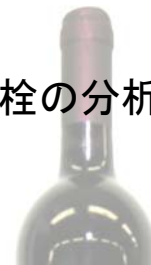


ワインの分析

(6) 熱分解GC/MS、FT-IR、直接試料導入MSを用いたボトル栓の分析

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 SID 応用技術部
編集発行：マーケティング部



TE06006

Key Words

- ワイン
- ボトル栓
- 熱分解GC/MS
- パイログラム
- FT-IR ATR
- 転写法
- 直接試料導入MS
- DEP法

はじめに

ワインのボトル栓は、コルク臭や乾燥による傷みにより、ワインの風味に変化をもたらす場合があるといわれます。近年、オーストラリアやカリフォルニアなど新興国のワイナリーでは、コルクの代わりに、スクリューキャップやプラスチックによる代替品を使った製品が多く見られます。ここでは、プラスチック製のボトル栓を、熱分解GC/MS、フーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR)、直接試料導入MSで分析した事例を紹介します。

試料と装置

図1に、市販のワイン(カリフォルニア産)で使われていたプラスチック製ボトル栓の模式図を示します。ボトル栓は、外見からスポンジ状の内部と、弾力性のある外層の2重構造であることが確認できました。

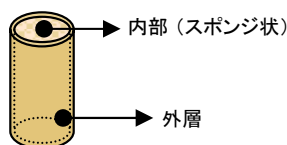


図1 ワインのプラスチック製ボトル栓と測定部位

材料の分析は、複数の分析情報を得ることで、データの信頼性がより高まります。ここでは、**ダブルショット**熱分解GC/MSによるパイログラムと、FT-IRによる赤外スペクトルの両方を併用し、分析を行いました。図2に、熱分解GC/MSシステムを示します。熱分解した材料のパイログラムの各ピークを、質量分析計で同定し、材料を特定する装置です。



図2 TRACE DSQ™ 四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)

図3に、FT-IRシステムを示します。本体にATRアクセサリを装備し、適当な大きさに切り出した試料をクリスタルに密着させて赤外スペクトルを測定しました。市販の赤外スペクトルライブラリで検索するため、アドバンストATR補正プログラム²⁾を用いて、ATRスペクトルの波数と強度を補正しました。



図3 フーリエ変換赤外分光装置 Nicolet™ 6700 FT-IR + Smart Orbit 1回反射型ATRアクセサリ

ボトル栓内部の分析

図4に、ボトル栓内部材料のパイログラム(上)と赤外スペクトル(下)を示します。パイログラムのパターンと各ピークの帰属、赤外スペクトルの市販ライブラリによる検索結果より、主材はポリエチレンであることがわかりました。ボトル栓内部の赤外スペクトルに注目すると、ポリエチレンに帰属されるピーク以外に、いくつかの微小なピークが見られます。これらは添加剤に帰属されるピークではないかと考えました。

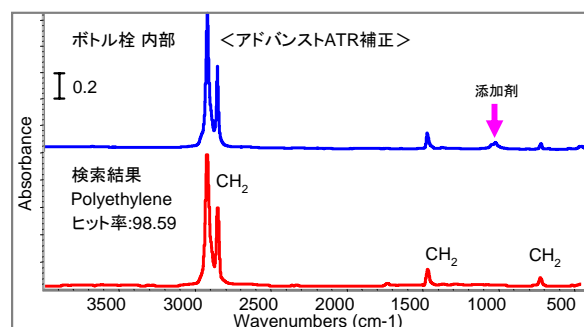
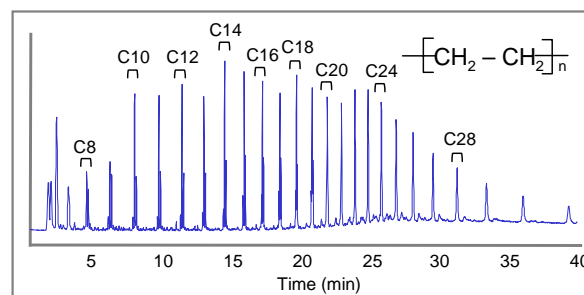


図4 ボトル栓内部材料のパイログラム(上)と赤外スペクトルならびにライブラリ検索結果(下)

図5に、1000cm⁻¹ 付近の領域を再検索した結果を示します。1000cm⁻¹ 付近のピークに加え、3675、670cm⁻¹のピークが一致することから、タルクが充填剤として含まれていることが分かりました。タルクは、軽量で断熱性に富む充填剤として、しばしばポリエチレンに添加される材料です。

