

熱分解-GC-MSを使用した食品包装フィルムの差異解析

川北 祥人、石井寿成

ユーザーベネフィット

- ◆ 熱分解-GC/MS法では、残存モノマーや添加剤などの揮発成分の情報が得られます。
- ◆ AnalyzerPro XDは、デコンボリューションから多変量解析までを1つのソフトウェアで完結することができます。
- ◆ 多変量解析は製品開発に加え、品質管理やサイレントチェンジ判別に有用な手法です。

■はじめに

フィルムや容器といった日用品から、電子部品にいたるまで幅広い用途に使用されるプラスチックには、100種類を超える素材が存在します。その一方で、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、Pポリ塩化ビニル (PVC) といった汎用プラスチックが、プラスチック全生産量の6割以上を占めており、使用される樹脂素材はある程度限定されます。しかしながら、同一の樹脂素材であっても、使用される添加剤や原料・成型によって差があります。

プラスチック分析は、化学分野では、開発品の評価、工場エラー品の解析、サイレントチェンジ対策などが目的となります。食品分野では、生産過程や包装材由来の混入物の材質鑑定を目的とします。そのため、近年では、基準となる製品との比較により、原因探索を行いたいというニーズが高まっています。

分析装置では、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) や熱分解-GC-MS (Py-GC-MS) が一般的に使用されます。前者は、非破壊的に母材の情報を得ることが強みです。後者はサンプルの一部を熱分解するため、破壊的 (不可逆的) 手法ではありますが、母材に加えて使用された添加剤を含む詳細な分析が可能です。

本稿では、ポリプロピレン素材の包装フィルム5種類をPy-GC-MSにて分析した結果を紹介し、Py-GC-MSでは多数のピークが出現することから、ピーク抽出にはAnalyzerProXDを用いてデコンボリューションを行いました。また、各包装フィルムの類似性や差異をAnalyzerProXDにて多変量解析を行った結果をご紹介します。

■試料調製および分析条件

分析サンプルには、市販されている食品の包装フィルム4種類と、食品の喫食時に使用される割りばしの包装フィルムを用意しました。これらは全てポリプロピレン (PP) のみが表示されているもので、それぞれの特徴は表2に示します。食品包装材は、プラスチック容器の外装フィルムとして使用されているもので、食品には非接触の部分をサンプリングしました。また、包装フィルムにカラー印刷がある場合では、無色透明部分をサンプリングするようにしました。

サンプリングは、それぞれ約0.2 mgずつ行い、熱分解-GC-MSにより分析しました。測定条件は表1に示します。また、差異解析を行うために、各サンプルn=3で分析を行いました。

表1 測定条件

パイロライザー :	EGA/PY3030D (フロンティアラボ)
GC-MS :	GCMS-QP™ 2020 NX
カラム :	UA-5(MS/HT)-30M-0.25F (Length 30 m, 0.25 mm I.D., df=0.25 μm) (フロンティアラボ)
[パイロライザー]	
加熱温度 :	600°C (0.2 min)
インターフェース温度 :	300°C
[GC]	
キャリアガス :	He
キャリアガス制御 :	線速度 (36.1 cm/sec)
注入方法 :	スプリット
スプリット比 :	50
オープン温度 :	40°C (2 min) → (10 °C/min) → 320°C (15 min)
[MS]	
イオン源温度 :	230 °C
インターフェース温度 :	300 °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 秒

表2 サンプル情報

サンプル	使用メーカー	色	用途
1	A社	無色透明	容器包装
2	B社	無色透明	容器包装
3	A社	印刷あり	容器包装
4	A社	無色透明	容器包装
5	C社	無色透明	箸袋

