

DART™ イオン化法を用いた質量分析による 食品容器中のポリマー添加剤などの分析

(社)日本食品衛生学会
第98回学術講演会

10月8日

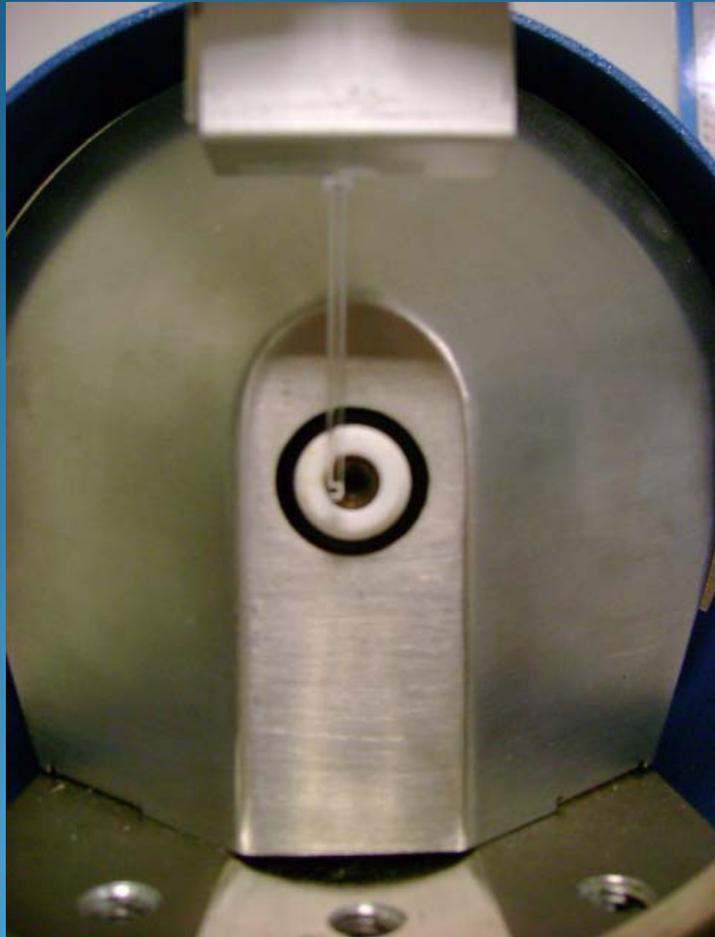
エーエムアール株式会社

かざすだけでイオン化

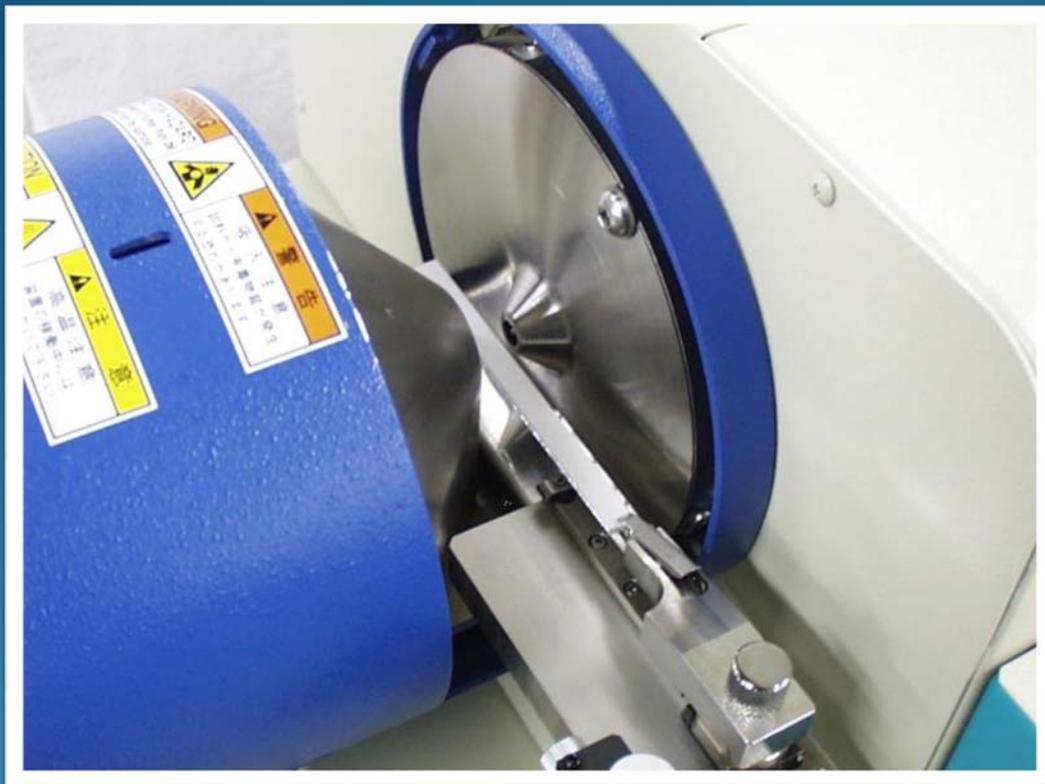


独特のDARTのサンプリング

キャリアガスの流路に液体または固体を置きます



独特のDARTのサンプリング



下記の条件で得られる最高の結果:

