



### multi EA 5000 によるパーム油中の全塩素測定

#### はじめに

パーム油とパーム核油の生産は、過去 50 年間で劇的に成長しました。その成長率は 30% 以上で、それは世界的な油脂生産へ最も貢献しました。伝統的に、食品および化粧品産業が主要な消費者であり、世界のパーム油生産の 70% を占めており、バイオ燃料生産に使用されています。パーム油は、マーガリン、オイル、スプレッド、チョコレート、洗浄剤、化粧品、キャンドルなどの製品に使用されています。味の特性と保存期間を改善するには、パーム油を精製する必要があります。しかし、精製されたパーム油は消費者に健康上のリスクをもたらす可能性があります。

過去数年間に行われたさまざまな研究により、精製パーム油中の 3-モノクロロプロパン-1,2-ジオール(3-MCPD)脂肪酸エステルが存在が証明されています。3-MCPD は、精製プロセス中にしばしば起きる、有機および無機の結合塩素の存在下で油脂が高温にさらされることで形成されます。3-MCPD は、がんのリスクを高めると疑われています。動物実験は、3-MCPD のより高い摂取が腎臓と肝臓の損傷と良性腫瘍を引き起こすことを示しました。そのため、世界保健機関は、3-MCPD の許容できる 1 日摂取量のしきい値レベルを、体重 1Kg あたり 2  $\mu\text{g}$  に設定しています。

食品成分として使用されるパーム油は、厳しい品質管理と食品安全管理の対象です。酸化防止剤、水分含有量、または微量金属 (Pb, As, Cd, Hg) の測定に加えて、総塩素の測定も重要な役割を果たします。この目的に最適なのは、酸化燃焼と微量電量検出を組み合わせた有機元素分析です。

#### キーワード

さまざまな種類のパーム油の全塩素の完全に自動化された迅速で正確な測定

#### 概要

有機元素分析 - multi EA 5000 を使用したフレイムセンサーテクノロジーによるマトリックスおよび時間最適化燃焼

## 試料と測定条件

### サンプル前処理

2つの異なるパーム油サンプルを分析しました。高品質のコールドプレス調理油として使用できる粘性のある赤オレンジ色の液体の赤いパーム油と、白象牙色のペースト状の化粧品製造用の100%天然パーム油の2種類です。原料の品質、生産方法、処理のレベルに応じて、パーム油サンプルの均一性は異なり、結果の再現性に影響します。

そのため、均質なサンプルを調製するために2つの処理法を適用しました。1つは、サンプルをo-キシレンで1:3(w/w)に希釈しました。もう一方は、サンプリングの直前に水浴で静かに振とうしながら注意深く溶かしました。この時、密閉バイアルを使用してCl含有成分の蒸発損失を防ぎました。

## 装置

### 装置設定

フレームセンサーを搭載した水平モードのmulti EA 5000 Clを使用しました。

サンプル導入には、MMS 5000 マルチマトリックスサンプラーと組み合わせた自動ポートドライブを使用しました。固体モードでは、希釈していないサンプルをサンプルポートによって直接導入しました。液体モードでは、100 µLの希釈サンプルまたは液体標準をマイクロシリンジで注入しました。

サンプルの分解は、石英反応管での効率的な無触媒高温燃焼によって行いました。このプロセスは、フレームセンサーにより、すべてのマトリックスに対して完全に自動最適化されました。最短時間でマトリックスの影響を受けない最適な結果が得られました。プロセスは2つの段階に分かれています。第1段階では、不活性アルゴン雰囲気内で軽質成分の蒸発と重質成分の熱分解が行われます。結果として生じるガス状生成物は、純粋な酸素雰囲気中で分解します。第2段階では、システムは完全に酸素に切り替わり、残りの成分を定量的に燃焼します。

装置のオートプロテクションシステムは、最高の操作安全性（粒子およびエアロゾルトラップ）と、形成されたHClの「高感度」セルへの完全な移動（凝縮損失なし）を保証します。その後、塩素量の測定は、微量電量滴定によって行われます。multi EA 5000の検出限界は、50 µg/L Clです。使用するセルタイプに応じて、最大10 wt-%のCl含有量を直接分析できます。

### メソッドパラメーター

水平操作モードの標準メソッド設定を使用しました。燃焼プロセスのパラメーターを表1に、TCl検出パラメーターを表2に示します。

表 1: 燃焼パラメーター

パラメーター	設定値
ファーン	1050°C
2段階目燃焼	60 s
アルゴン (1段階目)	100 mL/min
酸素 メイン	300 mL/min
酸素 (2段階目)	100 mL/min
ページ*	100 s
サンプル吸引**	1 µL/s
サンプル注入**	3 µL/s

