低温灰化装置による食用油の前処理

(昭和 51 年 6 月 15 日受理)

田村 征男^{*1} 石原 利克^{*1} 森山 繁隆^{*2}

Studies on Conditions of Pretreatment with a Plasma Systems for Determination of Heavy Metals in Edible Oil

Yukio TAMURA^{*1}, Toshikatsu ISHIHARA^{*1} and Shigetaka MORIYAMA^{*2}

(^{*1}Nagoya City Health Research Institute: 1-11, Hagiya-ma-cho, Mizuho-ku, Nagoya;

^{*2}Nagoya Municipal Dietitian School: 1-11, Hagiya-ma-cho, Mizuho-ku, Nagoya)

For the determination of heavy metals in edible oil with atomic absorption method, an effective technique with a low temperature asher using the oxygen plasma have not been established.

When some oils were tried to be ashed, they were easily polymerized to become resin form, and ashing time need for a month.

In order to reduce the ashing time, some additives which serve as intermediate to enlarge oil surface and as catalyst for oxidation were examined.

In the case of addition of agar or cornstarch to oil, oil became spongy form and ashing was completed within about 48 hr.

But agar was not suitable for the analytical purpose with the atomic absorption method on account of the presence of heavy metals contaminant.

Therefore cornstarch was most suitable ashing agent, when food oil was ashed with a plasma system.

(Received June 15, 1976)

1. 緒 言

最近食用油脂を多量に含有する食品および洗剤中の有害性金属を分析する機会が多く、その金属の種類は、ヒ素、鉛、銅、カドミウム、スズ、クロムなどである。

金属の分析に際し、試験溶液の調製は、従来から硫酸などによる湿式分解法^{1)~5)}がとられているが、この分解法は、油脂の分解には長時間を要し、かつ酸の消費が多いため、ブランク値は大きくなり過量の鉱酸による妨害は避けられない。またルツボを用いた乾式灰化^{6)~8)}では、当然ヒ素、スズの分析は不能である。これらの理由から金属の損失の少ない低温灰化法を採用し、灰化促進のための添加剤の効果について検討した結果、試料の油脂にコーンスターチを添加することにより所期の目的を達することができたので報告する。

2. 試薬および装置

2.1. 試 薬

硝酸、塩酸 (片山化学 (株) 製精密分析用)、ゴマサラダ油 (竹本油脂 (株) 製)、コーンスターチ (日本食品化工 (株) 製)、バレイショデンプン、コムギデンプン、グルコース、ショ糖、デキストリン、可溶性デンプン (以上片山化学 (株) 製 EP)、寒天 (Difco Bacto Agar)、CMC N-300 (片山化学 (株) 製 EP)、ポリアミド (Welm クロマト用)、微結晶セルロース (アビセル、アビセル S F)、ゼラチン (片山化学 (株) 製 EP)、クロモソルブ G (AW-DMCS 60~80 mesh)、グラスビーズ (Corning GLC 110)、アルミナ (Welm neutral)、シリカゲル (和光純薬 (株) 製 Q23)。

2.2. 回収実験用標準溶液

鉛標準溶液: 硝酸鉛 159.8 mg を希硝酸 10 ml に溶かし、水を加えて 1000 ml とする。この液 1 ml は、Pb 100 μ g を含む。

ヒ素標準溶液: 食品添加物公定書による標準原液を調

^{*1} 名古屋市衛生研究所: 名古屋市瑞穂区萩山町 1-11

^{*2} 名古屋市栄養専門学院: 名古屋市瑞穂区萩山町 1-11

製し、この液 10 ml をとり、水を加えて 100 ml とする。この液 1 ml は As $10\mu\text{g}$ を含む。

スズ標準溶液：金属スズ 100.0 mg に塩酸 20 ml を加え、時計皿で覆い水浴上で加熱して溶かし 1N 塩酸で 1000 ml とする。この液 1 ml は Sn $100\mu\text{g}$ を含む。

ジブチルスズ標準溶液：ジブチルスズクロライド 100.0 mg をエチルアルコールに溶かして 1000 ml とする。この液 1 ml は、Sn $39.1\mu\text{g}$ を含む。