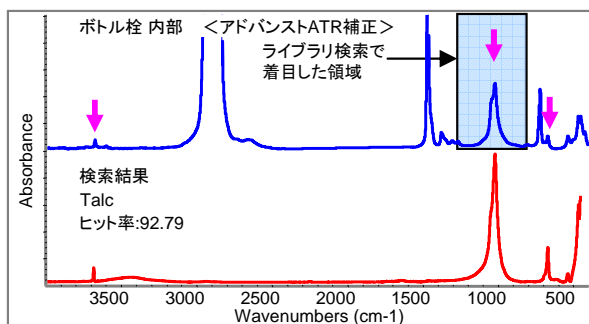


図5 領域指定による赤外スペクトルの検索結果

ボトル栓外層の材料と表面の分析

図6に、ボトル栓外層の材料のATRスペクトルを示します。内部に使われている材料と同様、ポリオレフィン系であることが分かりますが、2970、1380cm⁻¹にメチル基に特徴的なピークが見られること、さらにゴムのような弾性をもつことから、エチレン・プロピレン共重合体である可能性が考えられました。加えて、表面部のスペクトルにのみ、1260、1100、800cm⁻¹のピークの存在が確認できました。FT-IR ATR法は、クリスタルから僅かに滲み出る赤外光を利用し、深さ 1~2 μm 程度の表面を分析する手法です。これらのスペクトルから、ボトル栓の表面部に、サブミクロン以下の厚みで化学的な処理が施されていることが考えられました。

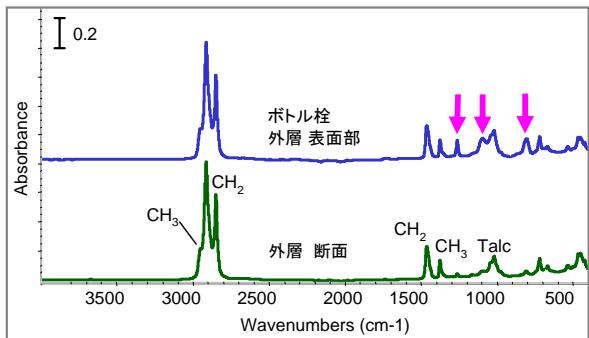


図6 ボトル栓外層部分のATRスペクトル

表面処理剤のみのスペクトルを測定するために、試料表面の微量物質をATRクリスタルに「転写」し、処理剤のみのスペクトルの測定を試みました。転写法は、基材の影響を受けない表面の微量成分のみを検出できる場合があります。

図7に、転写法によるボトル栓外層表面の赤外スペクトルを示します。検索の結果、ジメチルシロキサン(シリコン)が存在することが分かりました。シリコンは、撥水性を高め、滑剤としても利用される素材です。

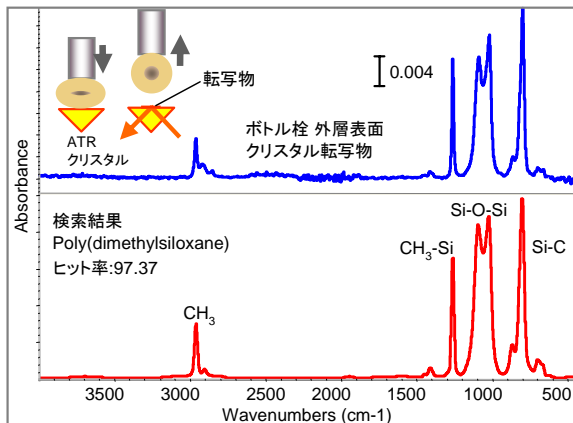


図7 ATR転写法によるボトル栓表面処理剤のスペクトル

分析をより確実なものにするため、ボトル栓外層の付着物をDEP(Direct Exposure Probe)法で分析しました。電流プログラムのできるフィラメントで軽くこすり、イオン源内に試料を直接導入してMSスペクトルを確認しました。そのトータルイオンクロマトグラムを図8に示します。DEP法による分析結果からも、シリコン系オイルの存在が裏付けられました。

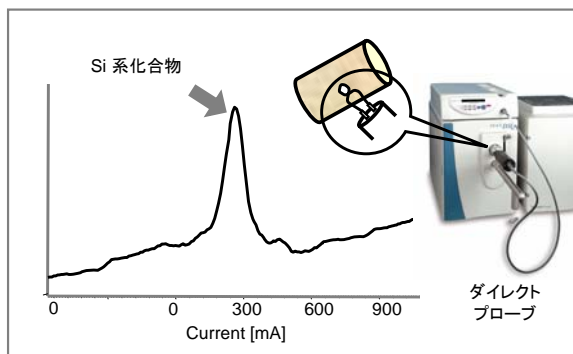


図8 直接試料導入法によるボトル栓外側表面のトータルイオンクロマトグラム(TIC)

まとめ

熱分解GC/MS、FT-IRなど複数の分析装置を用い、ワインのプラスチック製ボトル栓を分析しました。ボトル栓は、内部がポリエチレンとタルク、外層がポリオレフィン共重合体とタルクの複合材料、ボトルと接する外層表面に、サブミクロン以下の厚みでシリコンによる処理が施されたものであることが分かりました。複数の分析機器を用いることで、より確実な知見を得ることができました。

参考文献

- 1) サーモフィッシャー Application Note TE06002「ワインの分析」(2)、2006年
- 2) サーモフィッシャー Signal-to-News M05002「アドバンスドATR補正」、2005年

TE06006

サーモフィッシャー
サイエンティフィック株式会社

サイエンティフィック
インスツルメンツ事業本部

横浜本社
045-453-9100(代表)

大阪支店
06-6863-1550(代表)

E-mail
info-jp@thermo.com

www.thermo.com
www.thermo.com
(グローバル)

©2007 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.