

Molecular Feature Extraction とデータ ベース検索を用いた LC/TOF MS による 食品用缶内面のポリエステルコーティング中の 未知ポリエステルオリゴマーの同定

アプリケーション

食品安全性

著者

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

要旨

このアプリケーションノートでは、飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) を用いて食品用の缶の内側にコーティングされた新規および既存のポリエステルベースのコーティングの安全性評価を行った結果について紹介します。コーティングのポリマーネットワークに組み込まれず、食品に移入する可能性のあるポリエステルオリゴマーに関して 1,000 種類の化合物データベースを作成し、それぞれの精密質量数を算出しました。Agilent データ解析ソフトウェアと Molecular Feature Extraction (MFE) を用いた自動データベース検索により、TOF-MS 分析で得られた精密質量情報をデータベースと比較し、未知のクロマトグラフィピークを同定しました。

緒言

食品用および飲料用の缶に用いられる内面コーティング剤の開発においては、食品と接触する物質が法的要件 [1] を満たす必要があります。要件に準拠できない場合は、開発結果やそのための技術や工数が無駄になりかねませ

ん。コーティング剤には一般的に、樹脂、架橋剤、触媒、潤滑剤、湿潤剤、溶剤などのさまざまな成分が含まれます。これらの成分やその反応副生成物は、缶コーティングから食品中に移入する可能性があります。そのため、既存のコーティング剤はもちろん、新しいコーティング剤については特に、食品や飲料との接触の安全性に関して評価する必要があります。

以前のアプリケーションノートでは、エポキシ樹脂ベースの缶コーティングの分析について記述しました [2]。ポリエステルベースのコーティングはエポキシ樹脂の代替品になり、これらのシステムでは 3 次元高分子ネットワークは、多くの多官能性アルコールやカルボン酸モノマーから構成されます [3]。オリゴマーは重合過程の副産物で、コーティング剤から食品中に移入する可能性があります [4]。これらのオリゴマーは、ポリマーを構成するために使用されるモノマーの、可能性のあるすべての組み合わせから形成されます。ポリエステル樹脂を調製するために使用される最も一般的なモノマーを表 1 に示します。

異なる種類のモノマーの組み合わせは、缶コーティングから食品中に移入する可能性を持つ、多数の種類のポリエステルオリゴマーを与えます。TOF-MS による精密質量測定を行うことにより、移入する可能性が考えられるポリエステルオリゴマーの標準品がなくても、移入する可能性のあるオリゴマーの同定を行うことができます。アジレントの MFE データ解析ツールを用いると、ユーザによって作成されたポリエステルオリゴマーのデータベースから、クロマトグラフィ上の未知ピークを迅速に検索、同定することができます。

実験

サンプル抽出

ポリエステルラッカーでコーティングされ、乾燥した金属板 (250 cm²) を、約 1 cm² に切断し、アセトニトリル (100 mL) に浸漬させることによって抽出操作を行いました。18 時間後、抽出物を濃縮 (1 mL) し、LC/TOF-MS 分析を行いました。

LC 条件

装置	Agilent 1200 SL
カラム	Agilent ZORBAX XDB-C18 100 mm × 2.1 mm、3.5 μm 部品番号: 961753-902
移動相	A: 水 B: アセトニトリル
グラジエント	25 分で 20% B ~ 50% B、20 分保持 60 分で 100% B、10 分保持、10 分で 20% B に戻す
流量	0.2 mL/min
注入量	5 μL

MS 条件

機器	Agilent 6210 TOF-MS、ポジティブイオン ESI モード
ネブライザ圧力	30 psi
キャピラリー:	4000 V
ガス温度	325 °C
乾燥ガス	10 L/min

データ解析 (DA) パラメータ

DA 操作	Molecular Feature Extraction
レポートタイプ	データベース検索によるスクリーニング結果 を含む
処理オプション/ピーク検出	
S/N Threshold	50
Minimum relative volume	2.5%
付加イオン	H、NH ₄ 、Na、K
確認画面	
Mass tolerance	5 ppm

結果と考察

図 1 にポリエステルコーティング抽出物のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を示します。検出された量は僅かですが、食品用缶用のコーティングの安全性評価のためには、これらのピークを同定する必要があります。

ポリエステル樹脂の製造には、さまざまなポリオールやポリ酸が使用されるため (一般的な例に関しては、表 1 を参照)、理論的には、様々な種類のポリエステルオリゴマーが存在する可能性があります。Excel スプレッドシートを準備し、可能性のあるすべてのオリゴマーについて精密質量を計算しました。1,000 を超えるオリゴマーが含まれます [2,3]。抜粋を表 2 に示します。一見したところ、これは非常に煩雑で時間を浪費するプロセスのように思われますが、一旦データベースを構築してしまえば、今後の分析において、ポリエステルベースのコーティング剤の未知ピークを、非常に迅速かつ効率的にデータ解析を行い、同定することができます。Excel スプレッドシートを .CSV 形式に変換し、Agilent データ解析ソフトウェアで、未知ピークのクロマトグラム (図 1) を自動的に検索し、オリゴマーの質量数と比較しました。1,000 を超えるエントリーに対しても MFE を使用することで迅速に処理を行うことができます。

