

## 四重極飛行時間型質量分析計を用いた 界面活性剤の分析

伊藤 友紀、飯田 哲生

### ユーザーベネフィット

- ◆ 精密質量を取得可能なLCMS-9030によるフルスキャン分析および界面活性剤の化合物リストにより、界面活性剤を幅広くスクリーニングすることが可能です。
- ◆ 重合度の違いなどがある界面活性剤について連続的に検出することで、アルキル鎖やポリオキシエチレン基などの構造情報を推定することができます。
- ◆ 狭い $m/z$ ウィンドウの抽出イオンクロマトグラム (XIC) 描画により、ノイズや夾雑ピークの少ないクロマトグラムが得られます。

### ■はじめに

界面活性剤は同一分子内に親水基と疎水基を併せ持ったユニークな構造をしています。この特性を生かし、台所用洗剤や洗濯用洗剤などの日用品の他、食品、医薬品、化粧品、農業、接着剤、コンクリート用添加剤など幅広い分野で利用されています。

このように、様々な用途で使われている界面活性剤ですが、飲料や食品への混入や誤飲、医療関係者による輸液への混入など、界面活性剤を含んだ製品が関与した事件や事故が数多く起こっています。その際の原因調査において、界面活性剤を分析することが混入源を突き止めるうえで有効なファクターとなりえます。しかし、界面活性剤には様々な種類があるため、種類を横断し網羅的にカバーできる分析法が必要です。また、1種類の界面活性剤であっても鎖の長さの違いによって化合物が多数存在しているため、それらを連続して検出することも重要です。このような背景から高分解能質量分析装置を用いたターゲットスクリーニングが非常に適した手法と考えられます。

本稿では、四重極飛行時間型質量分析計LCMS-9030 (図1) を用いた網羅的測定の事例として、お茶飲料に添加した界面活性剤を分析した結果をご紹介します。



図1 Nexera™ X3とLCMS™-9030

### ■ サンプル

市販のお茶飲料0.5 mLに対し、市販の洗剤を2 mg、超純水を2 mL加え検査試料としました。洗剤として2種類の食器用洗剤 (A, B) および洗濯用洗剤を使用しました。

検査試料は参考文献<sup>1), 2)</sup>に従って固相抽出を行った後、蒸発乾固しました。その後、60%メタノールで再溶解し、細孔径0.45 μmのメンブレンフィルターによりろ過をしてLC/MSサンプルとしました。前処理フローを図2に示します。なお、固相カラムにはスチレンジビニルベンゼン共重合体のものを用いました。

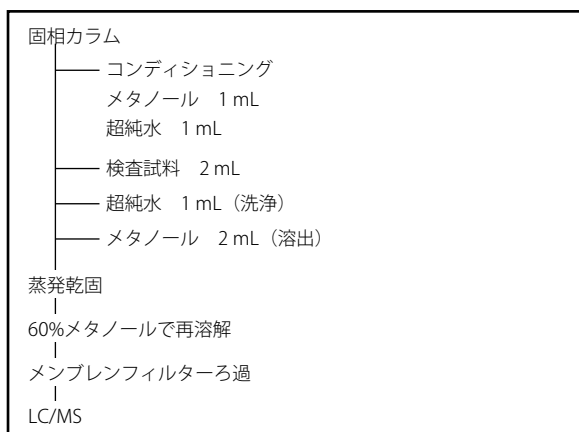


図2 前処理フロー

### ■ 分析条件

HPLC条件とMS条件を表1に示します。

表1 分析条件

UHPLC (Nexera™ X3 system)	
Column	: L-column2 ODS (150 mmL×1.5 mmI.D., 5.0 μm, Chemicals Evaluation and Research Institute)
Mobile phase A	: Methanol:10 mM Ammonium acetate-Water (50:50, v/v)
Mobile phase B	: Methanol:10 mM Ammonium acetate-Water (95:5, v/v)
Gradient program	: B conc. 40% (0 min)-100% (20 min)-100% (40 min)-40% (40.01-50 min)
Flow rate	: 0.1 mL/min
Column temp.	: 25 °C
Injection volume	: 3 μL
MS (LCMS-9030)	
Ionization	: ESI (Positive and Negative)
TOF-MS	: $m/z$ 100-1000
Nebulizing gas flow	: 3.0 L/min
Drying gas flow	: 10.0 L/min
Heating gas flow	: 10.0 L/min
DL temp.	: 250 °C
Block heater temp.	: 400 °C
Interface temp.	: 300 °C