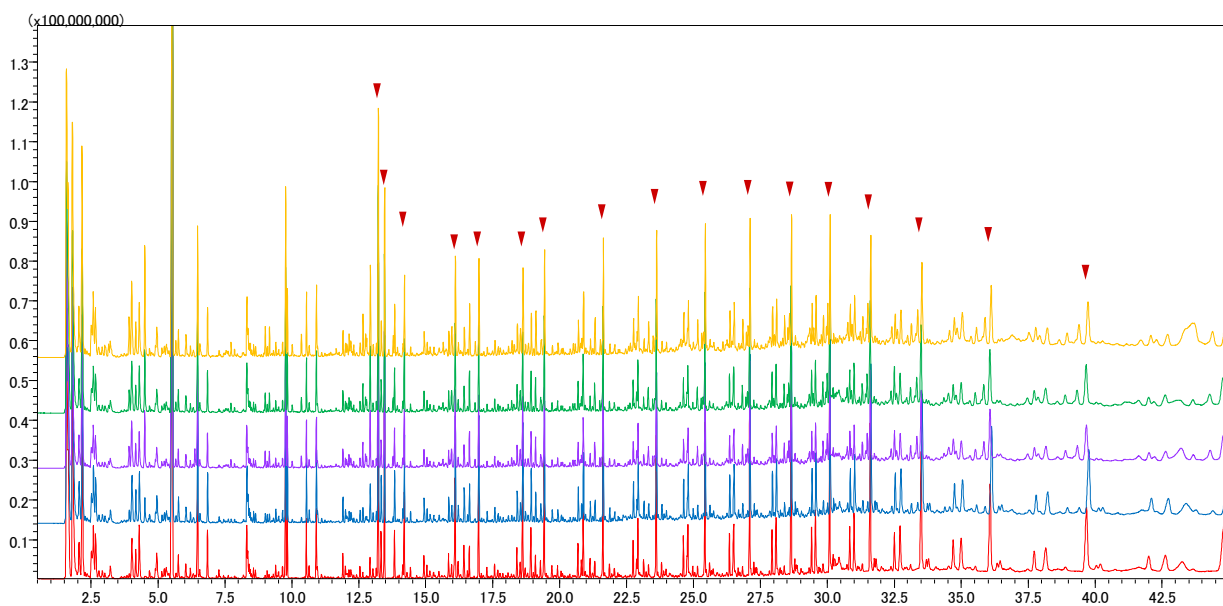


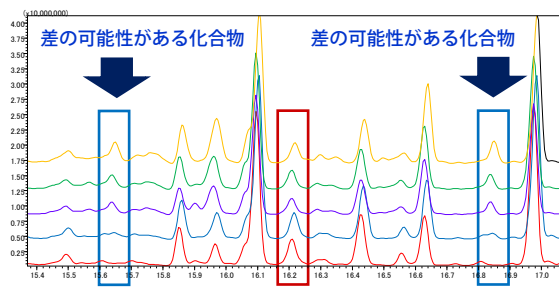
図1 各サンプルの分析結果（トータルイオンクロマトグラム）
 橙：サンプル1、緑：サンプル2、紫：サンプル3、青：サンプル4、赤：サンプル5

■ 分析結果

ポリプロピレンをPy-GC-MSで測定した結果を図1に示します。矢印（▼）で示したように、ポリプロピレンを熱分解した際に見られる特徴的な繰り返しピークが検出されました。熱分解により、多数のピークが出現しており、全てのサンプルから類似したパイログラムが得られました。しかしながら、図2に示すように、微小ピークまで詳細に解析したところ、サンプル間で差異となり得るピークが見られました。AnalyzerProXD（SpectralWorks社）を使用して、ピーク抽出と多変量解析（差異解析）を行いました。

AnalyzerProXDは、当社GC-MSで取得したデータの直接読み込みから、デコンボリューション、ピーク検出、ライブラリ検索、アラインメントを行い、サンプル間の差を比較することが出来るソフトウェアです。多変量解析には、主成分分析（PCA）と、2群間比較用にVolcano Plotを行うことができ、統計的に有意な差のある成分を探索することが可能です。

母材に由来する多数のピークは比較的大きなピークで、添加剤等に由来するピークは、それらと比較すると非常に小さなピークです。母材に由来する大きなピークが重なった場合でもピークが抽出されるように、デコンボリューション（図3）を行いました。その結果単一に見えるピーク（図2の赤枠）からでも、添加剤に由来すると考えられる小さなピークを自動で検出することができました。



