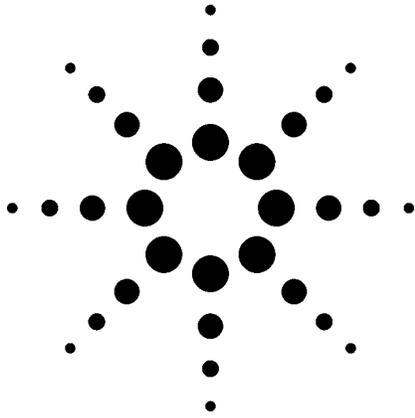


# 用LC/TOF-MS鉴定环氧酚类食品罐头涂层中未知的反应副产物和污染物



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  
USA

## 摘要

本应用介绍了用飞行时间质谱法对食品行业中新型和现有罐头涂层进行安全评价。母体化合物和碎片离子的精确质量信息大大提高了鉴定方法的可信度。

## 引言

用来包装食品的金属罐头内表面涂层常常在食品和罐头的金属之间形成一层屏障。涂层的配方中可能含有各种成分，如树脂、交联剂、催化剂、润滑剂、润湿剂和溶剂。这些成分或它们相互反应的副产物很可能

从罐头涂层中进入食品。因此需要对与食品和饮料接触的现有的，特别是新型的涂料进行安全评价。

我们将以双酚A环氧树脂环氧酚类罐头涂层为例子，介绍这种安全评价方法。具体方法是烘烤酚类树脂，产生三维交联网络，得到食品和饮料罐头内的化学和包装残留物。环氧单体双酚A二缩水甘油醚（BADGE，见图1）通过其活性环氧基团参与这些缩聚反应。而且，它也可以攻击亲和试剂，如水或溶剂，生成分子量更低的产物，这些产物可能进入所包装的食品中[1-3]。需要对这种可能的浸入进行鉴定。

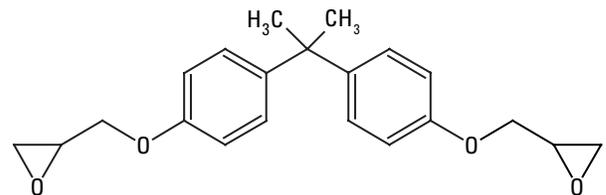


图1. BADGE,  $C_{21}H_{24}O_4$ 的化学结构

飞行时间(TOF)质谱(MS)能对这些未知化合物进行准确的质量测定，不需要拥有每个可能的微量杂质和反应副产物的标准品，就可以进行鉴定。



Agilent Technologies

## 实验

### 样品提取

将一个涂有环氧苯酚漆并在工业条件下烘烤过的金属板 (250 cm<sup>2</sup>), 截成小块 (约1 cm<sup>2</sup>), 用乙腈(100 mL)浸泡提取。18小时后将提取物蒸发至很小的体积(1 mL)。

### LC条件

仪器: Agilent LC 1200 SL型  
流动相: A: 水  
B: 乙腈  
梯度: 25分钟时, 20% B到50% B, 保持20分钟;  
60分钟时100%B, 保持10分钟; 用10分钟  
回到20%B  
流速: 0.2 mL/分钟  
色谱柱: Agilent ZORBAX Eclipse  
XDB, 100 mm × 2.1 mm,  
3.5- $\mu$ m粒径  
部件号 961753.902  
进样: 5  $\mu$ L

### MS条件

仪器: Agilent 6210 LC/MS TOF, ESI正离子模式  
雾化器压力: 30 psi  
毛细管: 4000 V  
气体温度: 300 °C  
干燥气: 7 L/分钟

## 结果和讨论

因为从涂层中提取的主要是BADGE衍生物[1], 所以用BADGE溶剂标样对TOF-MS参数进行优化。碰撞池电压先用150 V, 使其不发生裂解, 从而得到分子离子加合物。图2显示了环氧酚类涂层乙腈提取物的总离子流色谱图。有许多未知峰, 本文选取27.2分钟处的峰为例。