## ■ 界面活性剤の化合物リスト

界面活性剤の多くは天然の動植物性油脂や石油から得られる高級アルコールや脂肪酸などを疎水基にしたものであるため、一般に疎水基のアルキル鎖に分布を有しています。また、家庭用洗剤などに広く使用されるポリオキシエチレンアルキルエーテル (POEAE) 系の界面活性剤は、高級アルコールなどに酸化エチレンを付加重合することで生産されているため、親水基を構成するポリオキシエチレンなどの重合基は、合成過程で重合度に広い分布が生じることが知られています。界面活性剤の代表例としてPOEAE、アルキルアミノオキシド (AO)、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル (AES)、アルキル流酸エステル (AS) の構造を図3に示しました。アルキル鎖や重合度の違いにより種々の界面活性剤が数多く流通しています。

本実験で使用した界面活性剤の化合物リストの一部を表2 (ポジティブイオンモード用) および表3 (ネガティブイオンモード用) に示します。今回作成した界面活性剤の化合物リストは、ポジティブイオンモード用にPOEAEやAOなど、ネガティブイオンモード用にAESやASなど、ポジティブイオンモード/ネガティブイオンモード合わせ800成分以上の界面活性剤が登録されています。なお、表中の化合物名の記載ですが、例えば化合物リストの中のPolyoxyethylene alkyl ether (POEAE.C10 EO6)についてC10はアルキル鎖の炭素の数が10個である、EO6はポリオキシエチレン基の数が6個であることを示しています。

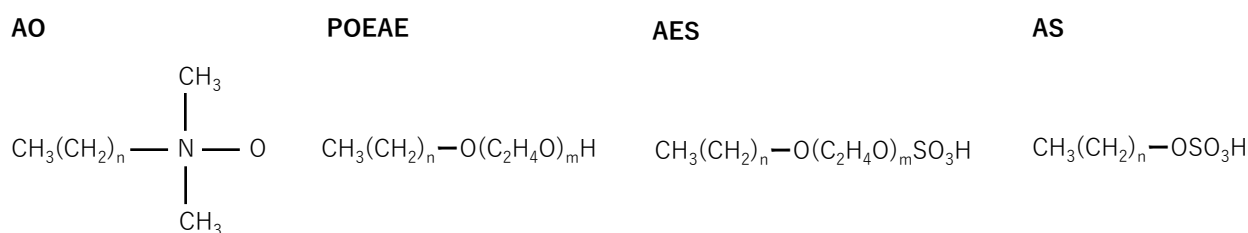


図3 界面活性剤の構造

表2 ポジティブイオンモード用界面活性剤の化合物リスト (一部)

化合物	分子式	選択したイオン	<i>m/z</i>
Alkyldimethylamine oxide (C8)	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	174.1852/191.2118
Alkyldimethylamine oxide (C9)	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	188.2009/205.2274
Alkyldimethylamine oxide (C10)	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	202.2165/219.2431
Alkyldimethylamine oxide (C11)	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	216.2322/233.2587
Alkyldimethylamine oxide (C12)	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	230.2478/247.2744
Alkyldimethylamine oxide (C13)	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	244.2635/261.2900
Alkyldimethylamine oxide (C14)	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	258.2791/275.3057
Polyoxyethylene alkyl ether (POEAE.C10 EO6)	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> O <sub>7</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	423.3316/440.3582
Polyoxyethylene alkyl ether (POEAE.C10 EO7)	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> O <sub>8</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	467.3579/484.3844
Polyoxyethylene alkyl ether (POEAE.C10 EO8)	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	511.3841/528.4106
Polyoxyethylene alkyl ether (POEAE.C10 EO9)	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> O <sub>10</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	555.4103/572.4368
Polyoxyethylene alkyl ether (POEAE.C10 EO10)	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	599.4365/616.4630
Polyoxyethylene alkyl ether (POEAE.C10 EO11)	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O <sub>12</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	643.4627/660.4893
Polyoxyethylene alkyl ether (POEAE.C10 EO12)	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub> O <sub>13</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	687.4889/704.5155

