熱 媒 体 の 分 析 法

麓 大 三

財団法人 日本油脂検査協会
(東京都中野区本町 4-19-13)

Analysis of Heat Transfer Medium

Daizō FUMOTO

Japan Association of Fats & Oils Inspection Institute
(19-13, 4-Chome, Honcho, Nakano-ku, Tokyo)

1 は じ め に

昭和48年4月、食用油脂製造工場における熱媒体漏えい(洩)事故を契期として、熱媒体の取り扱いに関する法的な基準が設定された。すなわち、食品衛生法第19条の18第1項の規定に基づき、昭和49年12月4日、厚生省告示第339号による「食品又は添加物の製造又は加工の過程における有毒又は有害な熱媒体の混入防止のための措置の基準」である。

この措置基準によれば、製造及び加工の過程において熱媒体を使用する工場においては、日常点検として熱媒体加熱ボイラーの液面の確認、脱臭装置ホットウェル等における留出スカムの臭気の確認、製品ロットごとのサンプリング及びその分析の実施のほか、定期点検として年2回以上定期的に熱媒体加熱コイルについての変形摩滅又は損傷の有無についての点検及び圧力試験を実施し、その結果を記録保管することが義務づけられている。

熱媒体漏えい事故から措置基準の告示までには相当の期間があったが、この間製油業界においては自主的な管理体制がとられた。その主なるものを挙げると次の通りである。昭和48年4月事故発生直後に社団法人日本油脂協会においては、製油工場において使用する脂臭設備の一せいで点検を実施するとともに、技術委員会に脱臭設備小委員会及び分析法小委員会を設置した。脱臭設備小委員会においては、脱臭設備における油脂加熱装置の管理基準として運転基準、保守、点検基準、定期点検、更新基準及び設計、製作基準の検討ならびに有機熱媒体を使用しない新加熱方法の検討を目的とし、諸外国製油工場の実態調査も含めて精力的に活動し、同年10月末までにほぼ取りまとめが完了した。分析法小委員会においては、国内食用油脂製造工場において使用する熱媒体の分析法の設定を目的とし、委員各社による合同実験を主体として検討を行い、その検討結果については遂一国立衛生試験所に報告を行うとともに諒承を求め、その結果をアセト

ニトリル抽出法による方法に関し「食用油脂中の熱媒体の検出法(暫定法)」について」として取りまとめ同年6月に食用油脂製造工場に配布した。しかしながらアセトニトリルの毒性の心配、試料によっては妨害ピークが出現し分析不可能な場合があるなどの理由から、引き続き蒸留法を検討し、その暫定法を8月に配布し、熱媒体分析に関する公定法が制定されるまでの間における分析法として傘下工場に利用された。以上の両小委員会の検討の結果は最終的に「油脂加熱装置の取り扱いと管理」として取りまとめ49年4月食用油脂製造工場ならびに関係方面に配布された。

当財団法人日本油脂検査協会においては植物油脂の登録格付機関として「農林物資の規格化及び品質表示の適正化に関する法律」(JAS法)に基づき植物油脂の品質検査を義務とするところから、JAS製品の安全性の確保を目的としてJAS認定工場における日常点検、定期点検結果及び工場における熱媒体分析結果の報告の取りまとめ、ならびにJAS検査時試料に関する熱媒体の分析を昭和48年7月から(当時は日本油脂協会に所属)継続して実施してきた。その分析法については前記日本油脂協会技術委員会による暫定法により行い、49年12月公定法が厚生省告示により定められた後は同法により実施している現状である。本文においては公定法に基づく当会の分析結果から、その検出限界等に関して述べ参考に供したい。

2 食用油脂製造工場における 使用熱媒体の種類

食用油脂製造工場における脱臭設備の油脂加熱装置は逐次高压蒸気、過熱蒸気、熱風、電熱及び直火による加熱方式に切り替えられつつあり、本年3月末までに総脱臭装置の約30%のものが転換を完了し、食品製造工場として、より安全性の高い製品の供給を目標とする姿勢が同われる。

て全量を正確に 100 ml とする。この液 1 ml を正確に量り採り、*n*-ヘプタンを加えて正確に 100 ml とする。この液 1 ml は、ジフェニルメタン 10 μ g を含む。

