

## FTIRとラマンによるプラスチック製食品トレーの外観不良解析

## Analysis of Discoloration on Plastic Food Tray by FTIR and Raman

食品への異物混入，もしくは食品容器や包装材の汚れなどは消費者に強い不安を与えます。結果として商品や製造，販売元などに対する信頼性が大きく揺らぐこととなりますので，その対応はたいへん重要です。不良発生原因を解明して再発防止に取り組むためには，発見された異物や汚れの同定が不可欠です。アプリケーションニュースA414では，

実際に食品中から見つかった異物をFTIRによって分析した事例をご紹介しました。今回は，プラスチック製食品トレーの表面に見つかった外観不良（白濁）について，FTIRとラマンにより分析した事例をご紹介いたします。

H. Taniguchi

## ■FTIRによる測定

## Measurement by FTIR

プリズムがダイヤモンドの1回反射型ATR測定装置を使用してFig. 1の食品トレー正常部と白濁部を測定しました。測定条件をTable 1に，また得られた赤外スペクトルとスペクトル検索により一致したポリプロピレン (PP) のライブラリスペクトルをFig. 2にシフト表示で示します。



Fig. 1 食品トレー白濁部の写真  
Photograph of White Parts on Food Tray

Table 1 測定条件  
Analytical Conditions

Instrument	: IRPrestige-21, DuraSamplIR II
Resolution	: 4 cm <sup>-1</sup>
Accumulation	: 40
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: DLATGS

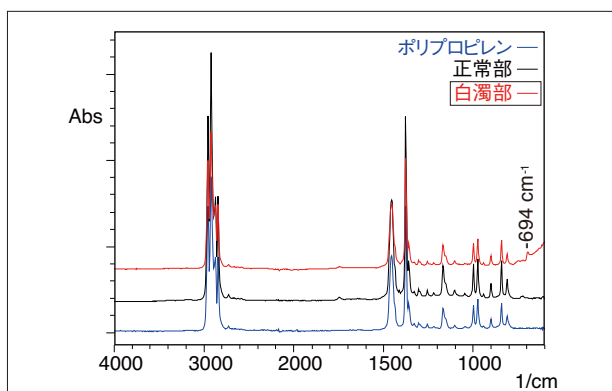


Fig. 2 正常部，白濁部の赤外スペクトルとポリプロピレンのライブラリスペクトルとの比較  
Comparison of Infrared Spectra of Normal Part and White Part with Library Spectrum of Polypropylene

正常部の測定結果はPPとよく一致しています。また白濁部の測定結果もPPに類似していますが，800 cm<sup>-1</sup>以下の領域でベースラインが上昇しており，さらに694 cm<sup>-1</sup>付近には

PPスペクトルには見られないピークが認められます。

この食品トレーは裏面に「PS」と表示があり，ポリスチレン (PS) 製であることが確認できました。さらに，赤外スペクトルからも確認するために1回反射型ATR測定装置で食品トレー裏面を測定しました。測定結果をFig. 3に示します。Fig. 3にはPSのライブラリスペクトルも示しましたが，裏面の赤外スペクトルがPSのライブラリスペクトルとよく一致していることがわかります。

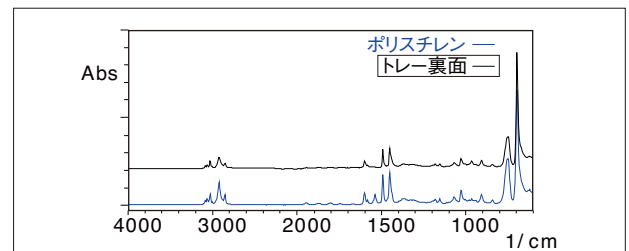


Fig. 3 トレー裏面の赤外スペクトルとポリスチレンのライブラリスペクトルとの比較  
Comparison of Infrared Spectrum of The Reverse Side of Tray with Library Spectrum of Polystyrene

