

DPiMS™-2020による異物混入試料の分析 (1) -飲料中の界面活性剤の検出-

村田 匡、脇 華菜

ユーザーベネフィット

- ◆ PESI法による分析は、試料の煩雑な前処理が不要で、迅速・簡便に分析が可能です。
- ◆ 飲料中の洗剤（界面活性剤）混入の有無が簡単に判別できる手法を構築しました。
- ◆ 異物混入の有無が感度良く簡便にスクリーニング可能です。

■はじめに

飲料や食品への異物混入事件では多種多様な事案が報告されており、身近にある化学物質が混入することもあります。そのため、異物混入が疑われる飲食物の検査においては、膨大な数の化学物質を分析対象とする必要があります。このような分析を効率的に進めるうえで、異物混入の有無を迅速かつ正確にスクリーニングする手法の構築が必要です。

今回、異物混入事例で多く見られる食器用洗剤（界面活性剤）が飲料類に混入した場合を想定し、できる限り簡便な前処理で高感度な検出を行うための手法を構築しました。さらに本手法が、異物混入が疑われる飲料などで簡便な薬毒物スクリーニング法として応用可能か検討した結果を報告します。

■PESI法の有用性

異物混入の有無を迅速かつ正確にスクリーニングするために、本実験では探針エレクトロスプレーイオン化（Probe electrospray ionization, PESI）質量分析法を用いました。この手法では、探針を試料に突き刺してサンプリングし、探針に付着した成分を直接イオン化してMS部で分析を行います。この手法は、イオン化時のマトリクスの影響を受けにくいとされており、有機溶媒による抽出などの前処理操作を必要としません。よって、迅速かつ簡便に分析を行うことが可能です。このような特長から、多検体の迅速かつ網羅的分析を必要とする異物混入事案においても高い有用性が期待されています。

■試料調製および分析条件

分析対象として市販の食器用洗剤7種（A～G）を使用しました。これらの洗剤を市販の4種類の飲料（麦茶、炭酸飲料、スポーツドリンクおよびミルクティー）または蒸留水にて希釈し、検討用試料としました。食器用洗剤に含まれる界面活性剤の種類は既報¹⁾に従い、事前に分析して確認しました。この異物混入飲料に等量の2-プロパノールを添加・混合する前処理を行い、分析に供しました。

分析には探針エレクトロスプレーイオン化質量分析計 DPiMS-2020（図1）を用いました。試料溶液9 μLを専用サンプルプレートに注入し分析しました。その際の探針駆動条件および質量分析計の分析条件は表1、2に示します。

表1 探針駆動条件

イオン化位置	-37 mm
イオン化停止時間	200 msec
サンプル採取位置	-46.3 mm
サンプル採取停止時間	50 msec
探針速度	250 mm/s
探針加速度	0.63 G



図1 DPiMS™-2020の外観

表2 質量分析条件

DL温度	250 °C
ヒートブロック温度	30 °C
インターフェイス電圧	±2.45 kV
スキャンスピード	5,000 u/sec
データ取得時間	0-1分：ネガティブモード 1-2分：ポジティブモード

表3 分析対象化合物リスト

成分	界面活性剤	対象化合物	検出イオン
A		Alkyl sulfate (C13)	m/z 279 (-)
		Alkyl ether sulfate (C13)	m/z 323, 367, 411 (-)
		Alkylamine oxide (C12)	m/z 230, 459 (+)
B		Alkyl sulfate (C12)	m/z 265 (-)
		Alkyl ether sulfate (C12)	m/z 309, 353, 397 (-)
C		Alkylamine oxide (C12)	m/z 230, 459 (+)
		alpha-olefin sulfonate (C14)	m/z 275 (-)
		Alkyl ether sulfate (C13)	m/z 323, 367, 411 (-)
D		Alkylamine oxide (C12)	m/z 230, 459 (+)
		Alkyl sulfate (C12)	m/z 265 (-)
E		Dialkyl sulfosuccinate (C8)	m/z 421 (-)
		Alkylamine oxide (C12)	m/z 230, 459 (+)
F		Dialkyl sulfosuccinate (C8)	m/z 421 (-)
		Alkyl sulfate (C12)	m/z 265 (-)
G		Dialkyl sulfosuccinate (C8)	m/z 421 (-)
		Alkylamine oxide (C12)	m/z 230, 459 (+)

■食器用洗剤の分析

食器用洗剤は様々な界面活性剤が単独あるいは複数種含有された製品が販売されています。7種類の食器用洗剤の希釈水溶液を分析したところ、すべての製品で界面活性剤由来の特異的なイオンが顕著に検出されました。検出された界面活性剤の成分と、その特異的なイオンを表3に示します。この結果はESIによるイオン化時と同じ傾向が認められました。

