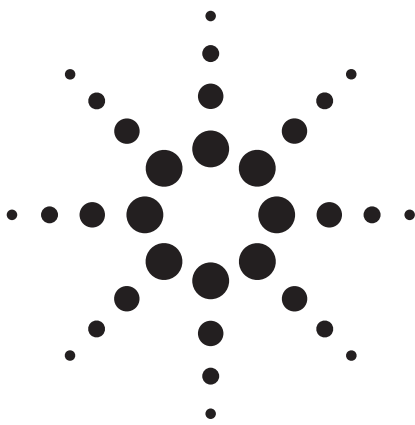


使用分子特征提取和数据库检索以液相色谱 - 飞行时间串联质谱仪鉴定新型食品罐头聚酯涂层中的未知聚酯低聚物应用



食品安全

作者

M. Driffield, E. L. Bradley and L. Castle
Central Science Laboratory
Sand Hutton
York, YO41 1LZ
UK

J. Zweigenbaum
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

本文阐明了飞行时间质谱仪 (TOF-MS) 如何有助于对新的和现有的食品罐头内部聚酯涂层进行安全评价。建立的数据库包括 1,000 多种可能存在的未结合到聚合物网络中的小分子聚酯低聚物, 是由常用的起始原料形成的, 每种低聚物的准确分子量均由计算得到。使用安捷伦数据分析软件和分子特征提取功能 (MFE) 进行自动的数据库检索, 将 TOF-MS 分析获得的准确质量信息与数据库比较, 对原先未知的色谱峰进行鉴定。

引言

为罐装食品和饮料开发新的和改进的内部涂层前, 必须弄清食品接触材料的法律要求[1]。否则, 原本具有良好技术性能而且有前景的开发工作可能走进死胡同并造成浪费。涂层的配方一般包含多种成分, 如树脂、交联剂、催化剂、润滑剂、湿润剂和溶剂。潜在的这些成分, 或成分之间相互反应生成的副产物, 会从罐装材料涂层转移到食品中。因此, 必须对与食品和饮料接触的现有涂层, 尤其是新涂层进行安全性评估。

一份早前的应用论文介绍了对环氧树脂涂层的分析[2]。聚酯涂层提供了有别于环氧树脂的另一种选择, 在该聚合体系中, 由许多的多功能醇和羧酸单体组成了三维的聚合物网络[3]。低聚物是在聚合工艺中产生的副产物, 并且可能从涂层转移到食品中[4]。这些低聚物可以由用于构成聚合物的单体任意组合而成。表 1 中给出用于制备聚酯树脂的一些最常用的单体。

不同单体的组成形成了大量可能存在的聚酯低聚物, 具有从罐装材料涂层向食品中转移的潜在危险。TOF-MS 提供的准确质量测量手段使其可实现在不需要聚酯低聚物实际标准品的情况下鉴定潜在的转移物质。安捷伦 MFE 数据分析工具可以到用户建立的聚酯低聚物数据库中非常快速地对未知色谱峰进行检索。



Agilent Technologies

实验部分

样品提取

取涂有聚酯涂层并在工业条件下烘烤过的金属板 (250 cm²), 切成约 1 cm² 大小的小块, 浸入 100 mL 乙腈中提取。18 小时后, 将提取液浓缩至 1 mL, 以备 LC/TOF-MS 分析用。

LC 条件

仪器	Agilent 1200 系列
色谱柱	Agilent ZORBAX XDB-C18 100 mm x 2.1 mm, 3.5 μm 安捷伦部件号: 961753-902
流动相	A: 水 B: 乙腈
梯度	用 25 min 由 20% B 升至 50% B, 保持 20 min, 60 min 时升至 100% B, 保持 10 min, 用 10 min 回到 20% B
流速	0.2 mL/min
进样量	5 μL

MS 条件

仪器	Agilent 6210 型 TOF-MS, ESI 正离子模式
雾化器压力	30 psi
毛细管电压	4000 V
干燥气温度	325 °C
干燥气流速	10 L/min