表 2: 検出パラメーター

パラメーター	設定値
最大積算時間	1200 s
スレッシュホールド値	300
最大ドリフト	100
スレッシュホールド	25
セル温度	23 °C
滴定遅延	30 s

\* 固体測定のみ, \*\* 液体測定のみ

**検量線**

イソオクタンで希釈した 2,4,6-トリクロロフェノールを使用して液体検量線標準を調製し、0.1 ~ 5 mg/L TCl の濃度範囲で検量線を作成しました。検量線を図 1 に示します。検量線は、参照標準で確認しました。

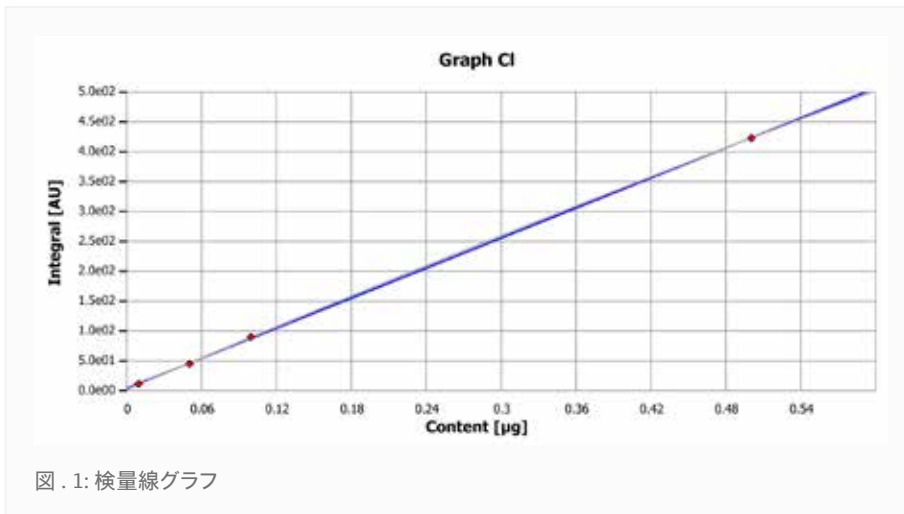


図 . 1: 検量線グラフ

**結果と考察**

パーム油サンプルは、直接固体モードと液体モードで測定しました。液体モードでは、サンプルを o-キシレンで希釈しました。CI 標準液の結果とサンプル測定結果を、表 3 直接測定の結果 および表 4 希釈測定の結果にまとめました。測定結果は、3 回の繰り返し測定の平均値です。代表的な測定ピークを図 2 (無希釈) および 3 (希釈) に示します。どちらの前処理でも、5%未満の偏差で同等の結果が得られました。そのため、パーム油サンプルの分析に対して、どちらの測定法も一般的に適用できることを実証しました。

表 3: 直接測定の結果

サンプル	TCl	RSD	サンプル量
赤パーム油	1.27 mg/kg	± 5.95 %	~ 55 mg
白パーム油	3.03 mg/kg	± 25.7 %	~ 25 mg
TCl 標準 1.45 mg/kg	1.49 mg/kg	± 0.29%	-

