

食品用器具・容器包装添加剤分析用 データベースを使ったシングル四重極型 GC/MS による食品容器抽出液中の 添加剤スクリーニング

著者

風間 春奈
野原 健太
中村 貞夫

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

合成樹脂製の食品用器具・容器包装にはさまざまな添加剤が使用されます。近年の添加剤ポジティブリスト制度の導入に伴い、多数の化合物を対象とした簡便かつ網羅的な分析・解析手法が求められています。本アプリケーションノートでは市販食品用容器の抽出液にフタル酸エステル標準液を添加し、添加剤含有抽出液を疑似的に作成しました。この疑似サンプルを用いて MassHunter Quantitative Analysis のスクリーナー機能と Agilent 食品用器具・容器包装 添加剤分析用データベースを用いた添加剤のスクリーニング解析を行いました。その結果、容器抽出液中の添加剤有無を簡便かつ迅速に判定できることが確認できました。さらに、本データベースから自動作成した SIM 測定・解析メソッドを用いることで、より高感度な添加剤検出が可能になりました。

1. はじめに

合成樹脂製器具・容器包装の製造には、モノマー、重合助剤、添加剤などさまざまな化学物質が使用されており、その安全性は食品衛生法の規格基準により担保されています。2018年6月の改正で食品用器具・容器包装の原材料である合成樹脂にポジティブリスト制度の導入が決定し、安全性が評価された物質のみ使用可能となりました（2020年6月施行）¹⁾。ポジティブリストには多くの化学物質が記載されており、多成分を対象とした簡便かつ網羅的な分析および解析手法が求められています。

そこで今回、153化合物のリテンションタイム（RT）とリテンションインデックス（RI）およびマススペクトルを収録した Agilent 食品用器具・容器包装 添加剤分析用データベース²⁾と MassHunter Quantitative Analysis のスクリーナー機能³⁾を組み合わせ、効率的な添加剤分析を検討しました。さらにより高感度に検出するため、自動作成した SIM メソッドにより測定しました。

本検討では市販の食品用容器を試料として、その抽出液に可塑剤標準液を加え添加剤含有抽出液を疑似的に作成して、その抽出液に対して添加剤スクリーニングおよび SIM 測定・解析を行いました。

2. 実験方法

2-1. 前処理

試料には市販の食品用容器3種を用いました。原材料はそれぞれ試料 A；ポリプロピレン（PP）、試料 B；ポリスチレン（PS）、試料 C；ポリエチレンテレフタレート（PET）でした。抽出方法は「衛生試験法・注解 2020」の「3.1 器具・容器包装および玩具試験法 5）可塑剤（1）一般可塑剤のガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィー/質量分析法による定性および定量」⁴⁾の抽出法を参考にしました。約 0.25 g の試料を破砕して 5 mL の溶媒に浸漬し、室温で一晩抽出したものを抽出液としました。フタル酸含有抽出液を疑似的に作成するため、食品分析用フタル酸エステル類混合標準液 III（6 種、関東化学株式会社、表 1）を最終濃度 0.01 ppm または 1 ppm になるよう抽出液に添加しました。この標準液の 6 化合物は衛生試験法・注解（p. 645、表 1）に可塑剤として記載されています。

表 1. 疑似サンプル作成に用いた標準液の成分名と、本ライブラリおよびデータベースにおける各化合物の登録有無

化合物名	添加フタル酸エステル類混合標準液	スペクトルライブラリ登録	SIM データベース登録
フタル酸ジブチル	○	○	○
フタル酸ブチルベンジル	○	○	○
フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	○	○	○
フタル酸ジ-n-オクチル	○	○	○
フタル酸ジイソノニル	○	X	X
フタル酸ジイソデシル	○	X	○

2-2. 測定

表 2 に装置条件、表 3 に SIM 条件を示しました。SIM 条件は Agilent 食品用器具・容器包装 添加剤分析用データベースを基に Intelligent SIM 機能を用いて自動設定しました。