- 3mmまでDART出口アパーチャーをする
- 分析の前にTLCプレート上にグリセロールを沈積させる
- 融点測定用チューブで検出された全ての化合物を、TLCプレートで検出することができます。

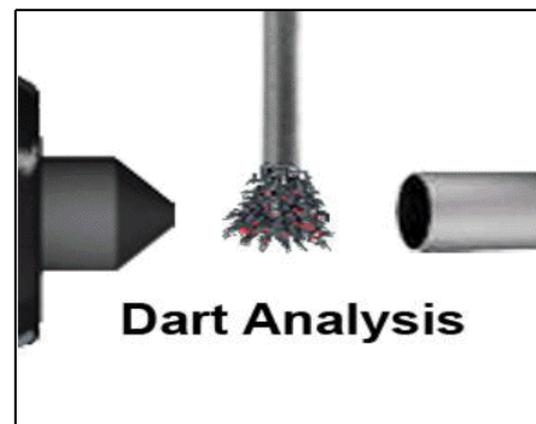
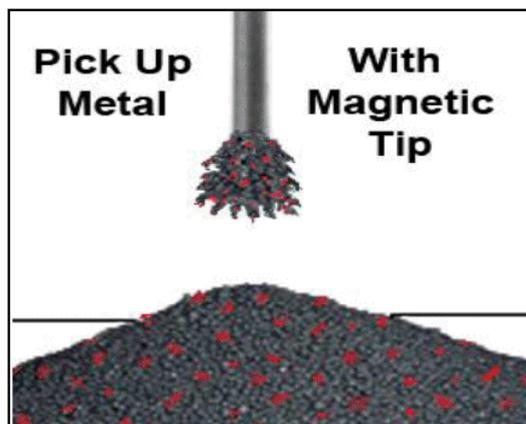
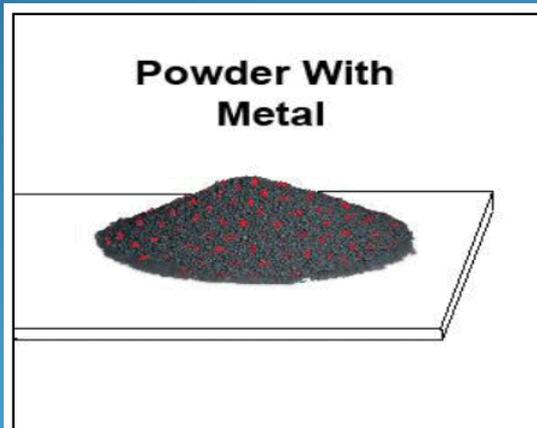
Kusai *et. al.* ASMS 2007

Also see Morlock, G.; Ueda, Y. *J. Chromatography A*, 1143 (2007) 243-251.

ユニークなDARTのサンプリング



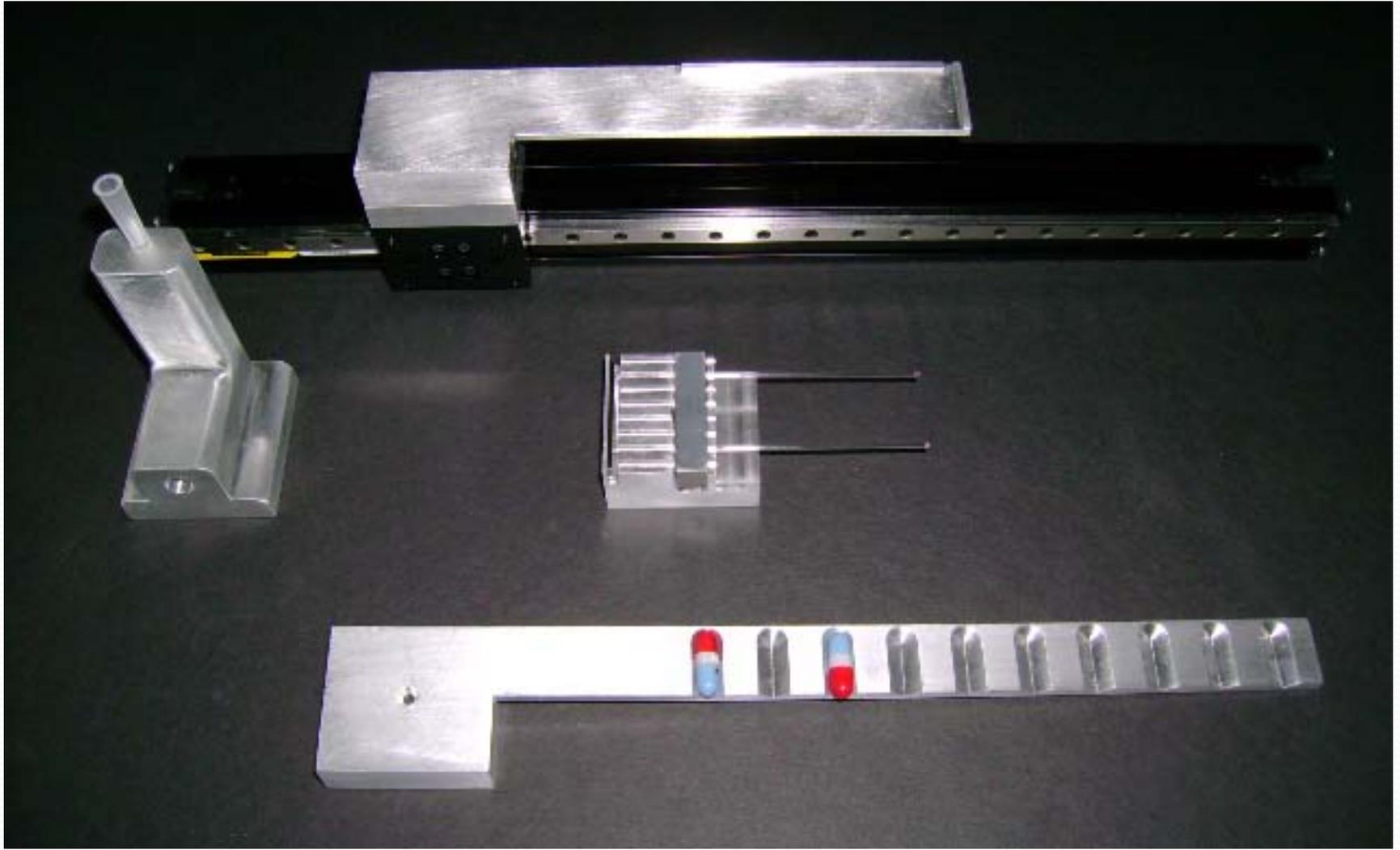
- 粉末の測定(1)*
✓セラミックペーパーに粉末を包みピンセットでイオン源にかざす
- 粉末の測定(2)**
✓鉄粉に混ぜて磁石でイオン源にかざす