さらに，白濁部，食品トレー裏面 (PS) の赤外スペクトルを対比させてFig. 4に示します。食品トレー裏面 (PS) の694 cm<sup>-1</sup>付近のピークが白濁部の赤外スペクトルでも確認でき，白濁部にはPSが存在していると推測されますが，他の波数域ではPSのピークが確認できませんでした。また，800 cm<sup>-1</sup>以下の領域のベースライン上昇は無機化合物などの含有が推定されますが，今回使用したダイヤモンドの1回反射型ATR測定装置では600 cm<sup>-1</sup>以下の波数域が測定できないために，これらの情報だけでは白濁成分を特定することは容易ではありません。

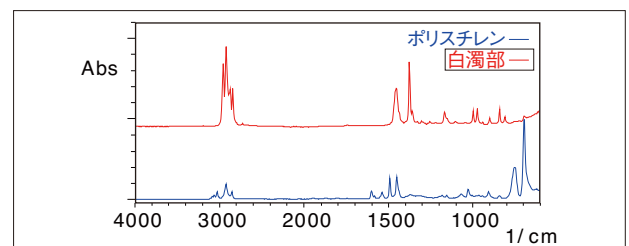


Fig. 4 白濁部の赤外スペクトルとポリスチレンのライブラリスペクトルとの比較  
Comparison of Infrared Spectrum of White Part with Library Spectrum of Polystyrene

## 顕微ラマン分光光度計による測定 Measurement by Raman Microscope

次に、ラマン分光法による分析を行いました。ラマン分光法は無機化合物の同定にも有力な手法です。レニショー社製顕微ラマン分光光度計により、トレー正常部と白濁部を測定しました。測定条件をTable 2に、得られたラマンスペクトルをFig. 5にシフト表示で示します。また、スペクトル検索により含有が推定される酸化チタン(ルチル型)、ポリスチレン(PS)、PPのライブラリスペクトルをFig. 6に示します。

Table 2 測定条件  
Analytical Conditions

Instrument	: RENISHAW inVia Reflex/StreamLine
Laser	: 785 nm
Exposure Time	: 10 sec
Accumulation	: 4
Magnification	: ×50

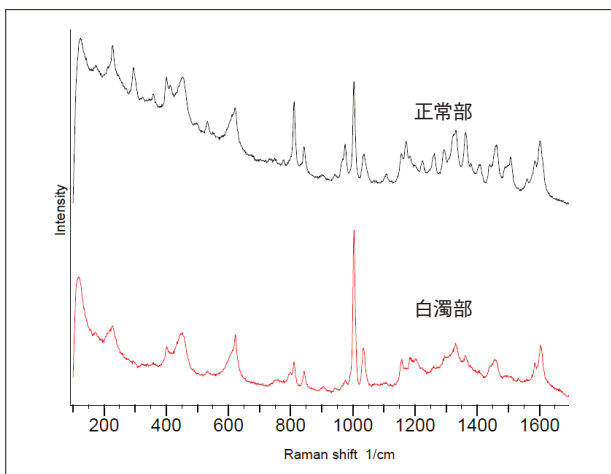


Fig. 5 正常部、白濁部のラマンスペクトル  
Raman Spectra of Normal Part and White Part

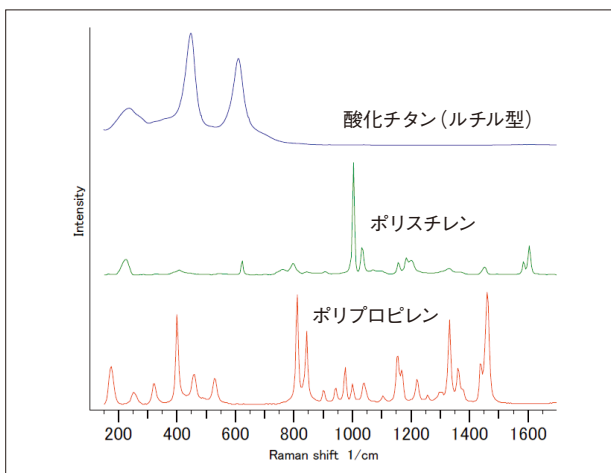


Fig. 6 酸化チタン(ルチル型)、ポリスチレン、ポリプロピレンのライブラリスペクトル (Bio-Rad Laboratories, Inc.)  
Raman Spectra of Titanium Oxide (Rutile), Polystyrene, and Polypropylene in Spectral Library