多成分分析の SIM 測定では、適切な dwell time とタイムセグメントの設定が必要です。Intelligent SIM 機能は、本データベース収録の各化合物のモニターイオンと RT の情報を利用して、dwell time、タイムセグメントを適切に設定し、SIM 測定・解析メソッドを自動で作成します。

表 2. 装置条件

装置	
ガスクロマトグラフ	Agilent 8890
オートサンブラ	Agilent 7693A ALS
質量分析計	Agilent 5977C
条件	
カラム	DB-5ms Ultra Inert, 30 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 μm (P/N: 122-5532UI)
注入量	1 μL
注入口	スプリット/スプリットレス
ライナー	Splitless, single taper, wool, Ultra Inert liner (P/N: 5190-2293)
注入モード	バルブスプリットレス (バルス圧 20 psi, 1 min, パージ流量 50 mL/min, 1 min)
ガスセーブ	オン (注入後 5 min, 15 mL/min)
注入口温度	280 °C
シリンジ洗浄	A; アセトン B; ヘキサン (注入後; A 4 μL x 3, B 4 μL x 3)
サンプル洗浄	4 μL x 1
オープン温度プログラム	50 °C (2 min) - 20 °C /min - 320 °C (20 min) (35.5 min)
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流速	1 mL/min (流速一定)
RTL	Fluoranthene-d10, m/z 212, 208, 13.081 min
トランスファーライン温度	300 °C
イオン源	エクストラクタEIイオン源 (エクストラクタレンズ径 6 mm)
イオン化モード	EI (70 eV)
イオン源温度	280 °C
四重極温度	150 °C
測定モード	SIM/Scan, Scan 範囲; m/z 40-800, SIM 条件; 化合物ごとに決定
チューニング	高感度チューニング (etune)

表 3. SIM 条件

グループ	時間 (min)	モニターイオン (m/z)	ドウェルタイム (msec)
1	3.5	149, 150, 177	60
2	11.3	149, 150, 205	60
3	13.1	91, 133, 149, 150, 206, 251, 263	25
4	14.5	57, 149, 150, 167, 265, 279	30
5	15.3	149, 150, 279	60
6	16.0	149, 167, 307	60

2-3. スクリーニング解析

Agilent 食品用器具・容器包装 添加剤分析用ライブラリを用い、MassHunter Quantitative Analysis のスクリーナー機能で標準液 1 ppm 添加抽出液の Scan データを解析しました。

MassHunter のスクリーナー機能は、まずデコンボリューションしてピークを検出します。その後、マススペクトルの一致度、RT および各化合物に特徴的な抽出イオンクロマトグラム (EIC) の SN 比やピークの形状など、複数のパラメータをライブラリと照合して化合物の検出有無を総合的に判断します。

2-4. SIM 解析

Intelligent SIM 機能で Agilent 食品用器具・容器包装 添加剤分析用データベースから自動作成した SIM 解析メソッドで標準液 0.01 ppm 添加抽出液および 1 ppm 添加抽出液の SIM データを解析しました。

3. 結果と考察

3-1. スクリーニング結果

Agilent 食品用器具・容器包装 添加剤分析用ライブラリとスクリーナー機能を用いて添加剤のスクリーニング解析をしました。本ライブラリに登録のないフタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシルは今回対象外とし、計 4 化合物のフタル酸エステルに対してスクリーニング機能の有用性を確認しました。なお、ライブラリへの追加自体は可能です。その結果、いずれの試料でも標準液 1 ppm 添加抽出液において 4 化合物とも「検出」と判定されました (図 1a, b, c)。スクリーニング結果は「検出」(✓)、「要検討」(!)、「非検出」(X) の 3 段階で判定されます。図 2 には試料 A 抽出液中のフタル酸エステル 4 化合物の測定データマススペクトルをライブラリマススペクトルとのミラープロット形式で示しました。なお、フタル酸エステル以外の検出化合物として、試料 A (PP、図 1a) では原材料由来のアルカン、可塑剤の tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate と 2,4-di-tert-butylphenol などが、試料 B (PS、図 1b) では可塑剤の bis(2-ethylhexyl) fumarate などが検出されました。試料 C のスクリーニングでは要検討が 12 化合物、非検出が 185 化合物でした。