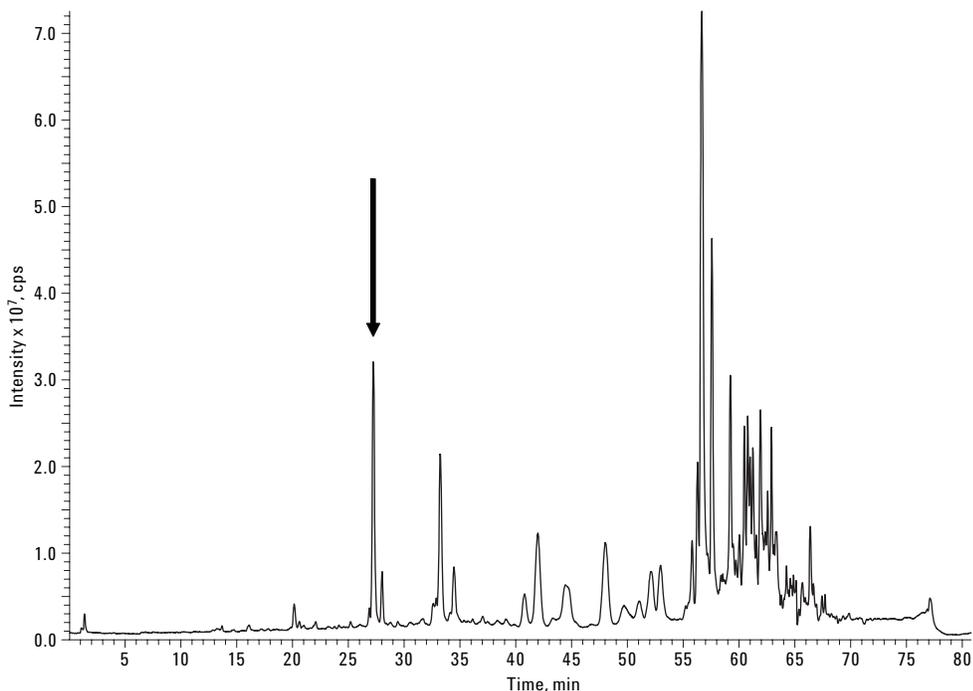


图2. 环氧酚类涂层乙腈提取物的总离子流图

图3是27.2分钟处峰的质谱图。离子之间的质量差异是由于分子的质子化、氨基化、钠加合和钾加合峰。然后流动相中并没有加入氨、钠或钾，这些加合物很可能是来自仪器上其它样品测试时的污染，或流动相所用的溶剂。

使用分子式计算工具对这个峰进行鉴定，测定最大峰  $[M+NH_4]^+$  的精确质量数。在所用的5 ppm质量误差限度内，限定为C、H、O和一个N，只有一种可能的结构式。

对于实验得到的质量数494.3118，提出结构式为  $C_{27}H_{44}O_7N$  (理论质量为494.3112，误差1.15 ppm)。断定这是氨加合物 (减去  $NH_4$ )，得到这个未知峰的结构式  $C_{27}H_{40}O_7$ 。进一步推断这个峰是一个BADGE衍生物 (从分子式中减去  $C_{21}H_{24}O_4$ )，认为这个未知峰是  $BADGE + C_6H_{16}O_3$ 。

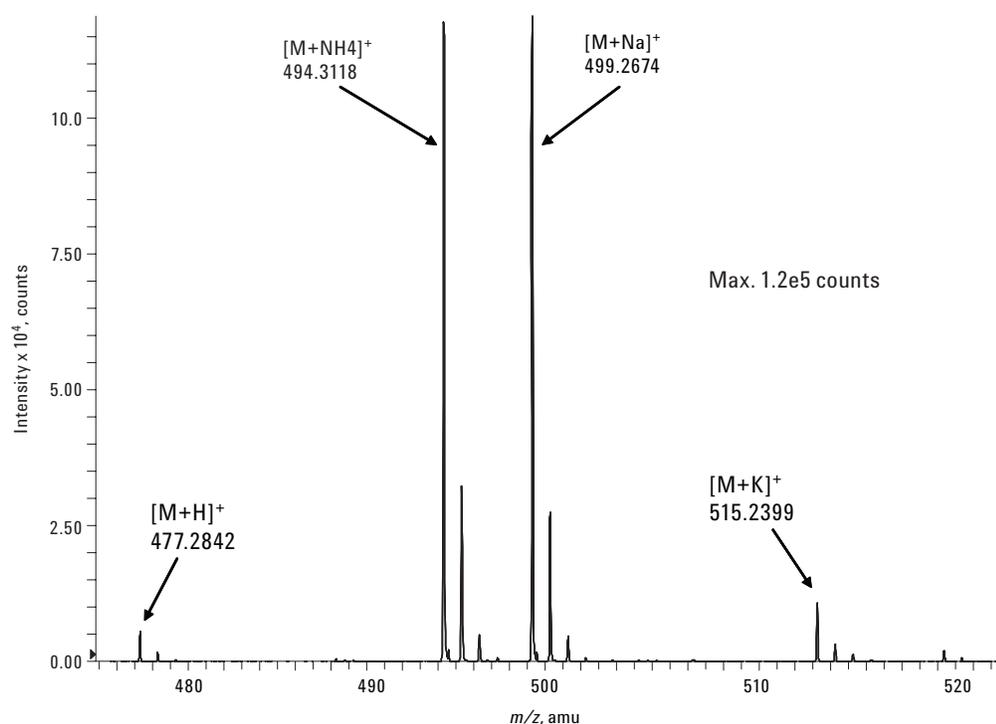


图3. 27.2分钟处未知峰的质谱图(碰撞电压 = 150 V)

用裂解实验进行辅助鉴定，将裂解器值设置为275 V，把分子的氨加合物裂解成离子，见图4。

把碎片离子的精确质量输入分子式计算工具，从所提出的经验式中推论出这些离子的结构。确证碎片离子中有BADGE单元( $m/z$  341.1727)，一个环氧环与水反应（碎片离子质量为 $m/z$  209.1149），其它的与丁氧基乙醇(BuOEtOH,  $C_6H_{16}O_3$ )反应（碎片离子 $m/z$  309.2036），丁氧基乙醇是涂层生产过程中所用的一种溶剂。图5显示了BADGE.H<sub>2</sub>O. BuOEtOH 的结构。