単一に見えるピーク
 図2 ポリプロピレンフィルムの分析結果（拡大図）

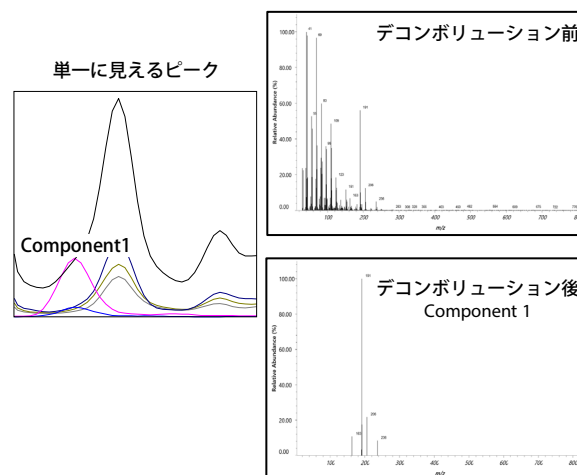


図3 デコンボリューションによるピーク検出

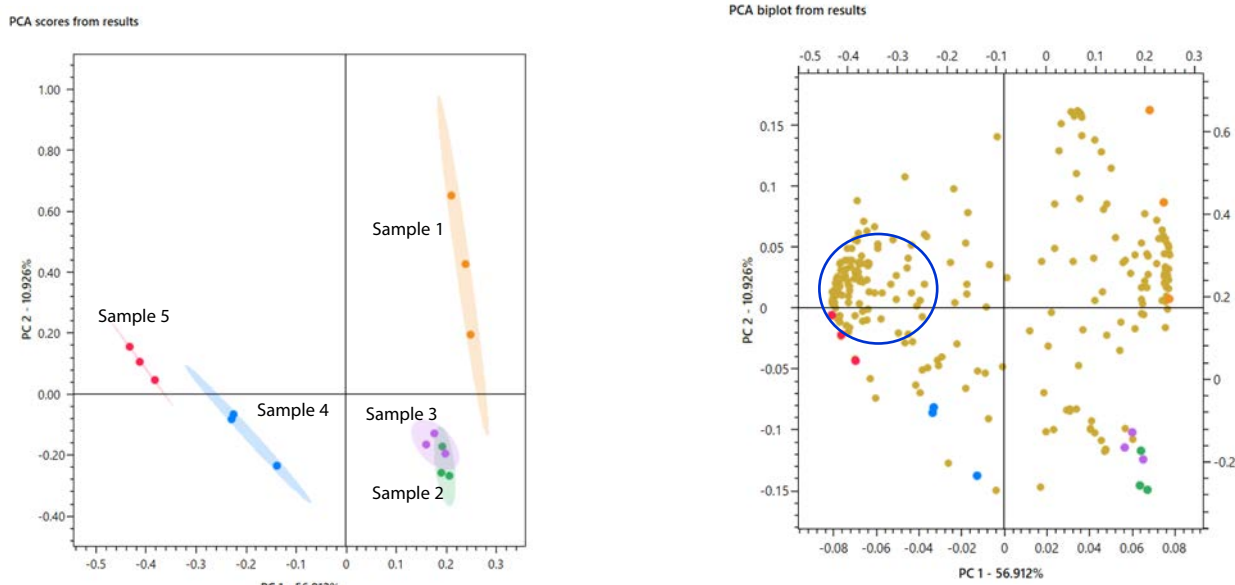


図4 主成分分析 Score Plot (左)、Loading Plot (右)
 橙：サンプル1、緑：サンプル2、紫：サンプル3、青：サンプル4、赤：サンプル5
 青枠：全ての化合物に共通している化合物

表3 それぞれのサンプルに特徴的な微小成分の例

Sample1に特徴的な微小成分の例	Sample2, 3に特徴的な微小成分の例
Component 2 (Basepeak 395)	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate
Component 3 (Basepeak 377)	2,4-Di-tert-butylphenol
Component 4 (Basepeak 441)	
Component 5 (Basepeak 204)	