表3 ネガティブイオンモード用界面活性剤の化合物リスト (一部)

化合物	分子式	選択したイオン	<i>m/z</i>
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO1)	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	309.1741
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO2)	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	353.2033
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO3)	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>7</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	397.2266
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO4)	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O <sub>8</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	441.2528
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO5)	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> O <sub>9</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	485.2790
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO6)	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> O <sub>10</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	529.3052
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO7)	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>11</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	573.3314
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO8)	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> O <sub>12</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	617.3576
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO9)	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>13</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	661.3838
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO10)	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O <sub>14</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	705.4101
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO11)	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub> O <sub>15</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	749.4363
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO12)	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> O <sub>16</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	793.4625
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO13)	C <sub>38</sub> H <sub>78</sub> O <sub>17</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	837.4887
Polyoxyethylene alkyl ether sulfate (AES.C12 EO14)	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	881.5149

## ■ LCMS-9030による界面活性剤の分析

お茶飲料に洗剤を加え前処理した各サンプルをそれぞれLCMS-9030で分析しました。続いてLabSolutions Insight Explore™および作成した化合物リストを用いてスクリーニング解析を行ったところ、POEAEやAO、AESといった種々の界面活性剤が検出されました。一例として、食器用洗剤Aを添加したサンプルにおけるポジティブイオンモードでのPOEAE.C10 EOm (アルキル鎖の炭素数が10、ポリオキシエチレン基がm個)の分析結果、および、食器用洗剤Bを添加したサンプルでのネガティブイオンモードでのAES.C12 EOm (アルキル鎖の炭素数が12、ポリオキシエチレン基がm個)の分析結果について紹介します。食器用洗剤A未添加、添加のお茶試料を前処理したサンプルについて、ポジティブイオンモードでのトータルイオンカレントクロマトグラム (TICC) およびPOEAE.C10 EOmの抽出イオンクロマトグラム (XIC) を図4(A)に示しました。食器用洗剤A添加サンプルの保持時間14~15分のピーク(a)についてのマススペクトルを図4(B)に示しました。なお、XICの描画範囲は±5 ppmです。図4(A)より食器用洗剤Aを添加したサンプルではPOEAE.C10 EOmのピークが検出されていますが、洗剤を添加していないサンプルでは検出されていないことが確認

できます。また、XICを重ね拡大したマスクロマトグラムよりPOEAE.C10 EOmのピークが連続的に出ていることが確認できます。図4(B)のマススペクトルより、ポリオキシエチレン基に由来するm/z 44間隔のスペクトルが15本確認できます。このように、食器用洗剤AにはPOEAE.C10 EOmが含まれており、ポリオキシエチレン基の数も分布していることが分かります。

同様に食器用洗剤Bを添加したサンプルおよび、洗濯用洗剤を添加したサンプルのネガティブイオンモードでのTICCおよびAES.C12 EOmのXICを図5に示しました。図5より食器用洗剤Bを添加したサンプルではAES.C12 EOmのピークが検出されていますが、洗濯用洗剤を添加したサンプルでは検出されていないことが確認できます。また、図5のXICを重ね拡大したマスクロマトグラムよりAES.C12 EOmのピークが連続的に出ていることが確認できます。表4に今回分析した各洗剤で検出された界面活性剤の種類についてまとめました。この結果は製品のラベルに記載されている界面活性剤の種類とも一致しており、本分析法を用いることで種類の異なる界面活性剤の分析ができることが示されました。