数据分析 (DA) 参数

数据分析操作选项	分子特征提取
报告类型	包括数据库检索确证筛选
处理选项/峰检出	
S/N 阈值	50
最小相对量	2.5%
加合物	H, NH ₄ , Na, K
确证筛选	
质量允差	5 ppm

结果与讨论

图 1 显示聚酯涂层提取物的总离子流色谱图 (TIC)。尽管检出的含量很低, 但是为了对食品罐头的涂层进行完整的安全评价, 需要对这些色谱峰进行鉴定。

由于大量未知的不同多羟基化合物和多元酸可能用于制造聚酯树脂 (常用的示例见表 1), 许多聚酯低聚物仅仅在理论上是可能的。创建了一张 Excel 工作表用于计算所有可能低聚物的准确质量, 共包括 1000 种以上的可能性[2,3]。部分摘录见表 2。尽管这看起来是非常繁琐而且耗时的过程, 但是一旦建成了数据库, 可以进行非常快速而且高效的数据分析, 对所有以后分析的聚酯涂层中的未知色谱峰进行鉴定。将 Excel 工作表转换为 CSV 格式, 然后使用安捷伦数据分析软件自动检索色谱图中的未知峰 (图 1), 并将其与低聚物质量相比较。应用分子特征提取 (MFE) 功能, 即使有 1000 多个条目, 检查这个过程仍很快。

表 3 给出了检出并用 MFE 软件得到确认的 13 种聚酯低聚物的结构组成。鉴定结果的可信度良好, 因为所有质量误差值 (测得质量与理论质量的差值) 均小于 5 ppm。分析显示苯二甲酸与表 1 中所列 5 种多羟基化合物酯化形成聚酯。13 种低聚物中有 12 种为环状, 只有一种是线型的。这是合理的, 因为环状低聚物不能结合到涂层的聚合物网络中, 使得它们更具流动性。

总离子流色谱图 (图 1) 中显示的色谱峰个数比表 2 中确认的 13 种低聚物多。这是因为低聚物的异构体在色谱图上位置不同。异构体可能的产生原因有: (a) 不同起始原料产生的异构体 (例如, 邻-、间-、对苯二甲酸, 或异构的多羟基化合物); (b) 低聚物有着相同的化学组成, 但是结构不同 (例如, 线性的 PA+EG+PA+EG+PA+NPG 与线性的 PA+EG+PA+NPG+PA+EG); (c) 两种或两种以上低聚物有相同的经验式但是结构组成不同 (例如, 3PA+2EG+NPG 和 3PA+3PG 的分子式均为 C₃₃H₃₀O₁₂); (d) 与手性 1,3-乙二醇单体结合, 形成非对映异构体。

对于未确定为聚酯低聚物的色谱峰的确认可以依据化学知识和对涂层起始原料的分析而给出建议。其中一个估计源自起始原料中含有的增塑剂, 三个来源于润滑剂 (其中两个发现于起始原料), 两个为表面活性剂类型的分子 (未发现于起始原料)。