用同样的方法，鉴定出了图2中的所有峰，并研究了不同罐头涂料的化学性质。

## 结论

用LC/TOF-MS分析了环氧苯酚类罐头涂料的溶剂提取物，鉴定出了可能渗入食品和饮料中的物质。母化合物及其碎片离子的精确质量数据，能够确切地归属以前未知的峰。使用LC/TOF-MS有助于检测现有的罐头涂料，并引导新涂料化学性质的研究。

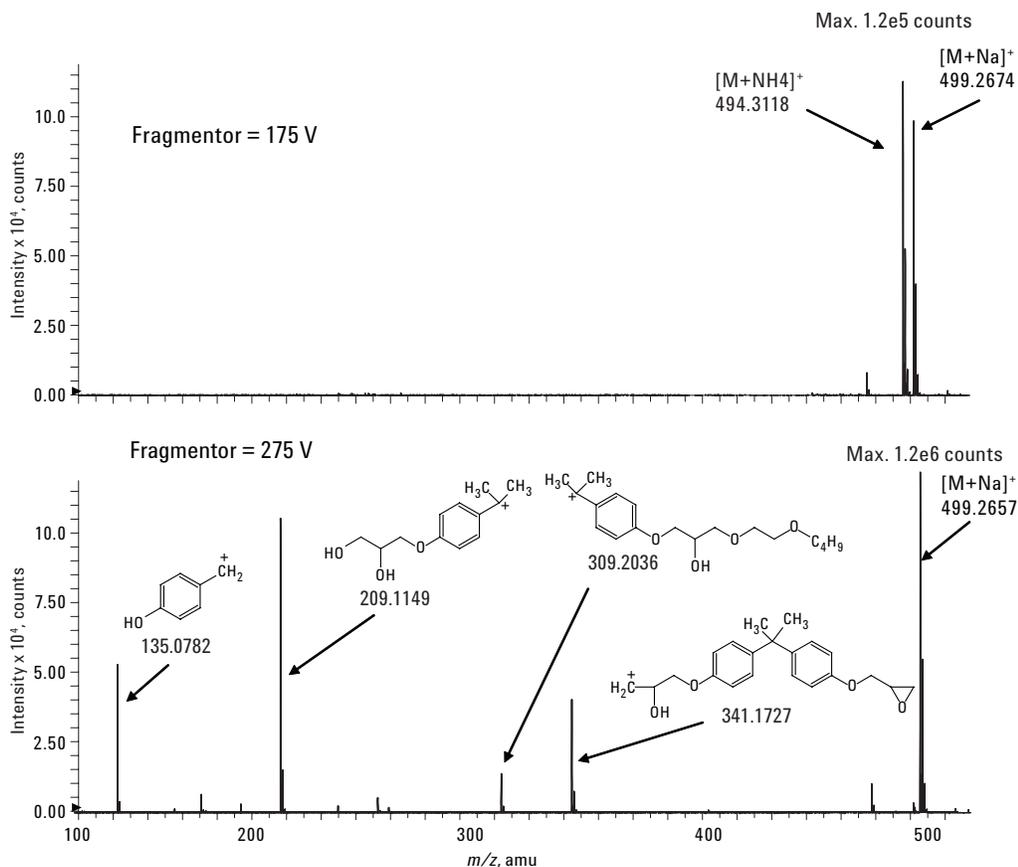


图4. 27.2分钟处未知峰的TOF-MS

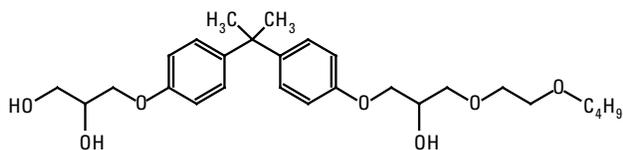


图 5. 鉴定出的化合物结构: **BADGE.H<sub>2</sub>O.Bu<sub>0</sub>EtOH**

## 参考文献

1. A. Schaefer and T. J. Simat (2004) *Food Additives and Contaminants*, 21, 4, 390–405.
2. N. Leepipatpiboon, O. Sae-Khow, and S. Jayanta (2005) *Journal of Chromatography A*, 1073, 1–2, 331–339.
3. O. Pardo, V. Yusa, N. Leon, and A. Pastor (2006) *Journal of Chromatography A*, 1107, 1–2, 70–78.

## 更多信息

如需了解我们产品和服务的更多信息，请访问我们的网站 [www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

本文中所含信息仅供研究使用，不可作为诊断方法。

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的有关损失不承担责任。

本资料中所涉及的信息、说明，如有更改，恕不另行通知。

© 安捷伦科技有限公司，2006

中国印刷  
2006年12月11日  
5989-5898CHCN