次に、麦茶、炭酸飲料、ミルクティーおよびスポーツドリンクに食器用洗剤を混入させ、異物混入率0.001 - 0.1%の異物混入試料を作成し、食器用洗剤を測定した場合と同様に、等量の有機溶媒を添加する前処理操作のみでDPiMSにより分析を行いました。また、対照として非混入飲料（ブランク飲料）のデータも取得しました。異物検出の判断基準は、異物が混入した試料における標的物質由来のイオンと、ブランク試料中の夾雑イオンの検出強度の比が3倍（=SN比3）以上となった場合を検出としました。洗剤Aを0.01%の濃度で炭酸飲料に混入させた試料と、ブランク試料（炭酸飲料のみ）を分析して得られたマススペクトルが図2です。添加飲料のスペクトルには洗剤由来のイオン（ネガティブモード： m/z 279、323、367、ポジティブモード： m/z 230、459）が検出されていることから、異物が混入していることがわかります。

同様の方法を用いて、各洗剤添加飲料を分析して検出限界値を調べた結果が表4となります。いずれの飲料においても、製品混入率0.005%以上（飲料1L中に洗剤が50 μ L混入）で、飲料中の界面活性剤が検出され、混入の判断が可能でした。

■まとめ

DPiMS-2020で飲料に異物（洗剤）が混入した試料を分析した結果、特別な前処理なしに洗剤由来の界面活性剤成分を検出できました。前処理が不要のため、試料中の標的物質の有無を効率よくスクリーニングできると考えられます。また、1Lあたり10 - 50 μ L程度の混入の検出が可能であり、液体への異物混入をスクリーニングする方法の一つとして、今後の活用が期待されます。

参考文献

- 1) Nakano, S.; Kamata, H.; Sasaki, N., et al. J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 67(2), 53-63, 2019.
- 2) 和田美咲ほか (in press) 「探針エレクトロスプレーイオン化質量分析の異物混入事案の適用」『法医学技術』

DPiMS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。

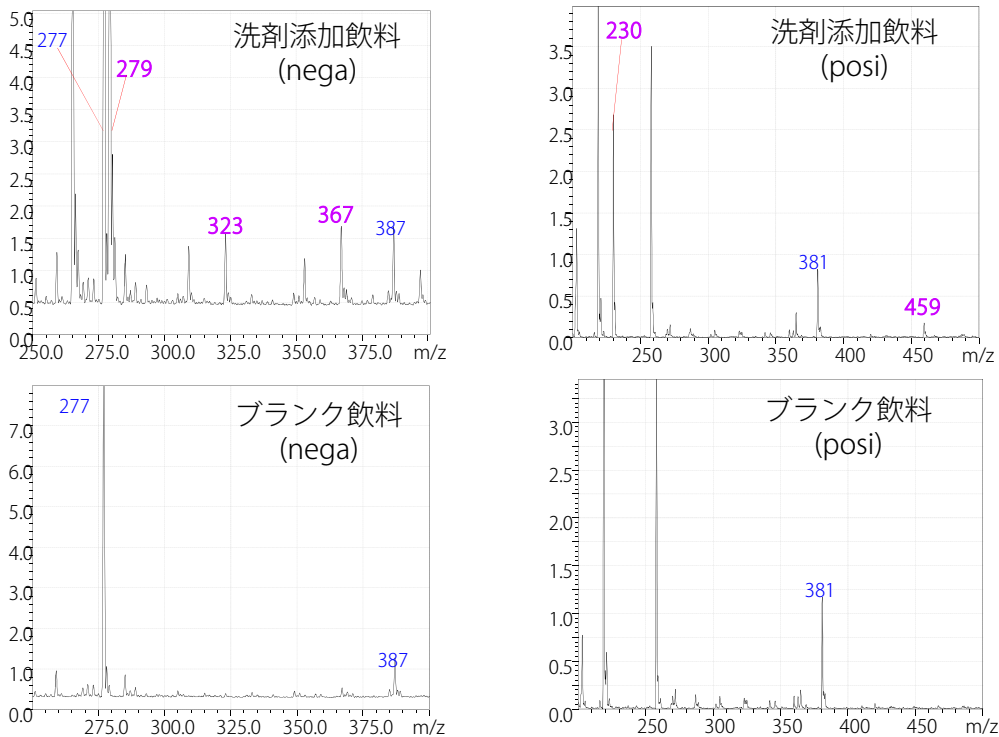


図2 食器用洗剤Aを炭酸飲料に添加した場合のMSスペクトル

表4 各食器用洗剤が各飲料に混入した場合の検出可能な濃度

飲料名	飲料中に含まれる食器用洗剤の濃度 (%)						
	A	B	C	D	E	F	G
蒸留水	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
麦茶	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.005	<0.001	<0.001
炭酸飲料	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
スポーツドリンク	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
ミルクティー	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.005	<0.001	<0.001