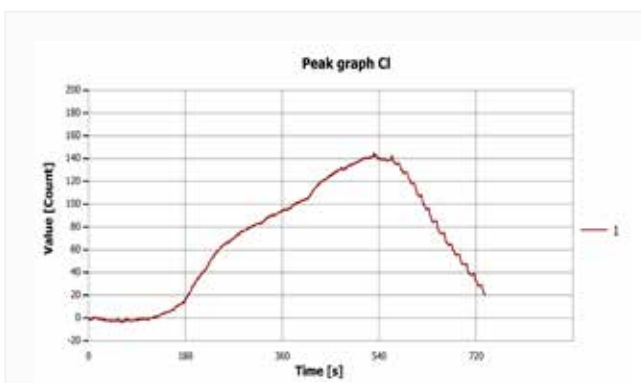


図. 2a: 赤パーム油のピーク

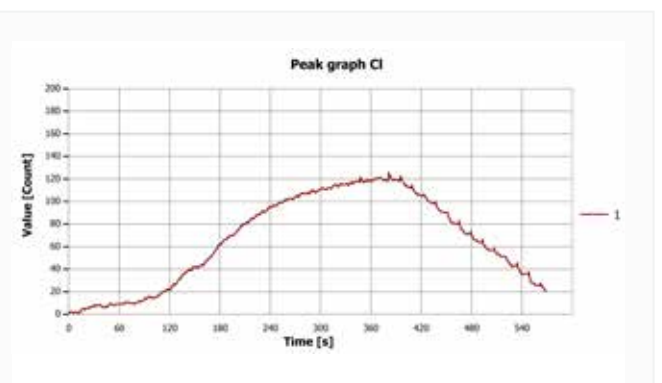
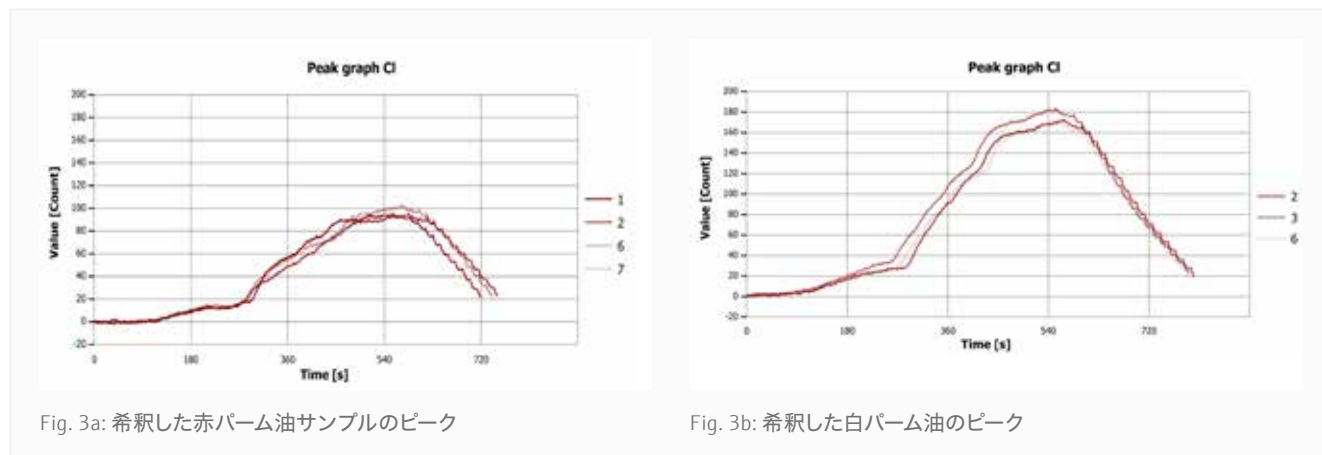


図. 2b: 白パーム油のピーク

表 4: 希釈測定の結果

サンプル	TCl	RSD	希釈 [ サンプル g/ 溶媒 g]
赤パーム油	1.30 mg/kg	± 1.99 %	3.5559 / 7.3622
白パーム油	3.16 mg/kg	± 2.91 %	3.4382 / 8.1002
TCl 標準 0.72 mg/kg	0.71 mg/kg	± 0.54 %	-



しかしながら希釈したサンプルの方が、単一サンプルでの繰り返しの偏差が小さくなりました。希釈によりサンプルの取り扱いが簡単になり測定の速度が速くなるため、希釈測定の方がサンプル処理能力を考慮すると優れた方法と言えます。

## 結論

この実験は、ABD およびフレームセンサーを使用した multi EA 5000 が、パーム油および関連するマトリックス中の微量 Cl の分析に、迅速で安全かつ信頼性の高いソリューションを提供することを実証しました。フレームセンサーによる時間およびマトリックスに対して最適化した分解プロセスにより、サンプル成分の定量的燃焼を保証します。すすまたは他の望ましくない熱分解生成物の形成は、観察されませんでした。効率的なオートプロテクションシステムにより、微量の塩素量でも優れた再現性が実現しました。マルチマトリックスサンプラー MMS 5000 を使用すると、高いサンプルスループットを簡単に達成できます。液体サンプルの直接シリンジ注入または石英ボートへの注入だけでなく、固体サンプルも自動的に導入できます。

モジュール設計の multi EA 5000 は、LPG やガスなどのさまざまなマトリックス中の窒素、硫黄、または炭素などユーザーの拡張要求に柔軟に対応できます。

## References

- [1] EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain); SCIENTIFIC OPINION ON THE RISKS FOR HUMAN HEALTH RELATED TO THE PRESENCE OF 3- AND 2-MONOCHLOROPROPANE-DIOL (MCPD), AND THEIR FATTY ACID ESTERS, AND GLYCIDYL FATTY ACID ESTERS IN FOOD. EFSA Journal. 2016, 14/5, 4426, 159