ジオクチルスズ標準溶液：ジオクチルスズクロライド 102.7 mg をエチルアルコールに溶かして 1000 ml とする。この液 1 ml は、Sn $29.3\mu\text{g}$ を含む。

2.3. 装置

低温灰化装置：IPC 社製 1005B448型

原子吸光分光光度計：(株)日立製作所製 207 型

ポーラログラフ：(株)柳本製作所製 P-8 型

3. 実験方法および結果

3.1. 灰化条件の検討

低温灰化装置は、高周波出力を 1 チャンパー当たり 150W まで上げることができる。しかし、この条件に設定すると試料の灰化は短時間で完了できるが、高温にするなどのより高いエネルギーを与える結果、ヒ素の揮散などによる損失は免れない。そこで装置の運転条件検討のため、ヒ素 $10\mu\text{g}$ 、スズ $50\mu\text{g}$ 、鉛 $50\mu\text{g}$ に相当する各標準液を、それぞれ専用試料皿 (径 6 cm) にとり、水浴上で蒸発乾固した後チャンパーに入れ、高周波出力を 12.5, 25, 37.5, 50W に設定して各々 48 時間処理した後試料皿を取り出し、希硝酸 2 ml を加えて内容物を溶解し、水浴上で蒸発乾固した後、1N 塩酸で 10 ml とし試験溶液とした。ヒ素はグートツアイト法、スズはポーラログラフ法、鉛は原子吸光法で測定し、その結果を Table 1 に示す。

出力を 50W にした場合でも鉛は良好な回収率を示したが、ヒ素とスズは 37.5W でも非常に低い値を示したので、ヒ素やスズを含む油の灰化には、高周波出力をすべて 25W 以下で操作することに決定した。

3.2. 油の灰化

油脂試料 5 g を専用試料皿に秤取し、水分を含有している場合は、凍結乾燥によってこれを除いた後、チャンパーに入れ出力 25W で灰化させると、すぐ灰化反応が始まるが 2~3 時間で反応しなくなる。このとき試料皿

Table 1. Recovery of Pb, Sn, As on Plasma Ashing

Metal	Recovery (%)			
	12.5W	25.0W	37.5W	50.0W
Pb	100.0 $\pm$ 0.2	100.0 $\pm$ 0.2	100.0 $\pm$ 0.4	98.6 $\pm$ 0.4
Sn	92.0 $\pm$ 1.5	90.0 $\pm$ 1.3	72.8 $\pm$ 1.8	50.8 $\pm$ 0.9
As	95.0 $\pm$ 2.7	95.0 $\pm$ 2.2	54.0 $\pm$ 4.9	31.0 $\pm$ 2.4

Table 2. Ashing Time of Sesame Oil Contained of Various Additives

Additives (5 g)	Oil (5g)	Time (hours)
Corn starch	Sesame oil	48
Potato starch	"	64
Wheat starch	"	64
Soluble starch	"	96<
Dextrin	"	64
Glucose	"	impossible
Sucrose	"	impossible
Agar	"	36
Casein	"	96<
CMC	"	96<
Polyamide	"	36
Cellulose powder	"	60
Gelatin	"	96<
Chromosorb G	"	96<
Glass beads	"	96<
Alumina	"	96<
Silicagel	"	96<

を取り出してみると無臭になっており、油の表面は酸化重合して樹脂化が始まっている。これを添付した小ガラス棒でかきまぜて新しい表面を出し、再び灰化を続ける。このように毎日新しい表面を出す操作を繰り返しながら反応させても完全に灰化するには、1 か月間を要した。

3.3. 添加剤の検討

試料皿に油のみを入れた場合には、その灰化に長時間を要するにもかかわらず、他の食品、特に脂肪の多い魚のすり身 (脂肪約 20%) 10 g を秤取し凍結乾燥した後、出力 25W で灰化した場合に、48 時間で完了している。また不純物が共存する場合に、飽和脂肪酸の酸化が促進されるという Brodnitz⁹⁾ らの報告があることから、油の灰化時間の短縮は表面積の増大と、酸化促進への触媒効果をもたらす添加剤が必要である。そこで灰化を促進する添加剤としてガラスビーズはじめ無機質 4 種類、コーンスターチはじめ有機質 14 種類について検討した。油 5 g を秤取した試料皿に、これら添加剤 5 g を加え、添付した小ガラス棒でよくかきまぜた後、灰化を行った結果を Table 2 に示す。