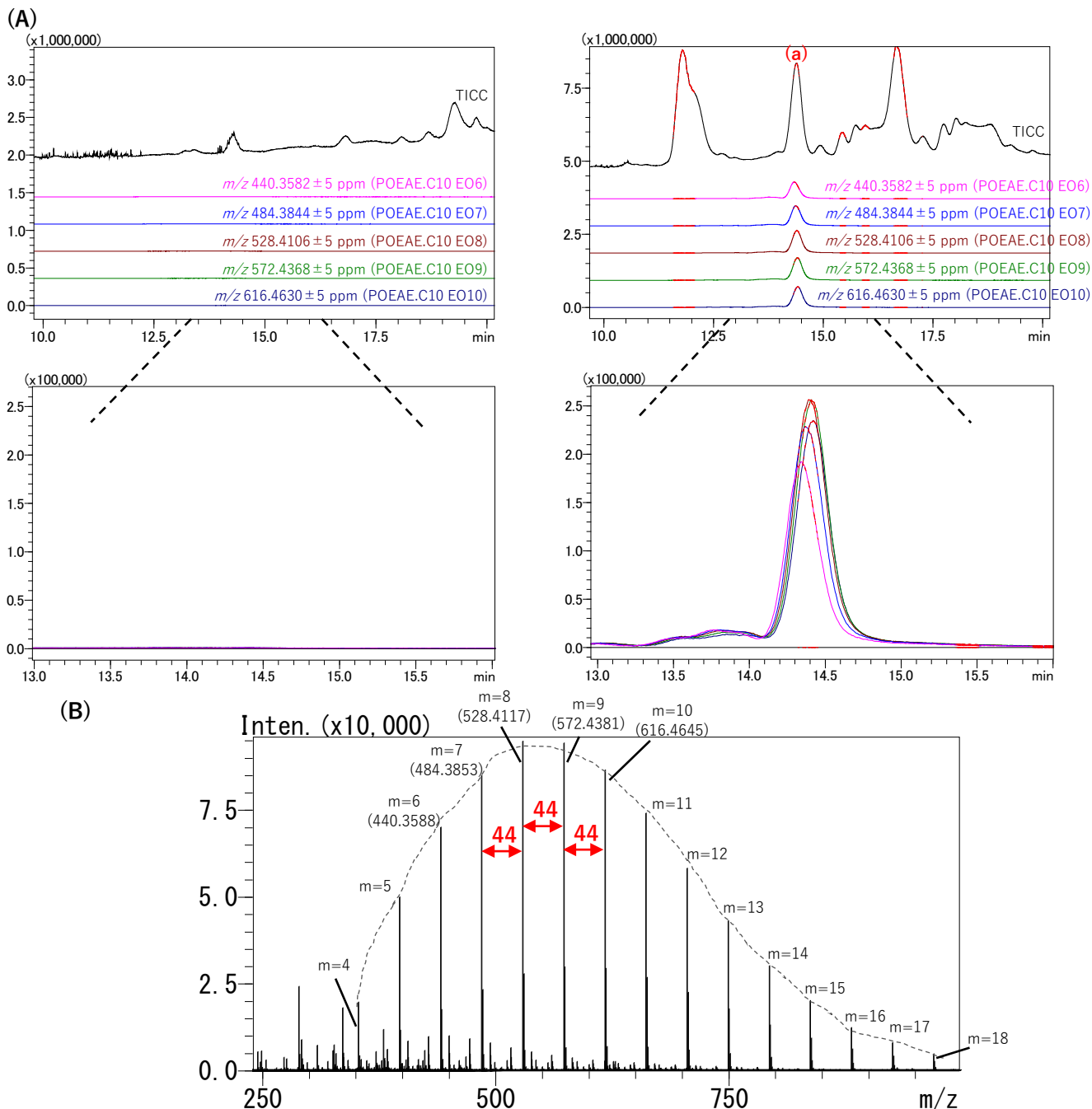


図4 (A)食器用洗剤A未添加サンプル (左) および添加サンプル (右) でのTICCおよびPOEAE.C10 EOmのXIC、(B)ピーク(a)のマススペクトル