■ 多変量解析

AnalyzerProによる解析には、各サンプルごとに3回取得したデータを使用し、検出された化合物の強度はサンプリング重量により標準化しました。

5種類のポリプロピレンフィルムから得られた結果を用いて主成分分析 (Principal Component Analysis : PCA) を行った結果を図4に示します (Score Plot (左)、Loading Plot (右))。

主成分分析では、多数あるパラメータを総合的に取り扱い、それらを少ないパラメータ (主成分) での解析を実現する手法です。この主成分を用いることで、特長を視覚的に表現することができます。その際に、違いを大きく表すための重み付けをして合成することで、視覚的に読み取れるように2次元 (または3次元) に投影します。このときの横軸はPC1 (第一主成分)、縦軸はPC2 (第二主成分) です。これらは、元の情報を出来るだけ失わないように作られた新たな軸を表します。寄与率はそれぞれの軸 (横軸及び縦軸) がどの程度の情報を投影しているのかを表しており、この値が大きいほど、その軸が持つ情報量が多いことを意味します。

Score Plotで近接した位置にPlotされたSampleは類似していることを表します。また、Loading Plotを確認することで、そのサンプルに特徴的な成分を確認することが出来ます。

ここでは、第一主成分 (横軸) の寄与率が57%、第二主成分の寄与率 (縦軸) が11%でした。第一主成分 (横軸) に着目すると、サンプル1-3、サンプル4及びサンプル5というように大きく3つのグループに分けられることが示唆されました。Loading Plotにて各成分について確認したところ、全てのサンプルに共通して検出される成分の多くは、第一主成分で負にPlotされる傾向が見られており (図4青丸)、これらはSample1-3よりもSample4及びSample5に多く含まれる傾向にあることが示唆されました。Sample1-3は、第二主成分 (縦軸) ではSample1とSample2, 3に分かれておりました。Sample2とSample3は非常に近い位置にPlotされていることから、類似した傾向をもつことが示唆されました。Loading Plotより、Sample1とSample2,3に特徴的な成分を確認したところ、添加剤等の微小ピークと思われる化合物を確認することができました (表3)。

以上のように、PCAでは各サンプルのおおまかな特徴を把握することが出来ます。

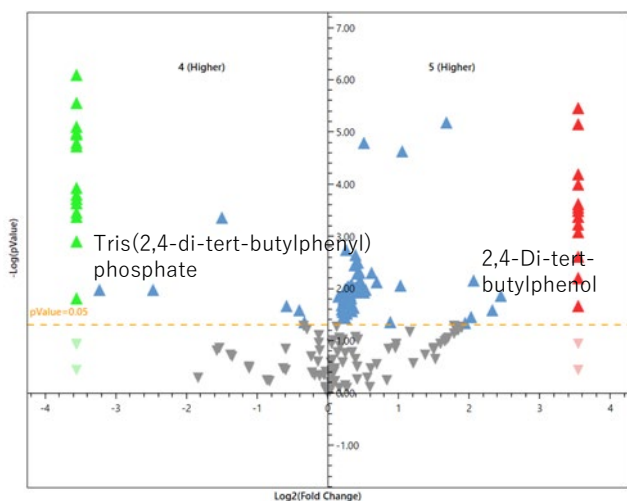


図5 Sample4とSample5を比較したVolcano Plot

- ▲ サンプル4にのみ検出された化合物
- ▲ サンプル5にのみ検出された化合物
- ▲ サンプル4及び5に共通して検出され、有意水準を下回る化合物
- ▼ サンプル4及び5に共通して検出され、有意水準を上回る化合物

