

熱抽出 GC/MS 法の食品異物分析への応用

近年、食品中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、熱抽出 GC/MS 法を用いた食品包装材中の添加剤を分析した結果を報告します。熱抽出 GC/MS による分析には、多機能注入口 OPTIC-4 を使用し、添加剤の定性には高分子添加剤ライブラリを使用しました。

K. Kawamura, Y. Kawakita, Y. Kudo

■ 試料と分析条件

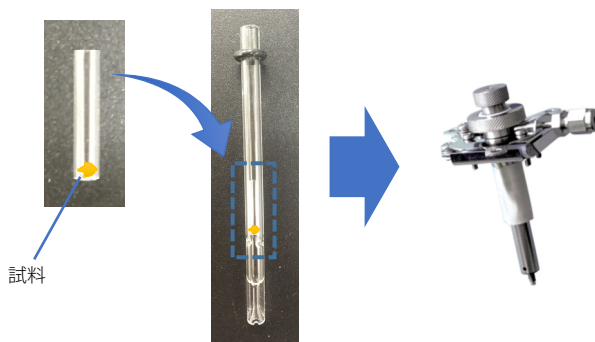
図 1 に分析に使用した GCMS-QP™2020 NX 及び多機能注入口 OPTIC-4 の外観を示します。

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、DMI インサートライナーにセットしました (図 2)。なお、検出されたピークの保持指標の算出には、ポリエチレン (PE) を熱分解 GC/MS 法 (分析条件は、アプリケーションニュース No. M291 参照) により分析して得られた n-アルカン (炭化水素類) の保持時間を使用しました。

表 1 に装置システム及び分析条件を示します。



図 1 GCMS-QP™2020 NX + OPTIC-4



試料を入れた DMI マイクロバイアルをインサートライナーにセット

OPTIC-4 で分析

図 2 OPTIC-4 を用いた熱抽出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 °C (10 sec) → (60 °C/sec) → 340 °C (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 °C (2 min) → 20 °C/min → 320 °C (16 min)
-----------	---

MS 条件

インターフェース温度	: 280 °C
イオン源温度	: 230 °C
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

結果

図3に、熱抽出 GC-MS 法で得られたトータルイオンクロマトグラム (TIC) を示します。得られたピークについて、高分子添加剤ライブラリによるライブラリサーチを行いました。高分子添加剤ライブラリは、高分子材料に用いられる幅広い添加剤及び添加剤の分解生成物のマススペクトルを収録しています。各化合物には保持指標情報が登録されており、保持指標による絞り込みで精度の高い化合物同定を行うことができます。また、添加剤の分類情報も登録されており、

添加剤の詳しい知識がなくてもライブラリでヒットした化合物がどのような添加剤に関与するかが分かります。

高分子添加剤ライブラリで化合物がヒットしたピークを図4に示します。複数の酸化防止剤 (Antioxidant) 及びその分解物が同定されました。この際、保持指標を用いた絞り込みを行うことで、精度の高い添加剤の定性を行うことができました。

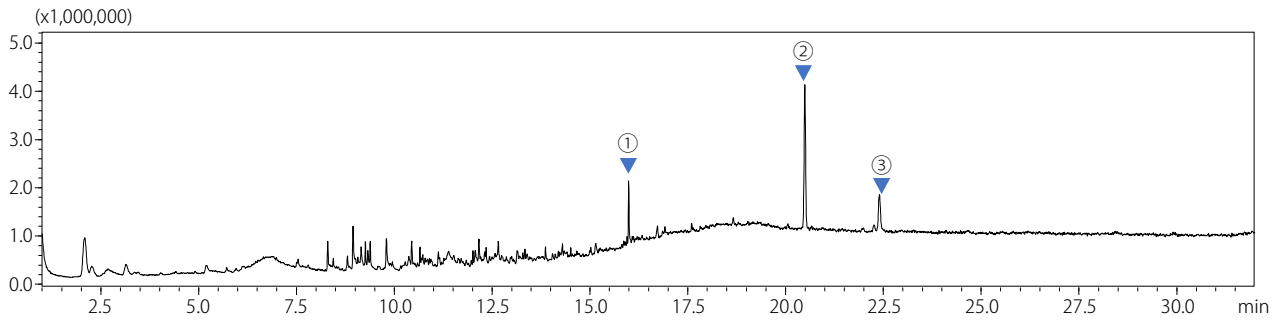
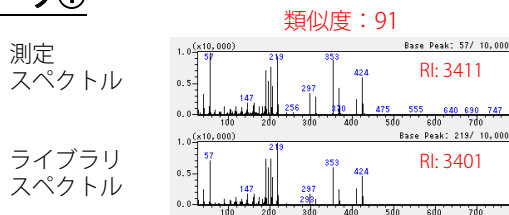
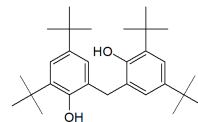


図3 熱抽出 GC-MS 法で得られた TIC

ピーク①

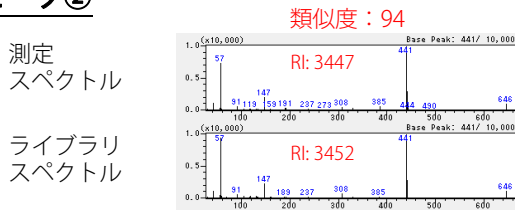


Bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)methane

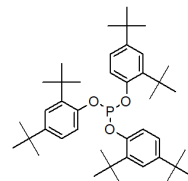


2,2'-Methylene bis(4,6-di-tert-butylphenyl)octylphosphite (ADK STAB HP-10) (酸化防止剤) の分解物

ピーク②

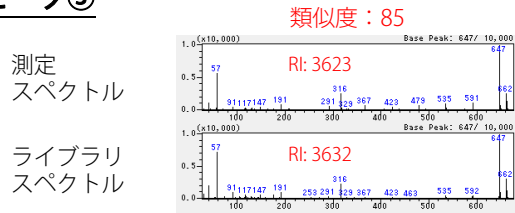


Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite (C42H63O3P)

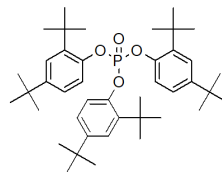


酸化防止剤 (Irgafos 168)

ピーク③



Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite (C42H63O4P)



酸化防止剤 (Irgafos 168)
※ピーク②の酸化物

図4 高分子添加剤ライブラリによるピーク①、②、③の定性解析結果

まとめ

食品中の異物について、多機能注入口 OPTIC-4 での熱抽出 GC/MS 法及び高分子添加剤ライブラリを用いて、異物中に含まれる添加剤の分析を行いました。その結果、樹脂中の添

加剤を精度よく同定することができました。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。

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。