3-2. SIM 測定結果

Intelligent SIM 機能はデータベース情報をもとにメソッドを作成するため、本データベースに登録がないフタル酸ジイソノニルは今回対象外としました。なお、定量・確認用イオンは衛生試験法に従いました。いずれの試料でも標準液 0.01 ppm 添加抽出液の SIM データにおいて、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ビス (2-エチルヘキシル)、フタル酸ジ-n-オクチルが検出されました。図 3 に一例として試料 C (原材料 PET) の標準液 0.01 ppm 添加抽出液 (フタル酸ジイソデシルは 1 ppm 添加) の SIM クロマトグラムを示しました。フタル酸ジイソデシルは異性体の混合物で、ピークが山状のブロードになるため感度が得にくく 0.01 ppm 添加抽出液では検出が困難でした。一方、1 ppm 添加抽出液では SN 比 (peak to peak 法) ≥ 30 以上で検出されました。

4. まとめ

添加剤含有抽出液を疑似的に作成し、測定および解析を行いました。本データベースを用いた MassHunter Quantitative Analysis のスクリーナーにより、容器抽出液における添加剤の検出有無を簡便かつ迅速に判定できました。さらに Intelligent SIM 機能で自動作成した SIM 測定・解析メソッドを用いた場合、より高感度な検出が可能でした。