前述のFTIRによる測定結果と同様にPPとPSのピーク(それぞれ800-850  $\text{cm}^{-1}$ 間, 1000-1050  $\text{cm}^{-1}$ 間)が正常部、白濁部の両スペクトル上に認められます。ただし、白濁部におけるPP由来のピークは正常部と比較してかなり弱く現れており、逆にPS由来のピークは強く現れています。

さらに、正常部、白濁部ともに200-650  $\text{cm}^{-1}$ 間の比較的ブロードな3つのピークから酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の含有が推定されます。 $\text{TiO}_2$ は白色顔料として用いられる物質の一つですので、白濁成分である可能性が高いと思われます。ただし、 $\text{TiO}_2$ は白濁部だけではなく正常部の測定結果においても検出されていますので、 $\text{TiO}_2$ はいわゆる「異物」ではなく食品トレーの正常な構成成分と考えられます。

## まとめ Conclusion

ラマン分光法による測定結果を踏まえ、白濁部と $\text{TiO}_2$ (別途入手してATR法により測定)の赤外スペクトルを対比させてFig. 7に示します。白濁部の測定結果における低波数側のベースライン上昇傾向は $\text{TiO}_2$ のスペクトル形状に類似しています。

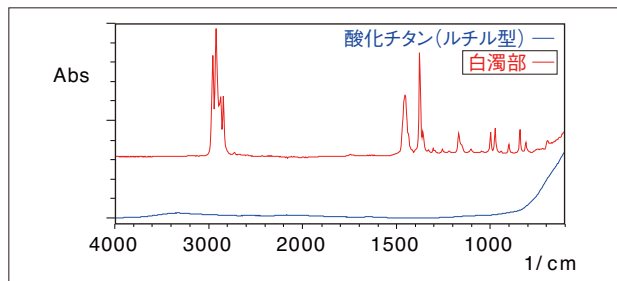


Fig. 7 白濁部、酸化チタンの赤外スペクトルの比較  
Comparison of Infrared Spectra between White Part and Titanium Oxide

FTIRのATR法による測定では、試料に対する赤外光のもぐりこみ深さを考慮すると、食品トレー表面から0.5  $\mu\text{m}$  (at 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) ~ 5.0  $\mu\text{m}$  (at 400  $\text{cm}^{-1}$ ) 程度の深さまでの成分情報が得られたものと考えられます。一方、ラマンによる測定では、試料成分により励起レーザー光の浸入深さが異なりますが、今回の測定条件では表面から概ね10  $\mu\text{m}$ を超える深さまでの成分情報が得られたものと考えられます。

これら両手法の特長と測定結果を勘案すると、食品トレーの正常な構成成分として表面はPP、裏面はPSであり、内部(中間層)に $\text{TiO}_2$ を含有するものと考えられます。また、白濁部はいわゆる「異物」が付着したものではなく、表面PP層の厚みが若干薄くなった部位であり、FTIRによる白濁部の測定結果低波数側ではPP層の下の $\text{TiO}_2$ とPSも検出されたものと考えられます。なお、 $\text{TiO}_2$ は白色顔料などの用途としてプラスチック製の食品容器・器具にも広く使用されており、一般に有害性などが指摘される物質ではありません。

以上、ご紹介しましたように、FTIRとラマンを相補的に活用することにより詳細な不良解析が可能です。

初版発行：2011年4月

 **島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津コールセンター

☎0120-131691  
TEL: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。

3100-04101-570-1K  
2011.4