ガラスビーズ添加の場合は、油のみを灰化した場合と同様に反応は一時的に止まり、その後は酸化重合して樹脂化が始まる結果、粘度が高まった油がガラスビーズの表面を覆い、その粘性のために個々のガラスビーズが付着し合って固まり、灰化は 96 時間以上を要した。またシリカゲル、クロモソルブ G、アルミナも同様な結果であり、どの場合も固結して 96 時間以上を要した。

有機質添加剤としてコーンスターチを油 5 g に添加

Table 3. Heavy Metal Content of Additives

Additives	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	As (ppm)	
Corn starch	ND*	ND	0.07	0.24	0.07	ND	
Potato starch	ND	ND	0.26	0.40	0.40	ND	
Soluble starch	0.33	ND	1.03	1.20	1.56	ND	
Dextrin	0.25	ND	3.13	1.95	0.45	ND	
Agar	0.90	0.16	0.42	5.80	0.19	ND	Ca 2100 ppm Mg 1160 ppm
Polyamide	0.38	ND	0.22	18.3	0.06	ND	Ca 564 ppm
Cellulose powder (thin layer)	0.23	ND	0.10	0.46	0.05	ND	
Cellulose powder (column)	ND	ND	0.06	0.21	ND	ND	
Gelatin	0.52	ND	0.31	0.88	97.0	ND	
Chromosorb G	0.31	ND	0.10	0.60	0.23	ND	

* Not detected

し、小ガラス棒でよく混ぜて白いのり状とした後、チャンバーに入れ減圧にすると、混合時に混入した空気の放出のために、油全体が盛り上がるので、あふれ出たり飛び散らせないように一時圧をあげるなど慎重に減圧とした後、初め出力を 10W、酸素流量毎分 10 ml で約 1 時間続けた後、出力 25W、酸素流量毎分 25 ml まで上げる。約 8 時間後取り出してみると表面は樹脂化して薄い被膜となり、内部はスポンジ状に底の未反応部分は、わずかにのり状を呈している。これを小ガラス棒を用いてできるだけ細かく砕いた後、さらに続けるとスポンジ状のまま表面から灰化が始まり、常に新しい表面を出しながら後退して少量になり、約 48 時間後に試料皿の中は、淡青色のはこり様の灰を残して完了した。

同じデンプンではあるが、バレイショ、コムギ、デキストリンを用いた場合には、油と分離しやすく、表面の油層のみ反応してスポンジ状になるまでに長時間を要し、灰化完了に 64 時間を要した。また可溶性デンプンを用いた場合には、スポンジ状となってから、そのまま黒褐色に炭化するのみで灰化は困難であり 96 時間以上を要した。また比較的低分子量のグルコース、ショ糖などにあつては、全体がキャラメル状態となりながら盛り上がり、灰化は不能であった。一方寒天では、油を吸収して増量し始めから良好なスポンジ状となり、クロマト用のポリアミドも寒天ほど増量しないが同様に良好なスポンジ状となり、ともに表面の灰化反応は急速であり 36 時間で完了した。またセルロース（アビセル）では、初めからスポンジ状となったが灰化速度は遅く 60 時間を要した。CMC、培地用ゼラチンでは、ともにスポンジ状になりにくく、しかも灰化が困難であり長時間を要した。

3.4. 添加剤中の金属含量の検討

一般に食用油中の金属含量は微量であり、これに比較して灰化時の添加剤より混入する金属量は無視できないので、各添加剤 5g を同条件で灰化し、同じ操作を行っ

て試験溶液として金属量を測定した結果を Table 3 に示す。灰化時、良好な結果を示した寒天では、カルシウム、マグネシウムおよび重金属類の含量が多く、添加剤として不適当である。またポリアミドもカルシウム、亜鉛、鉛などの含量が多いがヒ素の定量に限定すれば、使用可能と思われる。