* JEOL MS Data Sheet No. D025

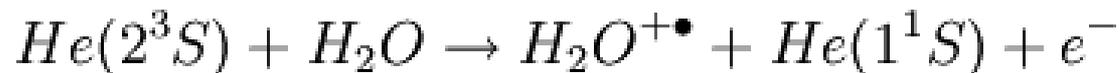
** Brian D. Musselman; Elizabeth Crawford; Jordan Krechmer, Preparation and Rapid Analysis of Dry Powders with an Ambient Pressure Desorption Ionization Equipped Mass Spectrometer, ASMS 2009

実験用モジュール



イオン化(正イオン)

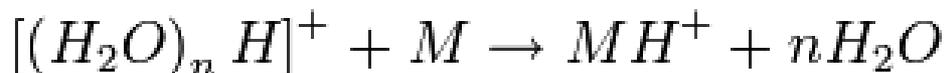
- ヘリウムをキャリアガスとして用いるとき、イオン化プロセスは次のメカニズムで起こります: 最初、励起状態のHe原子は大気圧で水分子と衝突し、そして、イオン化します:



- イオン化された水分子は、プロトン化された水クラスタの形成に結びつく他の中性の水分子といくつかの反応を経ます:



- 水クラスタは、プロトン化された分子を作り出している分析物分子と相互に作用します。

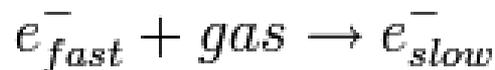


イオン化(負イオン)

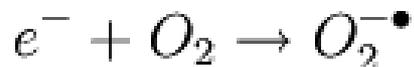
- DARTは、同様に負イオンモードで稼働することがで、負に荷電するスピーシーズを作ることができます。



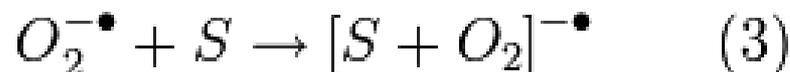
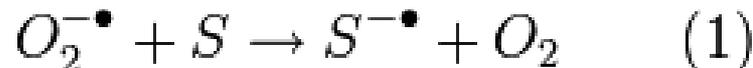
- 電子は、大気中のガス分子による衝突で減速します。