表 3 に、MFE ソフトウェアを用いて検出および同定された、13 種類のポリエステルオリゴマーの結果を示します。すべてにおいて、相対精密質量誤差 (測定質量と理論質量の差) は 5 ppm 未満であり、化合物同定の信頼性は、極めて高いといえます。この分析で、表 1 に記載された 5 種類のポリオールでエステル化されたフタル酸に基づいたポリエステルであることが解明されました。13 種類のオリゴマーの内、12 種類は環状で、1 種類だけが直鎖状です。環状オリゴマーは、コーティングの高分子網目構造に組み込まれないので、より食品中へ移入しやすいため、この結果は妥当であるといえます。

TIC (図 1) は、表 2 で同定された 13 種類のポリエステルオリゴマーよりも多くのピークを示しています。これは、クロマトグラフィ的に異なるオリゴマーの異性体によるものであると考えられます。これは、(a) 開始物質の異なる異性体 (オルト-、メタ-、パラ-フタル酸や、ポリオール異性体など)、(b) 同じ組成を有するが、構造が異なるオリゴマー (直鎖 PA+EG+PA+EG+PA+NPG に対して直鎖 PA+EG+PA+NPG+PA+EG など)、(c) 同じ組成式を有するが、内容の異なる 2 つ以上のオリゴマー (いずれも組成式が C₃₃H₃₀O₁₂ の 3PA+2EG+NPG と 3PA+3PG など)、(d) キラル 1,3-プロピレングリコールモノマーを組み込んだ場合に形成されるジアステレオマー、などに起因します。

ポリエステルオリゴマーとして帰属されないピークの同定は、化学的知見および開始物質のラッカーに関する分析に基づいて示しました。これらの 1 つは開始物質中に存在する可塑剤、3 つは潤滑剤 (開始物質中に 2 種存在)、2 つは界面活性剤型分子 (開始物質中には存在しない) であると示されました。

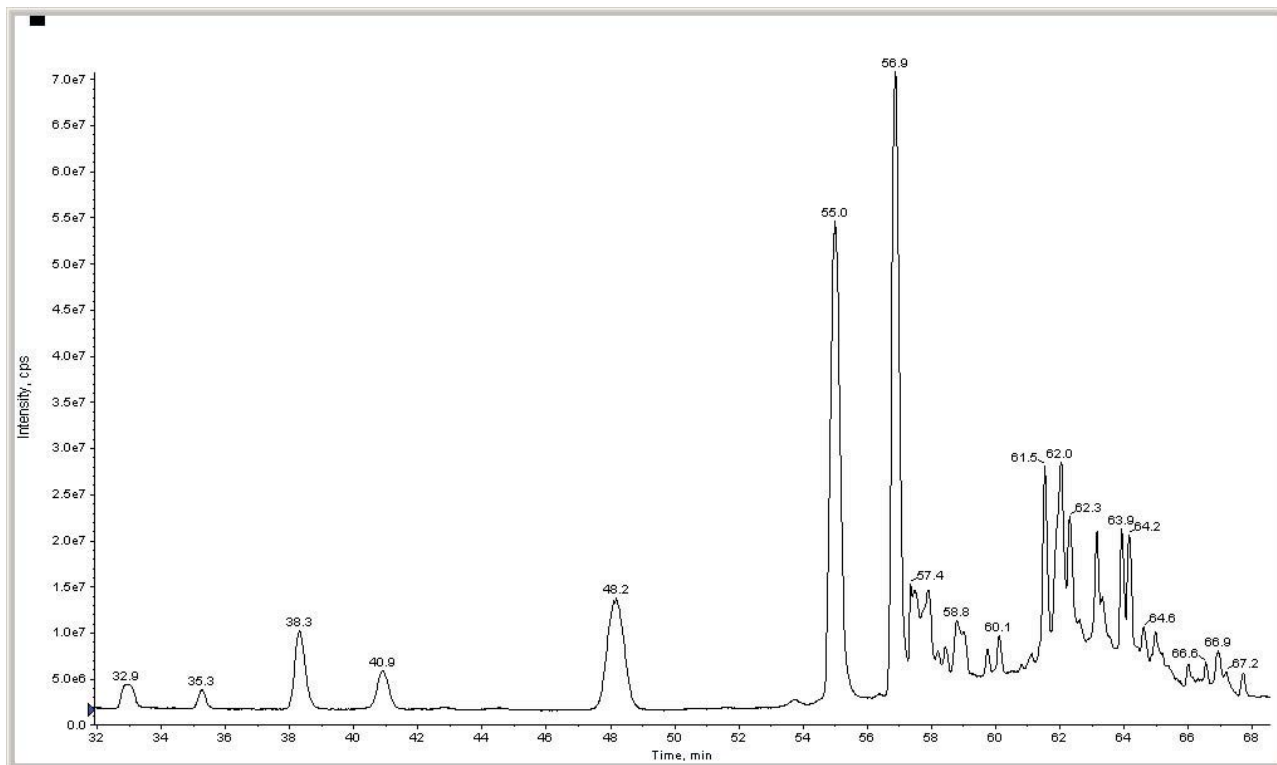


図1. ポリエステルコーティング抽出物のトータルイオンクロマトグラム (TIC)