○ジフェニル・ジフェニルエーテル系熱媒体標準液

ジフェニル・ジフェニルエーテル系熱媒体 100 mg 及びジフェニルメタン 100 mg を正確にはかり採り、過量の *n*-ヘプタンを加えて溶かし、更に *n*-ヘプタンを加えて全量を正確に 100 ml とする。この液 1 ml は、ジフェニル・ジフェニルエーテル系熱媒体を 1 mg 含む。

3.3 試験溶液の調製及び操作法

試験溶液の調製及び操作法についてはそれぞれ各種熱媒体について定められているが、ジフェニル・ジフェニルエーテル系熱媒体について例示すると次の通りである。

3.3.1 試験溶液の調製

試料 10 g を 300 ml なす型フラスコにはかり採り、これに蒸留水約 100 ml 及び沸石を加える。精油定量器（改良型）の捕集管に適量の蒸留水を加え、その上にジフェニルメタン標準液 1 ml を積層させたのち、精油定量器（改良型）に上記フラスコ及び冷却管を持続する。次いでフラスコを加熱し、液が激しく沸騰する状態で 90 min 還流したのち、加熱をやめ、室温まで冷却し、コックを開き、注意して水層を除く。*n*-ヘプタン層を小試験管に採り、適量の硫酸ナトリウム（無水）を加えて振り混ぜ、その上澄み液を試験溶液とする。

3.3.2 操作法

a. 操作条件

水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ装置の水素炎イオン化検出器の感度をできるだけ高くし、記録紙上の基線が安定であることを確かめたのち、次の条件で測定を行う。

ア、カラム担体

ケイソウ土（標準網ふるい 177~250 μ ）

イ、カラム充てん剤

カラム担体に対してガスクロマトグラフ用シリコン（SE-30）を 2~5% の割合で含ませる。

ウ、カラム管

内径 2~4 mm、長さ 1,000~2,000 mm のステンレス管又はガラス管

エ、カラム温度

90~130°C の一定温度

オ、キャリアーガス

高純度窒素ガス又は高純度ヘリウムガスを用いる。ジフェニルメタンが約 11 min 後に現れるようにカラム温度及びキャリアガスの流速を調整する。

b. 予備測定

ジフェニル・ジフェニルエーテル系熱媒体標準液をカラムに注入し、ジフェニルメタンの示すピークに対する熱媒体の示す各ピークの相対保持時間を求める。

c. 測定

予備測定と同一の条件で試験溶液をカラムに注入し、ジフェニルメタンの示すピークに対する予備測定における熱媒体の示すピークに相当する各ピークの相対保持時間を求めて同定する。

4 公定法に基づく検出限界の検討

公定法においては特に検出限界を定めず、その存在の有無を同定することになっているが、日常分析業務、とくに証明を要する分析の場合は検出限界が必要となるので、当会においては、大豆油、なたね油、こめ油、とうもろこし油、サフラワー油、綿実油等各種食用油について精製度別に検出限界を検討の結果 表-2 の数値を採用することとしている。

次に各種熱媒体について 表-2 の検出限界を求めるために実施した当会の測定条件及び測定結果を示す。

なお、熱媒体の測定に当たり、油脂の種類あるいは精製度により時として種々の妨害ピークが発生し、熱媒体

表-2

熱媒体の種類	商 品 名	検出限界
ジフェニル・ジフェニルエーテル系	ダウサム A, サーム S 300	0.2 ppm
メチルナフタリン系	Neo SK oil # 260, Neo SK oil # 240, サーム S 200	0.5 ppm
イソプロピルナフタリン系	KSK oil # 260	0.5 ppm
アルキルジフェニル系	サーム S 600	0.5 ppm
トリアルルジメタン系	マーロサーム S	0.5 ppm
水素化トリフェニル系	サントサーム 66, サーム S 900	0.5 ppm

の保持時間と重なり判定が困難となる場合があるが、この場合は極性の異なる他の適当な分離管を用いて判定を行っている。また精油定量器において加熱還流中、突沸させたり、油層部が直接熱源にふれて過熱されると妨害ピークが発生するおそれがあるので、この点充分留意して行っている。

当会においては、前記のように昭和48年7月より熱媒体の分析を行っているが、その件数は本年3月末までにおおよそ1,500件に達した。これらの分析結果については、いずれもそれぞれの検出限界において検出されなかったことをご報告する。

(昭和51年4月30日受理)

文 献

- 1) 昭和49年12月4日、厚生省告示第 339 号
- 2) 日本油脂協会“油脂加熱装置の取扱いと管理”(1974)