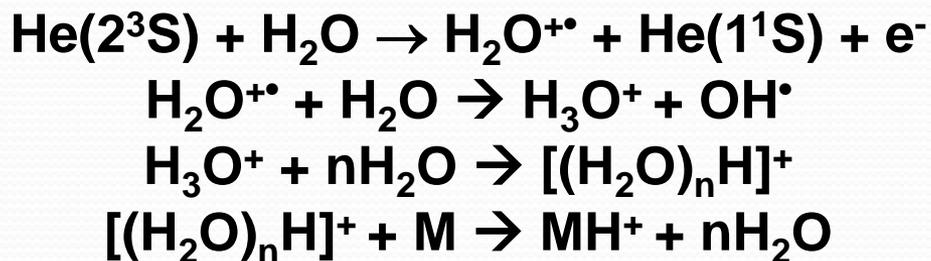
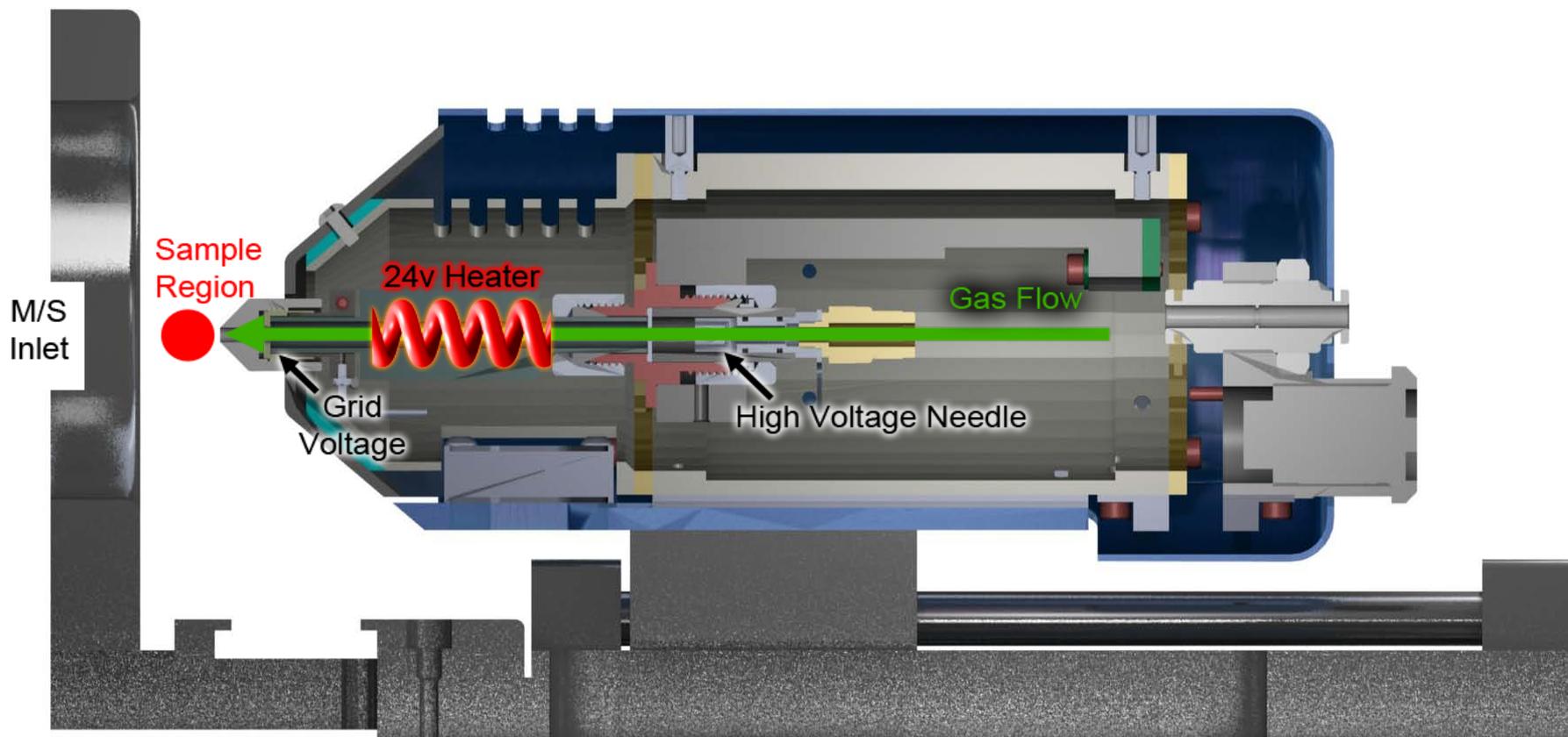
- そして、この電子は、負に荷電する酸素を形成している大気中の酸素分子によって捕獲されます。



- 分析物分子は、イオン化するために、アニオンの酸素で3種類の反応を受ける可能性があります



How DART works



・グロー放電によって生じたHeのメタステーブルが大気中の水分子をイオン化
 →クラスターになった水イオンがサンプルにプロトンを付加（ポジティブモード）

なぜ、食品の包装材料の特徴付けに別のメソッドが？

- 80%以上のアメリカの飲食物が高分子物質と接触します
- 接触する物質は、しばしば組成が変更されます、そして、しばしば新しい製品が加えられます
- 接触する物質の移動は、新しい/異なる処方/アプリケーションのもとで安全法規を上回る可能性があります

