	2.3
4-异丙基硫杂蒽酮 4-ITX	0.6	0.01	63.0	3.2	70.5	3.5	68.4	1.1	81.9	5.2
		0.1	78.6	9.4	98.8	1.9	93.9	2.1	80.3	3.3
		0.5	82.0	3.4	86.9	1.5	88.2	1.6	74.6	4.9
2-异丙基硫杂蒽酮 2-ITX	0.7	0.01	60.4	2.1	70.4	1.4	74.0	1.5	62.5	4.6
		0.1	82.9	9.4	92.6	1.2	90.0	2.4	80.6	3.9
		0.5	77.7	9.8	85.5	2.8	87.1	1.9	74.7	4.5

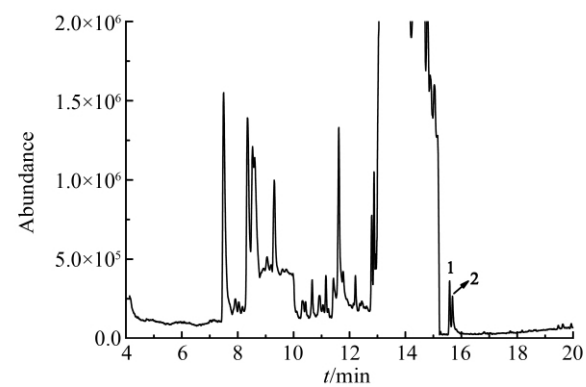


图 8 多反应监测模式下实际样品的色谱图

Fig. 8 GC-MS/MS chromatogram of real sample using MRM mode: (1) 4-ITX; (2) 2-ITX

References

1 http://www.efsa.europa.eu/en/science/afc/afc_opinions/1256.html
2 DENG Xiao-Jun, GUO De-Hua, LI Bo, ZHU Jian, YIN Ping. *Chinese Journal of Chromatography*, **2007**, 25(1): 39 – 42
邓晓军, 郭德华, 李波, 朱坚, 殷平. 色谱, **2007**, 25(1): 39 – 42
3 Gil-Vergara A, Blasco C, Pico Y. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 389(2): 605 – 617
4 Sagratini G, Caprioli G, Cristalli G, Giardina D, Ricciutelli M, Volpini R, Zuo Y T, Vittori S. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1194(2): 213 – 220
5 Sagratini G, Mañes J, Giardiná D, Pico Y. *J. Agric. Food Chem.*, **2006**, 54(20): 7947 – 7952
6 Morlock G, Schwack W. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 385(3): 586 – 595
7 Sun C L, Chan S H, Lu D, Lee H M W, Bloodworth B C. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1143(1-2): 162 – 167

- 8 Bagnati R, Bianchi G, Marangon E, Zuccato E, Fanelli R, Davoli E. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2007**, 21(13): 1998 – 2002
- 9 Rothenbacher T, Baumann M, Fugel D. *Food Additives and Contaminants*, **2007**, 24(4): 438 – 444
- 10 Sanches-silva A, Pastorelli S, Cruz J M, Simoneau C, Paseiro-losada P. *J. Food Science*, **2008**, 73(2): C9 – C98
- 11 Sanches-silva A, Pastorelli S, Cruz J M, Simoneau C, Castanheira I, Paseiro-losada P. *J. Agric. Food Chem.*, **2008**, 56(8): 2722 – 2726
- 12 HAN Wei, YU Yan-Jun, LI Ning-Tao, WANG Li-Bing. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(9): 1387 – 1393
韩 伟, 于艳军, 李宁涛, 王利兵. 分析化学, **2011**, 39(9): 1387 – 1393
- 13 SHENG Mao-Qiang, DENG Xiao-Jun, GUO De-Hua, CHEN Shun-Sheng. *J. Instrumental Anal.*, **2009**, 28(1): 12 – 17
生茂强, 邓晓军, 郭德华, 陈舜胜. 分析测试学报, **2009**, 28(1): 12 – 17
- 14 Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, Schenck F J. *J. AOAC International*, **2003**, 86(2): 21, 421 – 431
- 15 Nguyen T D, Yu J E, Lee D M, Lee G H. *Food Chem.*, **2008**, 110(1): 207 – 213
- 16 Lehotay S J, Kok A D, Hiemstra M, Bodegraven P V. *J. AOAC International*, **2005**, 88(2): 595 – 614
- 17 SONG Shu-Ling, LI Chong-Jiu, MA Xiao-Dong, RAO Zhu, WEI Qian. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2008**, 36(11): 1526 – 1530
宋淑玲, 李重九, 马晓东, 饶 竹, 韦 倩. 分析化学, **2008**, 36(11): 1526 – 1530
- 18 LI Yan, ZHENG Feng, WANG Ming-Lin, PANG Guo-Fang. *Chinese Journal of Chromatography*, **2009**, 27(2): 127 – 137
李 岩, 郑 锋, 王明林, 庞国芳. 色谱, **2009**, 27(2): 127 – 137

Analysis of Eight Photoinitiator Residues in Soft Drinks Using QuEChERS Method and Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometric Detection

ZHANG Yao-Hai^{1,2}, JIAO Bi-Ning^{* 1}, ZHOU Zhi-Qin^{* 2}

¹(Citrus Research Institute, Southwest University, Chongqing 400712, China)

²(College of Horticulture and Landscape Architecture, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract A fast method based on the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) sample preparation method and gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) for the analysis of eight photoinitiator residues in various soft drinks including orange juice, cider, peach juice, pineapple juice and herb tea was developed. The procedure involved the quick extraction of the sample with acetonitrile, followed by adding NaCl plus anhydrous MgSO₄. Then the extract was purified by primary secondary amine (PSA) sorbent plus C₁₈ power. The ultimate solution was detected by GC-MS/MS under multiple reaction monitoring mode. The recoveries of eight photoinitiators were in the range from 60.4% to 99.1% at three spike levels of 0.01, 0.1 and 0.5 mg/kg into five soft drinks matrices, the relative standard deviations (RSDs) were between 1.2% and 15.9% and the limits of detection were between 0.2 µg/L and 0.8 µg/L. The method is simple, quick, safe, cheap and reproducible, and applicable to confirm photoinitiator residues in the real sample.

Keywords Quick easy cheap effective rugged and safe method; Gas chromatography-tandem mass spectrometry; Photoinitiators; Soft drinks

(Received 28 February 2012; accepted 14 June 2012)