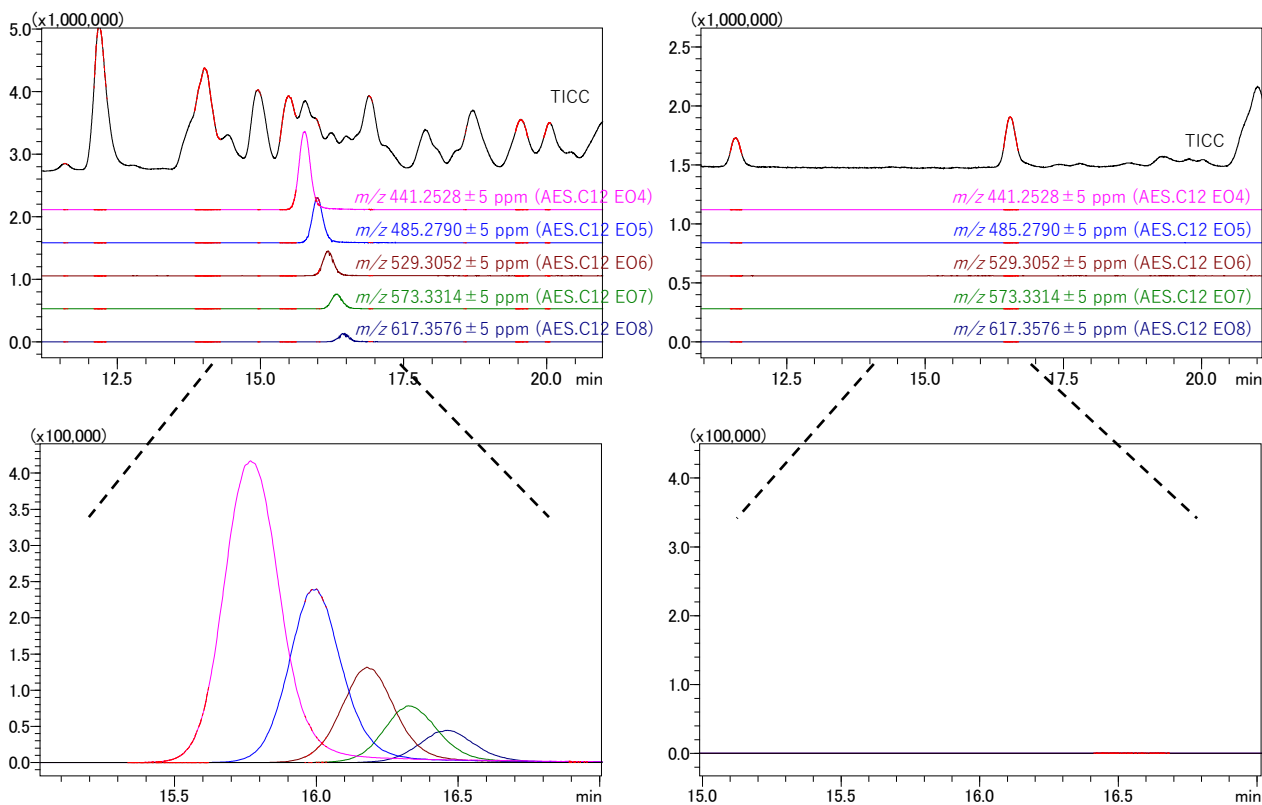


図5 食器用洗剤Bを添加したサンプル（左）および洗濯用洗剤を添加したサンプル（右）でのTICおよびAES.C12 E0mのXIC

表4 各洗剤で検出された界面活性剤

添加洗剤	界面活性剤			
	POEAE	AO	AES	AS
食器用洗剤A	○	○	○	
食器用洗剤B	○	○	○	○
洗濯用洗剤	○	○		

※ポジティブイオンモードで検出されたものを黒丸で、ネガティブイオンモードで検出されたものを赤丸で示している。

## ■まとめ

LCMS-9030を用いて、洗剤を添加したお茶飲料中の界面活性剤を分析した事例を紹介しました。ポジティブイオンモード/ネガティブイオンモードともに、ポリオキシエチレン基の重合度の違いなど、鎖長の異なる界面活性剤を連続的に検出することができました。また、種類の異なる界面活性剤も分析できることが示されました。本稿で示した分析法により、試料中に含まれている界面活性剤の種類を容易に推定することができました。

### <参考文献>

- 1)中野史保子, 鎌田寛恵, 佐々木啓子, 志摩典明, 鎌田徹, 松田駿太郎, 掛橋秀直, 西岡裕, 三木昭宏, 土橋均, 片木宗弘, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 67, 2 (2019)
- 2)安達美和, 高橋知行, 日本法科学技術学会誌, 12, 45 (2007)

LCMS、Nexera、およびLabSolutions Insight Explore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。

▶ アンケート

**関連製品** 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ LCMS-9030  
四重極飛行時間型質量分析計



▶ Nexera™シリーズ  
超高速液体クロマトグラフ

## 関連分野

▶ 食品・飲料

▶ 食品汚染

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