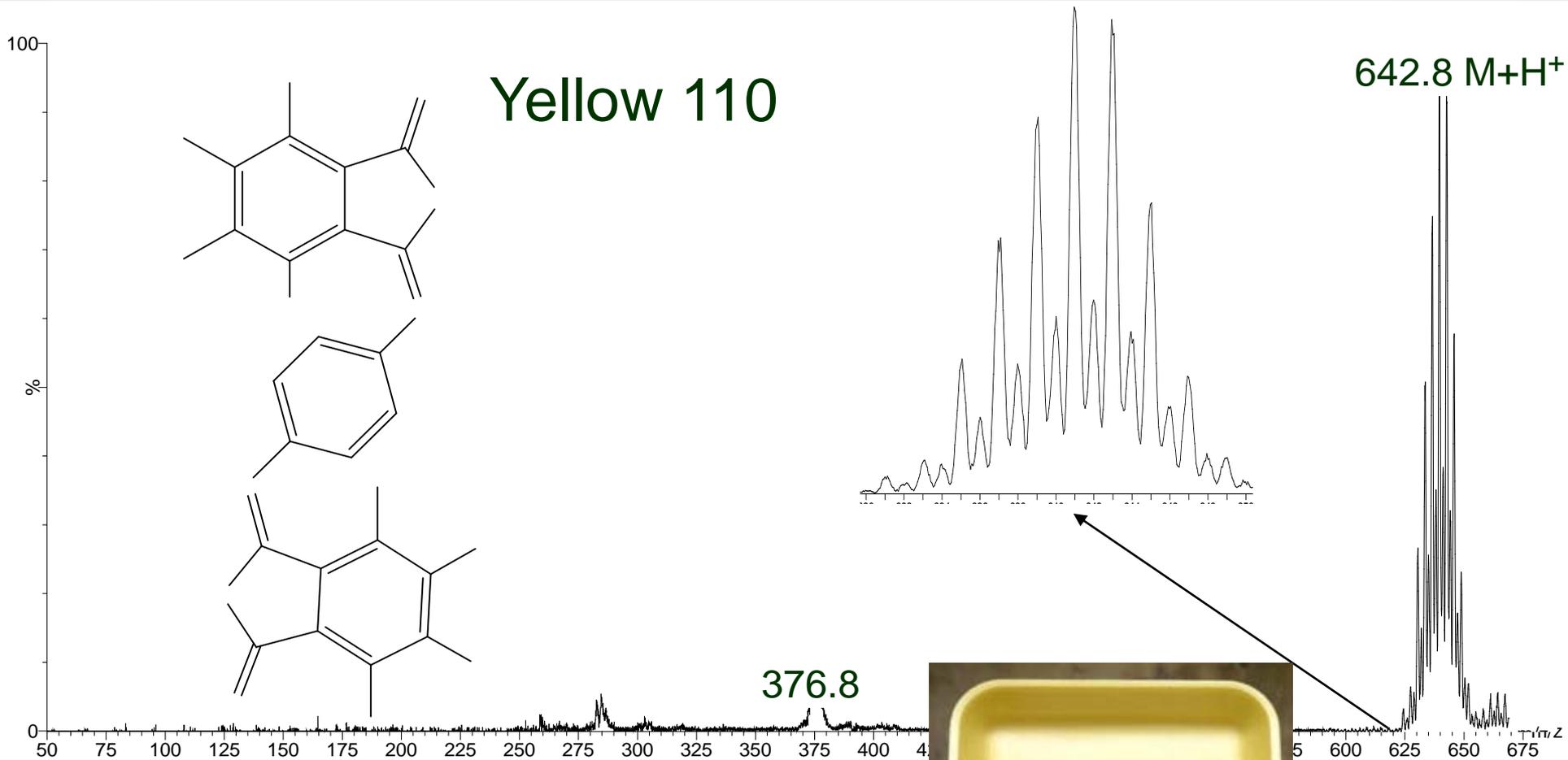


なぜ、別のメソッドが ... ?

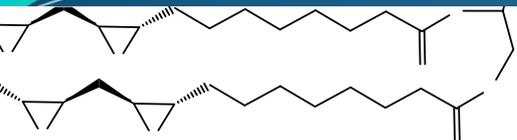
- 多くのメソッド (GC/LC-MS) には、多くのサンプルの前処理が必要で、日数がかかることがあります (GC/LC-MS)
- いくつかの製品には、表面分析が必要です
- より迅速なメソッドは、わずかな物質だけを特定します、あるいは、非常に選択的です (IR, Raman, XRF)
- 経費/時間を切り詰めるために必要な速さ



パッケージ添加剤のDART-MSスペクトル



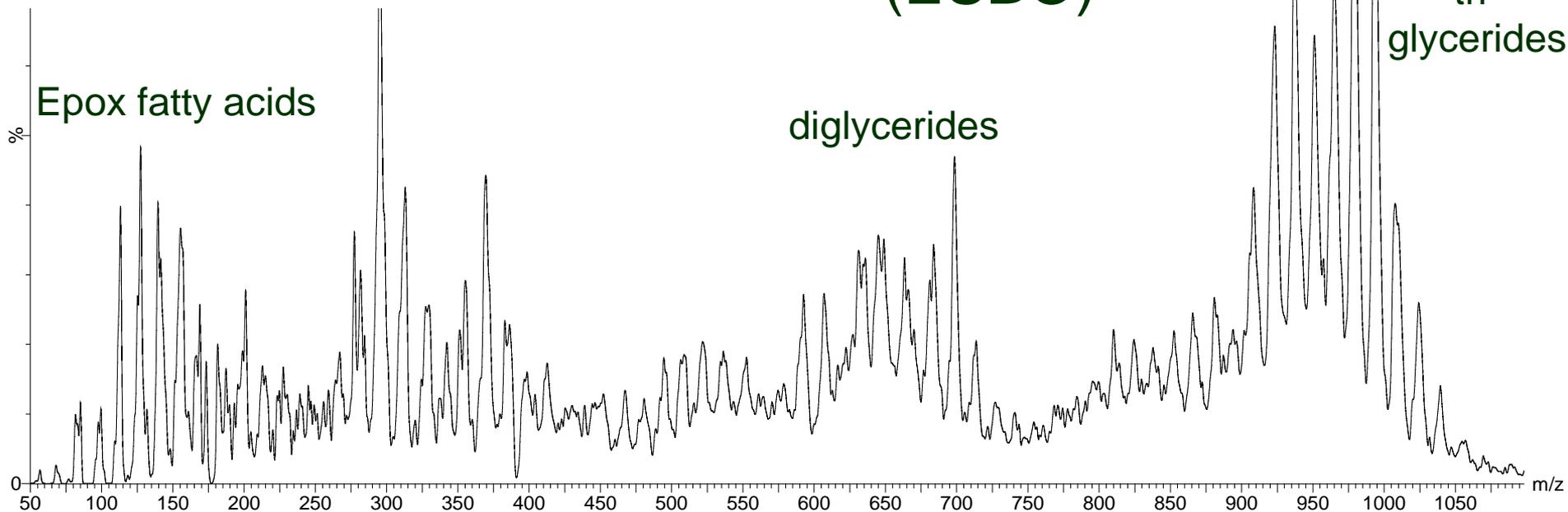
パッケージ添加剤のDART-MSスペクトル



Epoxidized
Soybean
Oil
(ESBO)