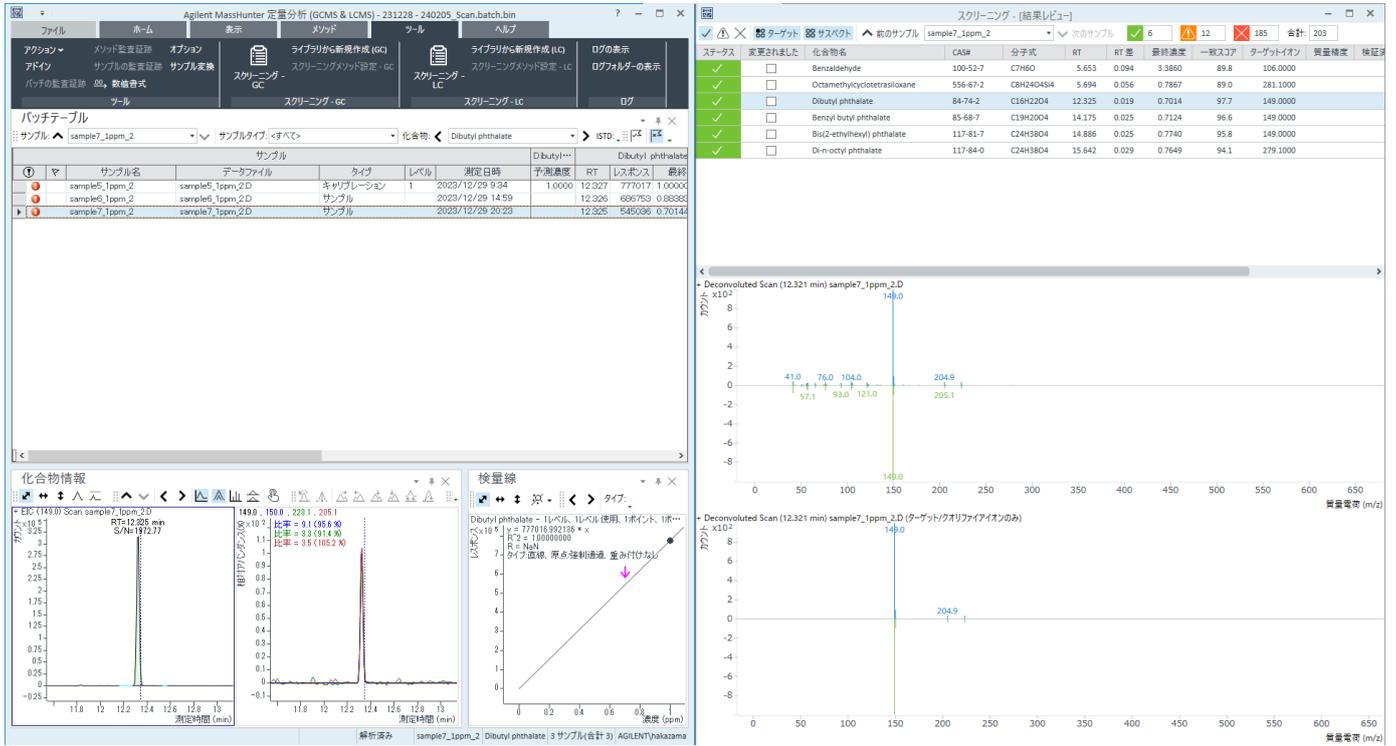


図 1c. 試料 C (原材料 PET) の標準液 1 ppm 添加抽出液のスクリーニング結果。Dibutyl phthalate をハイライトした画面



図 2. 試料 A の標準液 1 ppm 添加抽出液のスクリーニング結果。検出されたフタル酸エステル 4 化合物のマススペクトルミラープロット

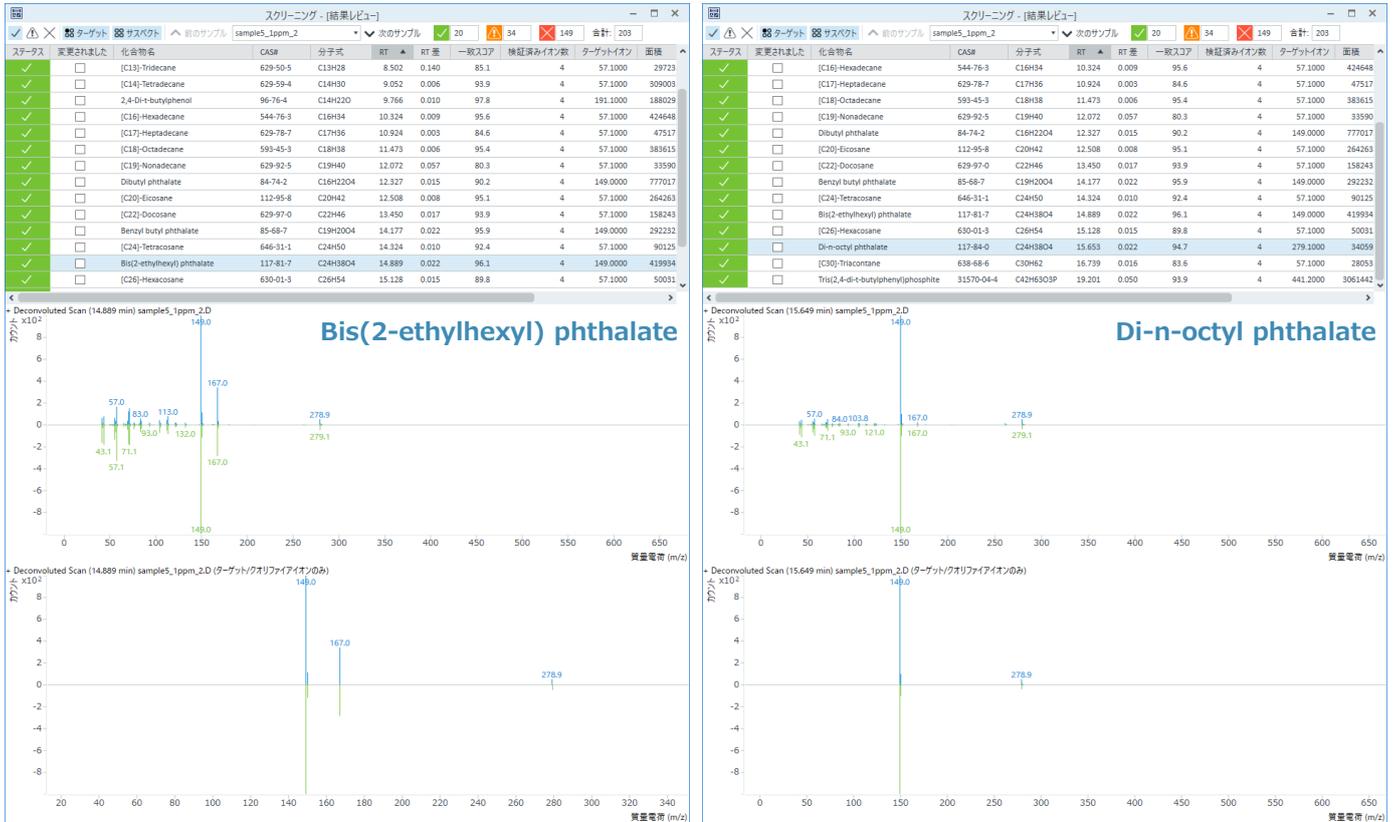


図 2. 試料 A の標準液 1 ppm 添加抽出液のスクリーニング結果。検出されたフタル酸エステル 4 化合物のマススペクトルミラープロット (続き)

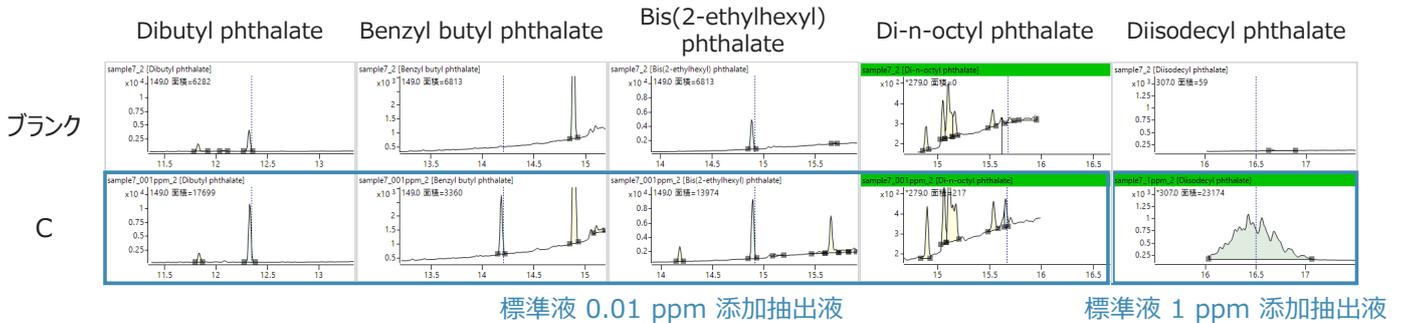


図 3. 試料 C の標準液 0.01, 1 ppm 添加抽出液の SIM クロマトグラム

5. 参考文献

- 1) 食品用器具・容器包装のポジティブリスト制度について（2025年5月31日まで） | 厚生労働省 (mhlw.go.jp)
- 2) GC/MS データベースダウンロードサイト | アジレント・テクノロジー (chem-agilent.com)
- 3) MassHunter Quantitative Analysis GC スクリーニング機能およびデータベース (926 化合物) による河川水のスクリーニング分析、アジレント・テクノロジー アプリケーションノート Pub No. 5994-4455JAJP
- 4) 衛生試験法・注解 2020, 日本薬学会編, 金原出版株式会社, p. 644-647 (2020)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE58062985

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, March 19, 2024

5994-7258JAJP