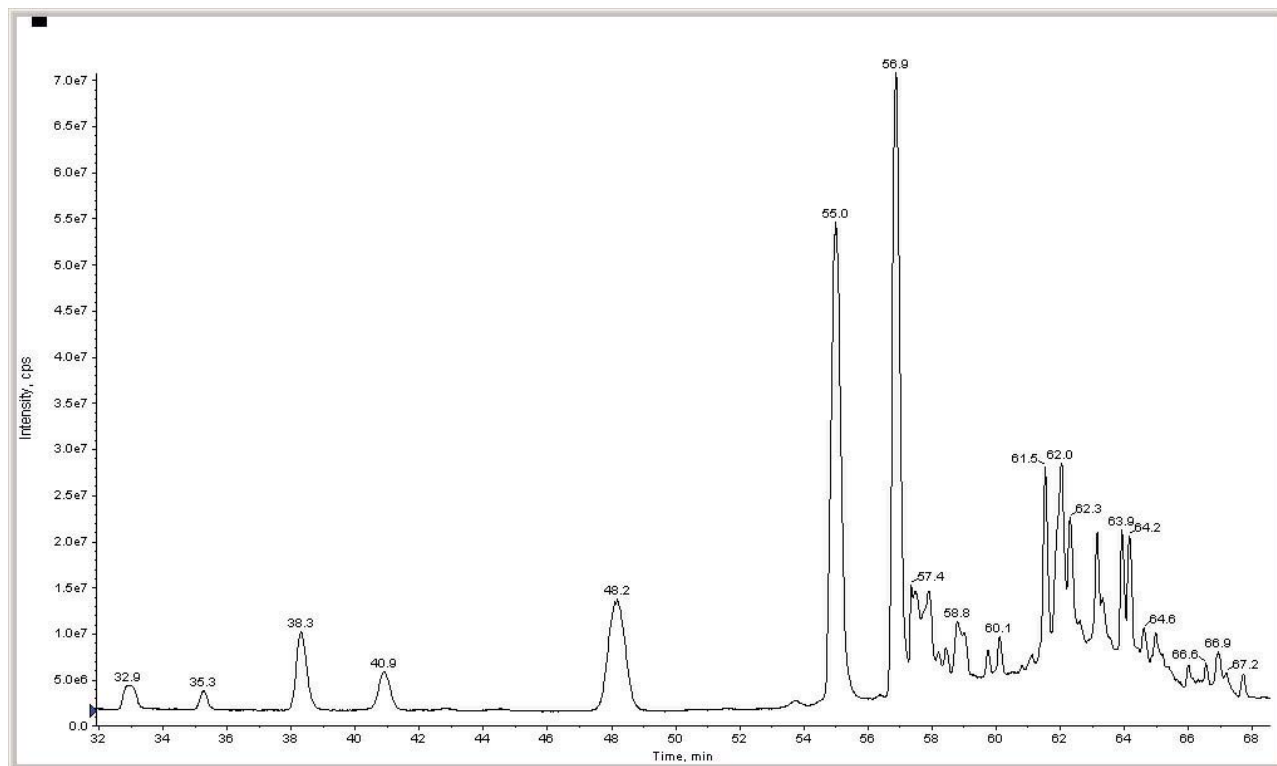


图 1. 聚酯涂层提取物的总离子流色谱图 (TIC)

表 1. 常用于聚酯树脂的单体[2,3]

通用名	缩写	分子式
多羟基化合物		
乙二醇	EG	C ₂ H ₆ O ₂
丙二醇 (1,2-和 1,3)	PG	C ₃ H ₈ O ₂
丁二醇 (1,3-和异构体)	BD	C ₄ H ₁₀ O ₂
二甘醇	DEG	C ₄ H ₁₀ O ₄
新戊二醇	NPG	C ₆ H ₁₂ O ₂
1,6-己二醇	HD	C ₆ H ₁₄ O ₂
三(羟甲基)丙烷	HMP	C ₆ H ₁₄ O ₃
环己基二甲醇	CHDM	C ₈ H ₁₆ O ₂
2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇	TMP	C ₈ H ₁₈ O ₂
多元酸		
乙二酸	AA	C ₆ H ₁₀ O ₄
苯二甲酸 (邻, 间, 对-异构体)	PA	C ₈ H ₆ O ₄
苯三甲酸	TMA	C ₉ H ₆ O ₆

表 2. 用户自建的聚酯数据库摘录 (缩写见表 1)