992.8 $M+H_3O^+$

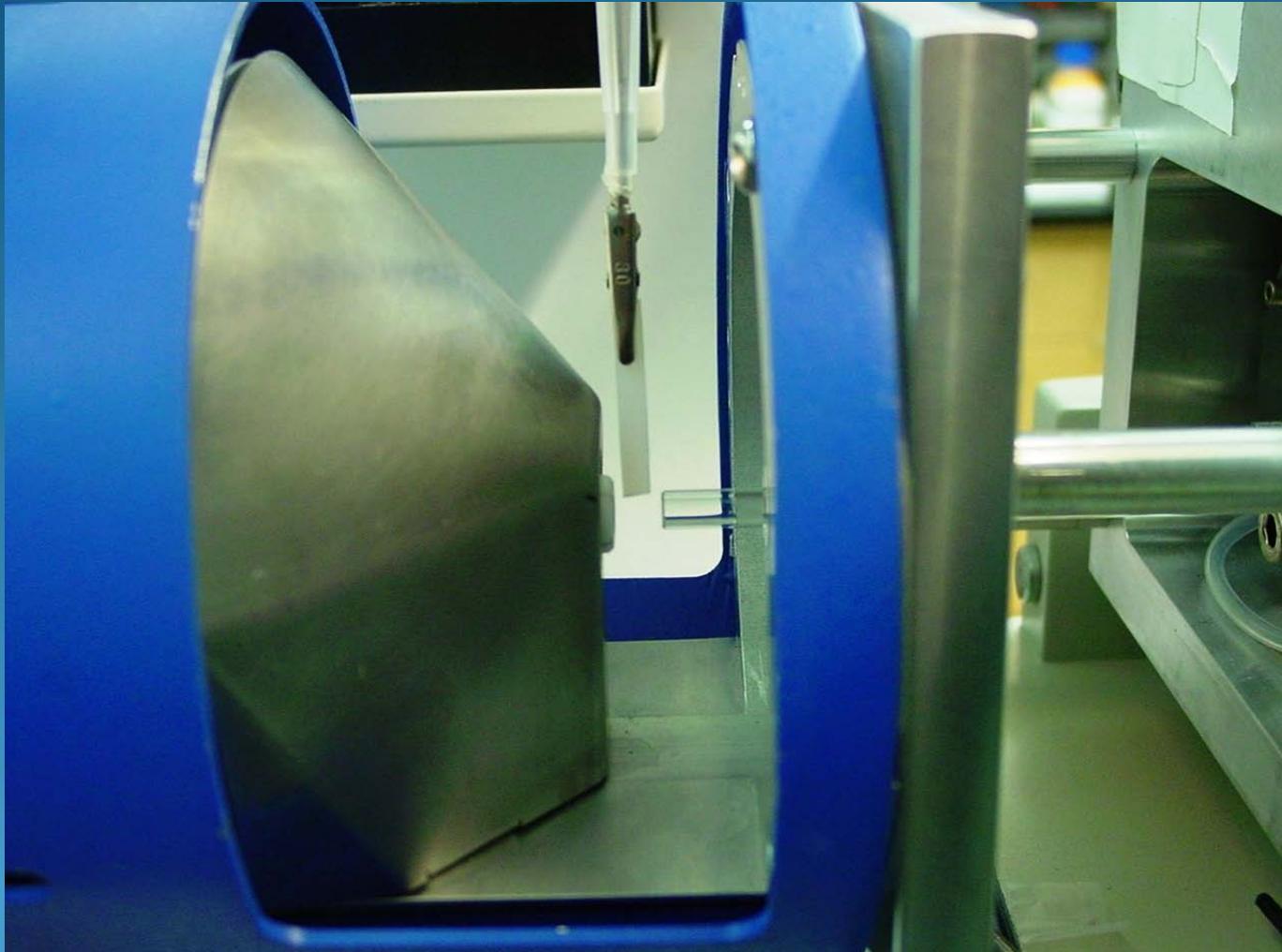
tri-
glycerides



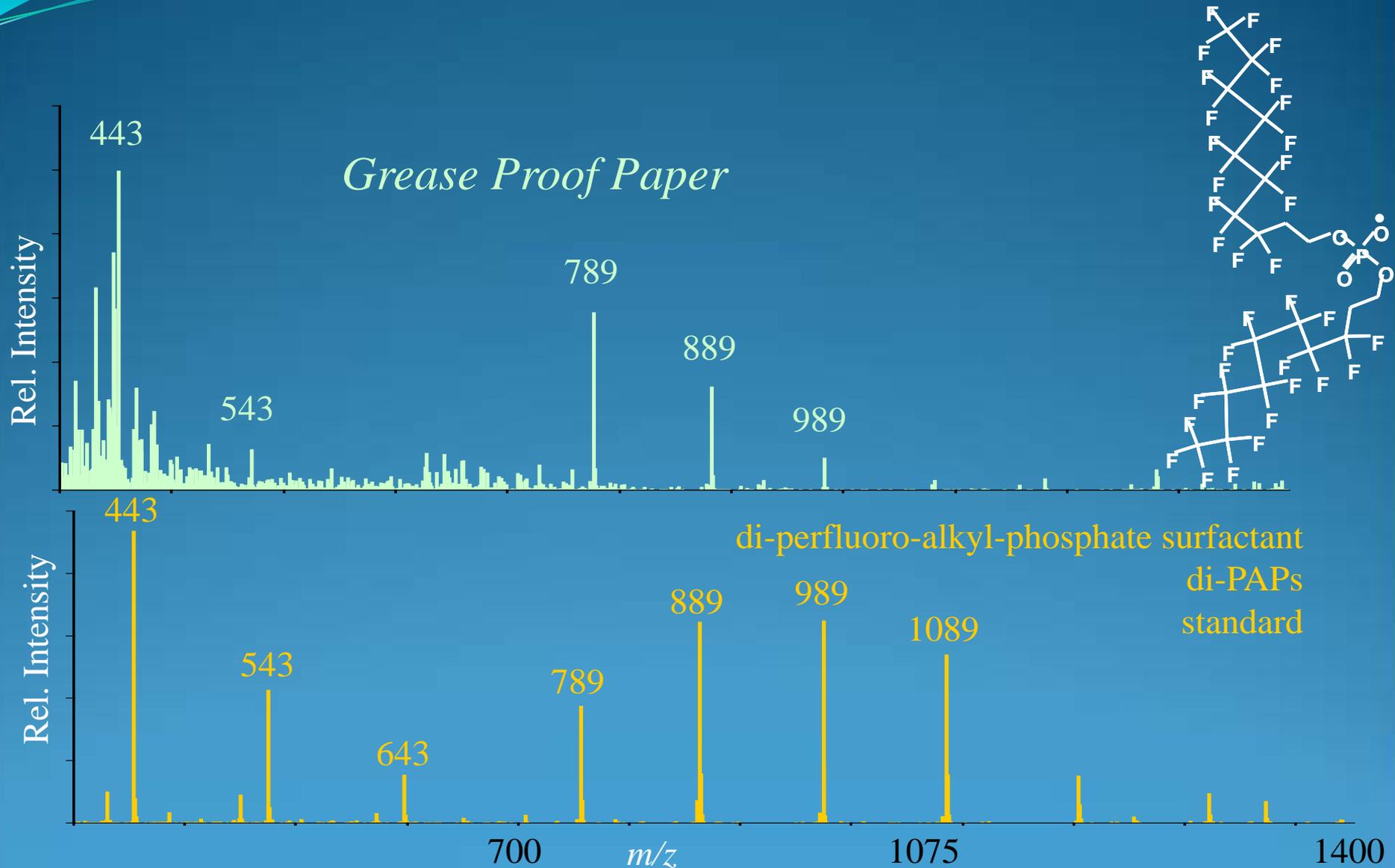
DART-MSによる添加剤のまとめ

Name	Additive		Dart	Precursor Ion	
	Name	Use	Temperature °C	m/z	i.d.
Chimassorb 81	UV stabilizer	200	327.2	M+H ⁺	
DEHA	plasticizer	200	371.3	M+H ⁺	
Blue 15b	colorant	450	576.1	M+H ⁺	
diPAPS	grease proofer	300	889.0	M ⁻	
Irganox 1010	antioxidant	450	1195.8	M+H ₃ O ⁺	

