SHIMADZU APPLICATION NEWS 島津アプリケーションニュース

●光吸収分析

SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS



LAAN-A-FT034

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になりま 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,

■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 Resolution Accumulation	: IRPrestige-21, DuraSamplIR II : 4 cm ⁻¹ : 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⁻¹以下の領 域でベースラインが上昇しており,さらに694 cm⁻¹付近には 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

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⁻¹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⁻¹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⁻¹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 Librar

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ないました。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
Lasei	. 765 IIII
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 cm⁻¹間, 1000-1050 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 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 (TiO2)の含有が推定 されます。TiO2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, TiO2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,TiO2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TiO2 (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TiO2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 μm (at 4000 cm⁻¹) ~5.0 μm (at 400 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 μm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TiO2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TiO2とPSも検出された ものと考えられます。なお、TiO2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



※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。