

熱分解 GC/MS 法の食品異物分析への応用

近年、食品への異物混入の事例が増加しており、メーカーによる異物分析の必要性が高まっています。機器分析を用いた混入異物の同定には、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) やエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX) などが使用されます。GC/MS による異物分析では、熱分解 GC/MS 法や熱抽出 GC/MS 法が用いられ、微量有機物異物に含まれる樹脂材料や添加剤の定性を行うことができます。

本稿では、食品異物を想定し、熱分解 GC/MS 法を用いた食品包装材中の樹脂を分析した結果を報告します。熱分解 GC/MS による分析には、多機能注入口 OPTIC-4 を使用しました。OPTIC-4 は、最大 600℃まで高速昇温 (60℃/sec) ができるため、多様な試料導入法を行うことができ、簡易的な熱分解を行うことが可能です。

K. Kawamura, Y. Kawakita, Y. Kudo



図1 GCMS-QP™2020 NX + OPTIC-4

■ 試料と分析条件

図1に分析に使用した GCMS-QP™2020 NX 及び多機能注入口 OPTIC-4 の外観を示します。

実試料として、市販されている食品包装材を用いました。試料をカッターナイフで約 0.2 mg となるようにカットし、OPTIC-4 の DMI マイクロバイアルに入れた後、DMI 用インサートライナーにセットしました (図2)。

表1に装置システム及び分析条件を示します。

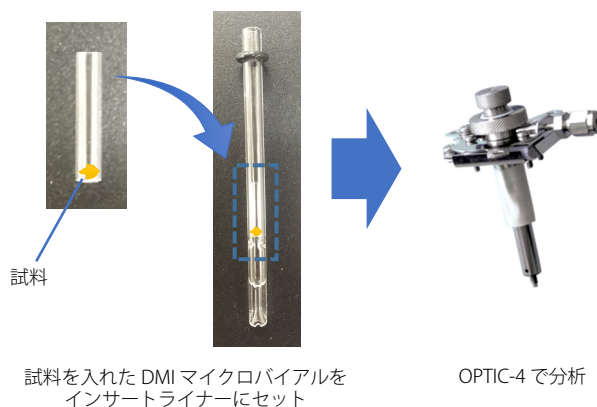


図2 OPTIC-4 を用いた熱分解分析のサンプリング

表1 分析条件

注入口	: OPTIC-4
GC-MS	: GCMS-QP2020 NX
カラム	: UA-5 (MS/HT)-30M-0.25F (長さ 30 m、0.25 mm I.D.、df=0.25 μm) (フロンティアラボ)

OPTIC-4 条件

Vent time	: 30 sec
Equilibration Time	: 5 sec
End Time	: 40 min
気化室温度	: 40℃ (10 sec) → (60℃/sec) → 600℃ (3 min) → 320℃ (Hold)
キャリアガス	: Helium
Carrier Control Mode	: Flow Control
Start Column Flow	: 1.0 mL/min
End Column Flow	: 1.0 mL/min
Split Flow	: 100 mL/min
Septum Purge Flow	: 3 mL/min

GC 条件

カラムオープン温度	: 40℃ (2 min) → 20℃/min → 320℃ (16 min)
-----------	---

MS 条件

インターフェース温度	: 280℃
イオン源温度	: 230℃
イオン化法	: EI
測定モード	: Scan (m/z 29~800)
イベント時間	: 0.3 sec

■樹脂材料の定性

図3に、得られたパイログラム（熱分解 GC/MS 法で得られたトータルイオンクロマトグラム）を示します。樹脂の熱分解データを集めた参考文献¹⁾から、炭化水素類が等間隔に