		AA	TMA	PA	CHDM	BD	EG	DEG	PG	HD	HMP	TMP	NPG	H ₂ O	MW(分子量)
PA+EG	线性			1			1							1	210.0528
EG+PA+EG	线性			1			2							2	254.0790
PA+EG+PA+EG	线性			2			2							3	402.0951
PA+EG+PA+EG	环状			2			2							4	384.0845
PA+EG+PA+EG+PA	线性			3			2							4	550.1111
PA+EG+PA+EG+PA+NPG	线性			3			2						1	5	636.1843
PA+EG+PA+NPG+PA+EG	线性			3			2						1	5	636.1843
PA+PG+PA+PG+PA+PG	线性			3					3					5	636.1843
PA+PG+PA+PG+PA+PG	环状			3					3					6	618.1737

表 3. 使用分子特征提取和数据库检索确证的聚酯低聚物

化合物质量	预测分子式	质量误差 (ppm)	估计的结构组成	备注
384.0845	C ₂₀ H ₁₆ O ₈	1.4	2PA+2EG	环状
426.1315	C ₂₃ H ₂₂ O ₈	1.4	2PA+EG+NPG	环状
428.1107	C ₂₂ H ₂₀ O ₉	1.1	2PA+EG+DEG	环状
466.1630	C ₂₆ H ₂₆ O ₈	0.36	2PA+CHDM+EG	环状
468.1784	C ₂₆ H ₂₈ O ₈	0.50	2PA+2NPG	环状
508.2114	C ₂₉ H ₃₂ O ₈	3.3	2PA+CHDM+NPG	环状
618.1737	C ₃₃ H ₃₀ O ₁₂	0.84	3PA+2EG+NPG or 3PA+3PG	环状
660.2238	C ₃₆ H ₃₆ O ₁₂	4.6	3PA+EG+2NPG	环状
700.2520	C ₃₉ H ₄₀ O ₁₂	0.82	3PA+CHDM+EG+NPG	环状
702.2703	C ₃₉ H ₄₂ O ₁₂	4.8	3PA+3NPG	环状
704.2469	C ₃₈ H ₄₀ O ₁₃	0.79	3PA+CHDM+2PG	线型
742.3003	C ₃₅ H ₅₀ O ₁₇	0.74	3PA+CHDM+2NPG	环状
782.3330	C ₄₅ H ₅₀ O ₁₂	4.2	3PA+2CHDM+NPG	环状

结论

用 LC/TOF-MS 对聚酯罐装材料涂层的溶剂提取物进行分析, 以鉴定可能转移到食品和饮料中的物质。通过检索用户自建的可能存在的聚酯低聚物数据库, 依靠母体化合物准确的质量数据以及带有分子特征提取 (MFE) 功能的自动数据分析软件对未知峰进行了可靠的确认。该数据库可对多种复杂样品中含有的低聚物进行快速鉴定。本次研究发现, LC/TOF-MS 有助于确保食品罐头涂层的安全性, 并且能够指导新涂层化学品的研发。

参考文献

1. REGULATION (EC) No 1935/2004 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC
2. M. Driffield, E. L. Bradley, L. Castle, J. Zweigenbaum, "Identification of Unknown Reaction By-Products and Contaminants in Epoxyphenolic-Based Food Can Coatings by LC-TOF-MS." (December 2006) Agilent publication 5989-5898EN.

3. P. Deligny, N. Tuck, edited by P. K. T. Oldring (2000) *Resins for surface coatings, Volume II, Alkyds and polyesters*, John Wiley and Sons.
4. A. Schaefer, V. A. Ohm, T. J. Simat (2004) *Food Additives and Contaminants*, 21, 4, 377-89.

致谢

本研究是 Defra LINK 项目 FQS45 “罐装食品新技术和新化学品”的一部分。非常感谢 Valspar Corporation, Impress Group 和 H. J. Heinz 提供的 Defra 和配套资金的资助。本文内容由作者独立负责, 不代表资助机构的观点。

如需更多信息

如需了解更多有关产品和服务的信息, 请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦公司对本材料中可能的错误或有关装备、性能或使用这一材料而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本材料中的信息、说明和指标, 如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技, 2007

中国印刷
2007 年 9 月 27 日
5989-7393CHCN