表1. ポリエステル樹脂に一般的に使用されるモノマー [2,3]

一般名	略語	化学式
ポリオール		
エチレングリコール	EG	C ₂ H ₆ O ₂
プロピレングリコール (1,2- と 1,3-)	PG	C ₃ H ₈ O ₂
ブタンジオール (1,3- + 異性体)	BD	C ₄ H ₁₀ O ₂
ジエチレングリコール	DEG	C ₄ H ₁₀ O ₄
ネオペンチルグリコール	NPG	C ₅ H ₁₂ O ₂
1,6-ヘキサジオール	HD	C ₆ H ₁₄ O ₂
トリス (ヒドロキシメチル) プロパン	HMP	C ₆ H ₁₄ O ₃
シクロヘキシルジメタノール	CHDM	C ₈ H ₁₆ O ₂
2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール	TMP	C ₈ H ₁₈ O ₂
ポリ酸		
アジピン酸	AA	C ₆ H ₁₀ O ₄
フタル酸 (o,m,p-異性体)	PA	C ₈ H ₆ O ₄
トリメリット酸	TMA	C ₉ H ₆ O ₆

表2. ユーザーが作成したポリエステルデータベースからの抜粋 (略語は表1を参照)

		AA	TMA	PA	CHDM	BD	EG	DEG	PG	HD	HMP	TMP	NPG	H ₂ O	分子量
PA+EG	直鎖状			1			1							1	210.0528
EG+PA+EG	直鎖状			1			2							2	254.0790
PA+EG+PA+EG	直鎖状			2			2							3	402.0951
PA+EG+PA+EG	環状			2			2							4	384.0845
PA+EG+PA+EG+PA	直鎖状			3			2							4	550.1111
PA+EG+PA+EG+PA+NPG	直鎖状			3			2						1	5	636.1843
PA+EG+PA+NPG+PA+EG	直鎖状			3			2						1	5	636.1843
PA+PG+PA+PG+PA+PG	直鎖状			3					3					5	636.1843
PA+PG+PA+PG+PA+PG	環状			3					3					6	618.1737

表 3. MFE とデータベース検索を用いて同定したポリエステルオリゴマー

化合物の質量数	予想される組成式	質量誤差 (ppm)	検索された化合物	注記
384.0845	C ₂₀ H ₁₆ O ₈	1.4	2PA+2EG	環状
426.1315	C ₂₃ H ₂₂ O ₈	1.4	2PA+EG+NPG	環状
428.1107	C ₂₂ H ₂₀ O ₉	1.1	2PA+EG+DEG	環状
466.1630	C ₂₆ H ₂₆ O ₈	0.36	2PA+CHDM+EG	環状
468.1784	C ₂₆ H ₂₈ O ₈	0.50	2PA+2NPG	環状
508.2114	C ₂₉ H ₃₂ O ₈	3.3	2PA+CHDM+NPG	環状
618.1737	C ₃₃ H ₃₀ O ₁₂	0.84	3PA+2EG+NPG or 3PA+3PG	環状
660.2238	C ₃₆ H ₃₆ O ₁₂	4.6	3PA+EG+2NPG	環状
700.2520	C ₃₉ H ₄₀ O ₁₂	0.82	3PA+CHDM+EG+NPG	環状
702.2703	C ₃₉ H ₄₂ O ₁₂	4.8	3PA+3NPG	環状
704.2469	C ₃₈ H ₄₀ O ₁₃	0.79	3PA+CHDM+2PG	直鎖状
742.3003	C ₃₅ H ₅₀ O ₁₇	0.74	3PA+CHDM+2NPG	環状
782.3330	C ₄₅ H ₅₀ O ₁₂	4.2	3PA+2CHDM+NPG	環状

結論

ポリエステル缶コーティングの溶媒抽出物を LC/TOF-MS で分析し、食品や飲料へ移入する可能性のある物質を同定しました。各化合物の精密質量データと MFE を用いた自動データ解析ソフトウェアにより、移入の可能性のあるポリエステルオリゴマーのデータベース検索を行うことで、未知ピークの信頼性の高い同定を行うことができました。このデータベースにより、多くの複雑なサンプル中のオリゴマーを迅速に同定することができます。この研究では、LC/TOF-MS が、食品缶コーティングの安全性分析と、新コーティング剤開発に貢献できることが示されました。

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.

謝辞

本研究は Defra (英国環境食糧農林省) 関連プロジェクト: FQS45 「食品用缶コーティングの新技术と化学的性質」の一部として行いました。Defra、Valspar Corporation、Impress Group、H.J. Heinz のご厚意に感謝致します。なお、本論文の内容は著者の研究結果であり、後援組織の意向を示すものではありません。

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2007

Printed in Japan
September 27, 2007
5989-7393JAJP