パッケージのDART-MS



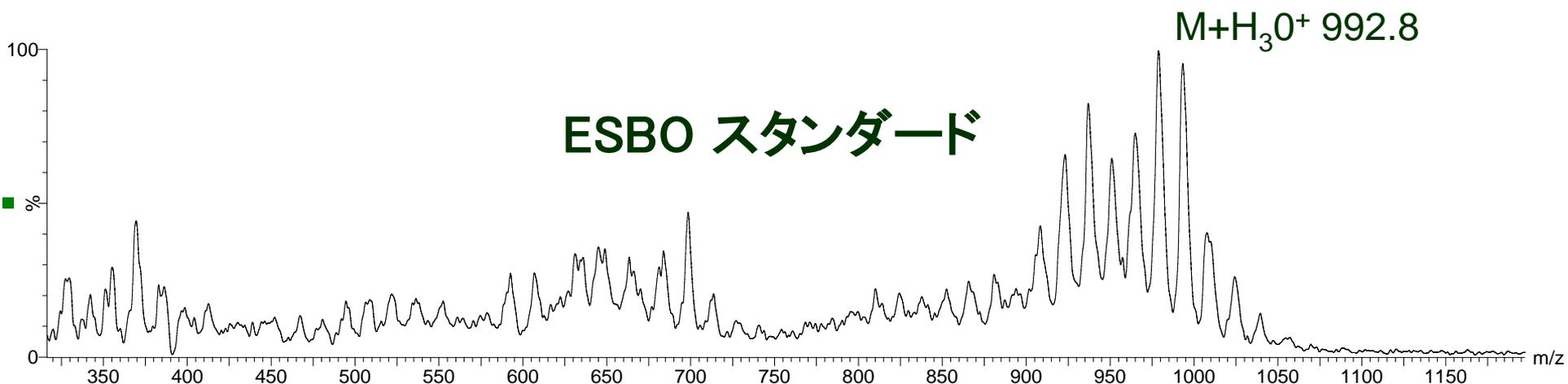
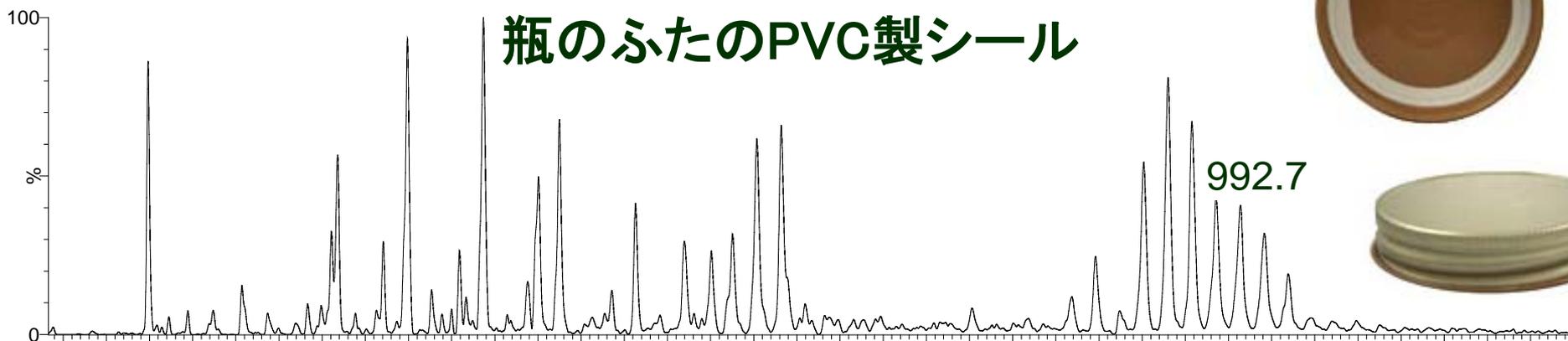
パッケージ添加剤のDART-MSスペクトル



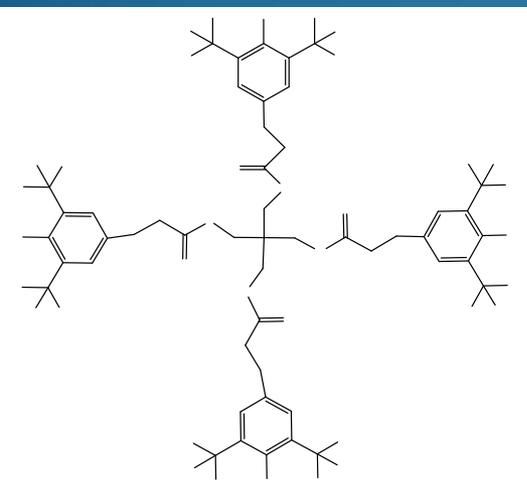
Luke K Ackerman, Gregory O Noonan, Timothy H Begley

4th International Symposium on Food Packaging, Praha, CzR November 19-21, 2008

パッケージ添加剤のDART-MSスペクトル



パッケージ添加剤のDART-MSスペクトル



パッケージ添加剤のDART-MS/MSスペクトル



DART-MS/MSによるパッケージの添加剤の確認

Additive	Use	Package Material	Conc. mg/ kg	MS ¹ Confirm		MS ² Confirm	
				top 3 ions?	rel. ion abund (% dev.)	top 3 ions?	rel. ion abund (% dev.)
DEHA, DEHP, ESBO	plasticizer	PVC	100, 11000, 200	y	<69%	y	<7%
Uvitex, Blue, Yellow	colorant	HDPE, PS	459, 5000	y	<80%	y	<3%
Chimassorb Tinuvin	UV stabilizer	HDPE, PET	900, 2300	y	<8%	y	<6%
diPFAoAA, diPAPs	grease proofer	Paper	130, 2300	y	<80%	y	<10%
Irganox 1076/1010, Irgafos168	antioxidant	HDPE, LDPE, PP	200, 700, 1400	y	<38%	y	<8%

まとめ

- DART™は、物質の表面を大気圧下・非破壊でサンプリングできる新しいタイプの質量分析用イオン源です
- 気体、液体、固体を分析することができます
- DART™は、物質の表面を前処理なしで分析できます
- DART™は、短時間で目的物質のスクリーニングを行えます

- 食品に使用される容器の人体への問題が懸念されており、昨年11月にチェコのプラハで開催されたシンポジウムでパッケージに含まれる添加剤等の分析にDART™の発表がありました
- 日本でも広くこれらの容器が使用されており、簡単にスクリーニングを行うことができます
- 次に、日本で実際に使用されている食品容器中の添加剤をDART™を用いて測定した結果等をご紹介します。

謝辞

- Luke K Ackerman氏に対し2008年11月チェコのプラハで開催された4th International Symposium on Food Packagingで発表されましたAssessing DART-MS for the rapid identification of additives in food packaging materialsのデータを使用させていただきましたことを感謝いたします。