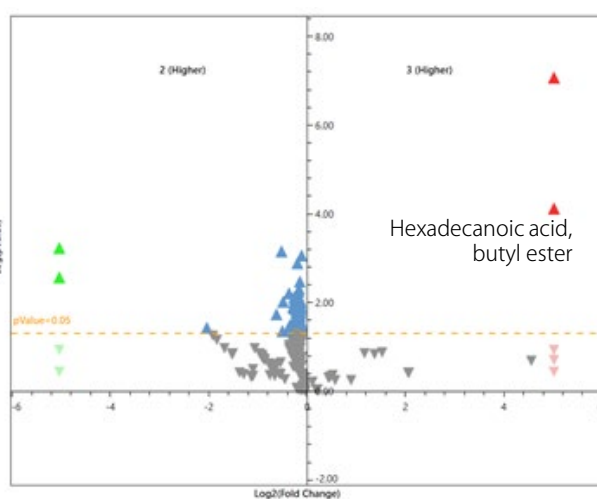


図6 Sample2とSample3を比較したVolcano Plot

- ▲ サンプル2にのみ検出された化合物
- ▲ サンプル3にのみ検出された化合物
- ▲ サンプル2及び3に共通して検出され、有意水準を下回る化合物
- ▼ サンプル2及び3に共通して検出され、有意水準を上回る化合物

続いてVolcano plotにより、2つのサンプル間の詳細な比較を行います。ここでは、PCAの第一主成分が負であったSample4とSample5の比較（図5）と、PCAで非常に類似した位置にPlotされたSample2とSample3の比較（図6）を行いました。Volcano Plotでは、横軸がそれぞれのグループ間の面積値の比率を表し、中央付近にPlotされるほど差があまり見られず、両端ほど差が大きいことを示します。縦軸はp-valueを表し、有意水準は $p=0.05$ に設定しました。

図5では、一方のSampleからのみ検出される成分や、共通して検出される成分のうち、有意に差のある成分をいくつか確認することができました。その中でも、2,4-Di-tert-butylphenolはSample5に多く、Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphateはSample4に多く含まれることが確認されました。なお、Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphateは、酸化防止剤として使用される添加剤で、2,4-Di-tert-butylphenolはその分解物です。

図6では、多くの化合物が中央付近にPlotされていることから、Sample2とSample3が非常に類似していることが分かります。その中でも、一方からしか検出されない化合物が数成分確認されました。これらのうち、Hexadecanoic acid, butyl esterはポリプロピレンの潤滑剤として使用される添加剤の分解物として知られています。

このように、非常に類似したサンプル間でも、差異となり得る化合物を見つけることが出来ました。

■まとめ

熱分解-GC-MSによる樹脂分析により、樹脂素材と添加剤と思われる化合物を確認しました。母材に由来する大きなピークに埋もれてしまった小さなピークも、デコンボリューションによって検出することができました。また、多変量解析により、5つのポリプロピレンフィルムの差異解析を行い、サンプル間の類似性や差異を確認しました。多数のピークが検出される熱分解分析において、類似したパイログラムの中から差異を示す化合物を探す作業は労力が必要となります。熱分解-GC-MSとAnalyzerProXDを用いることで、比較的簡単に差異成分を認識することができました。これらの解析手法は、エラー品の解析や包装材料間の詳細な比較などに役立てることが出来ます。

さらに、先述したSample1に特徴的な成分を高分子添加剤ライブラリにて解析した結果を表4に示します。Component2-4は同一の酸化防止剤に由来する化合物でした。

表4 高分子添加剤ライブラリによる定性

Component 2 :	3,3',5,5'-Tetra-tert-butylbiphenyl-2,2'-diol
Component 3 :	Unidentified
Component 4 :	2,4,8,10-Tetra-tert-butyl-5,7-dioxa-6-phospha-dibenzo[a,c]cyclohepten-6-ol
Component 5 :	2,6-Di-tert-butyl-4-[3-(2,4-di-tert-butyl-5,7-dioxa-6-phospha-dibenzo[a,c]cyclohepten-6-yloxy)propyl]phenol

弊社で提供している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の情報を登録したGC/MSマススペクトルライブラリです。約4900種のマススペクトルに加え、保持指標、添加剤の分類情報、分解生成物の情報も収録しており、添加剤の深い知識がなくても簡便に添加剤の解析が可能です。

AOC、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

01-00404-JP 初版発行：2022年7月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

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。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022