これらに比して、コーンスターチは、鉛、カドミウム、ヒ素を含まず、検討した添加剤のうちでは最も合目的なものであった。

3.5. 添加回収実験

チャンバー当り出力 25W、酸素流量毎分 25 ml の灰化条件で、油 5g にヒ素 10 μ g をはじめ他の金属一定量ずつを添加し、コーンスターチ 5g を混入して処理した後測定した。回収率は、Table 4 に示すように鉛 100.1%、ヒ素 96.3%、スズ 89.8% であり、特に有機スズ（ジブチルスズクロライド、ジオクチルスズクロライド）で添加した場合でも、それぞれ 86.8%、95.1% と良い結果であった。

4. 各種油中の金属含量

食用油 9 種類の分析例を Table 5 に示す。綿実油および米ぬか油には、金属は検出されなかった。またゴマ油では、その精製条件の違いから、銅、マンガン、亜鉛

Table 4. Recovery of Pb, As, Sn Added to Oil by Plasma Ashing

Metal	Added (μ g)	Found (μ g)	Recovery (%)
Pb	50.0	50.1	100.1 $\pm$ 0.2
As	10.0	9.63	96.3 $\pm$ 2.2
Sn	50.0	44.9	89.8 $\pm$ 1.3
Dibutyl Sn	78.2*	67.9	86.8 $\pm$ 2.2
Diocetyl Sn	58.6*	55.7	95.1 $\pm$ 0.9

* inorganic Sn

Table 5. Heavy Metal Content in Oils

Sample	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Fe (ppm)
Cottonseed oil	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Lice bran oil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Soybean oil	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	ND	ND
Rapeseed oil	ND	ND	ND	0.02	ND	0.06	ND	0.88
Sesame oil A	ND	ND	0.03	0.05	ND	0.05	ND	ND
B	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Coconut oil	0.42	ND	ND	0.02	ND	0.05	ND	ND
Cacao butter	1.12	ND	0.04	0.04	ND	0.57	ND	0.58
Lard	ND	ND	0.02	0.02	ND	0.10	ND	ND
Butter	ND	ND	0.03	0.02	ND	0.40	ND	0.24

* Not detected

が検出されたものもあった。なおコナツ油およびカオ脂からは、鉛が少量検出された。

5. 要 約

食用油中の金属の定量分析において、その前処理方法として、低温灰化装置による方法を検討した。すなわち、試料油脂の灰化を促進するための各種の添加剤の優劣を比較検討した結果、添加剤としては、次の条件を満たす必要がある。

1) 油の表面積を増大させ、しかも油とともに灰化し得るものであること。

2) 金属含量ができるだけ少ないこと

以上の条件を満足するものとして、コーンスターチを添加して前処理することにより、負誤差の大きかったヒ素および有機スズ中のスズが測定可能となり、他の金属についても比較的短時間で、測定することが可能となった。

文 献

- 1) Hoover, W.L., Reagor, J.C.: J. Assoc. offic. Anal. Chem., **52**, 708 (1969).
- 2) Robert, A.I., William, W.W.: *ibid.*, **58**, 436 (1975).
- 3) 鈴木正己: “原子吸光分析の実際”, p. 130 (1973) 化学の領域・増刊 100 号.
- 4) 武内次夫, 鈴木正己: “原子吸光分光分析”, p. 163 (1969).
- 5) 日本薬学会編: “衛生試験法注解”, p. 269 (1973) 金原出版.
- 6) Dalton, E. F., Malanosky, A. J.: J. Assoc. Offic. Anal. Chem., **52**, 1035 (1969).
- 7) Christian, G.D.: Anal. Chem., **41**, 24A (1969).
- 8) Gorsuch, T.T.: Analyst, **84**, 135 (1959).
- 9) Brodnitz, M. H., Nawar, W. W., Fagerson, I. S.: Lipids, **3**, 59 (1968).