並んだポリエチレン (PE) に特徴的なパイログラムであることから、今回の異物は母材としてポリエチレン (PE) が含まれていることが推定されました。

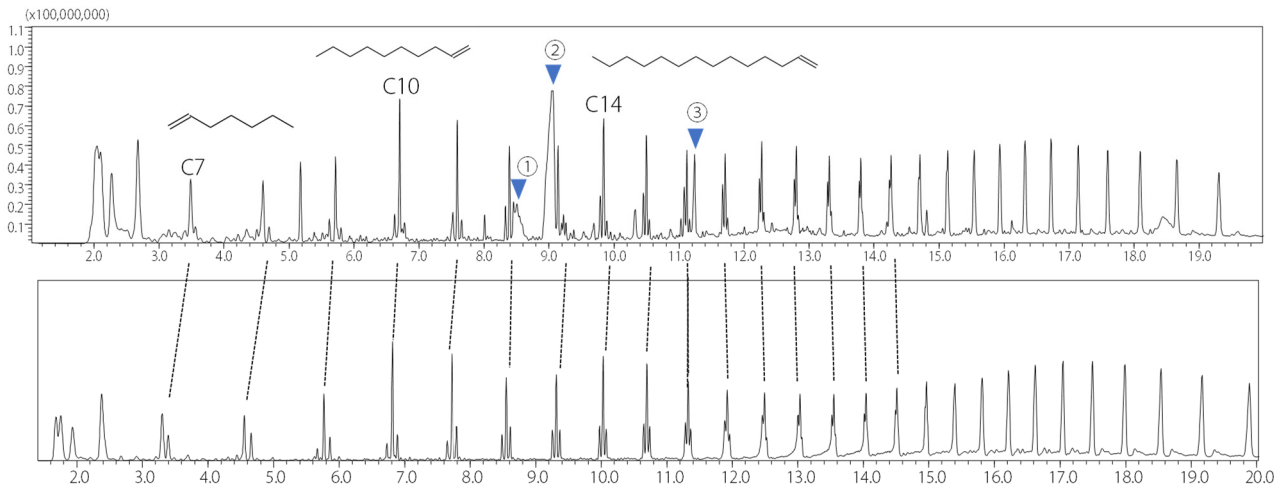
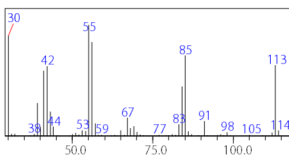


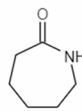
図3 分析した異物のパイログラム (上) 及び PE のパイログラム (下)

さらに、実試料のパイログラムでは、ポリエチレン (PE) のパイログラムで見られるピーク以外の特徴的なピーク①～③が検出されました。各ピークについて NIST ライブラリ及び参考文献¹⁾から化合物同定を行いました。その結果、②は Caprolactam で、ポリアミド (PA) の熱分解物として特徴的にみられる化合物であることが分かりました。①及び③は、

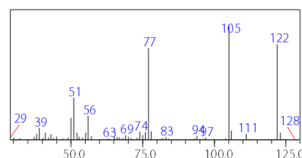
それぞれ 4-(Vinylloxycarbonyl)benzoic acid 及び Benzoic acid で、ポリエチレンテレフタレート (PET) の熱分解物として特徴的にみられる化合物であることが分かりました。以上から、今回測定した異物は、ポリエチレン (PE) の他に、ポリアミド (PA) とポリエチレンテレフタレート (PET) 含む複合樹脂であることが推定されました。



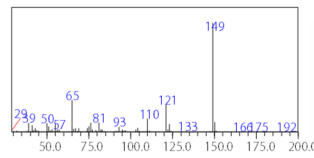
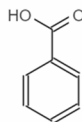
ピーク② : Caprolactam



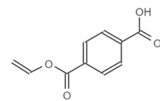
PAの熱分解物として特徴的な成分



ピーク① : Benzoic acid



ピーク③ : 4-(Vinylloxycarbonyl)benzoic acid



PETの熱分解物として特徴的な成分

図4 ピーク①～③のマススペクトル及び同定された化合物

■まとめ

食品中の異物について、多機能注入口 OPTIC-4 での熱分解 GC/MS 法を用いて、異物中に含まれる樹脂の分析を行いました。その結果、パイログラム及び熱分解生成物から複合樹脂の定性を行うことができました。熱分解 GC/MS 法を用い

た異物分析では、FTIR では分析が難しい微量異物や多層フィルムの異物についても、樹脂材料を定性できる可能性が示されました。今回の分析手法を用いて、異物の発生源を特定し、対策を講じることができると考えられます。

<参考文献>

- 1) S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe: Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers -Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzers-, 1st Edition, Elsevier, 420 (2011)

GCMS-QP は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年2月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。