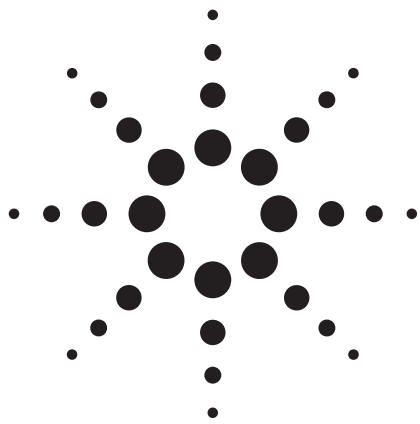




オクタポールリアクションシステム搭載 7500cx ICP-MS による 食用油中微量金属の直接測定

アプリケーション

食品

著者

Glenn Woods
ICP-MS Specialist
Agilent Technologies UK Ltd.
Lakeside Business Park
Cheadle Royal Cheshire SK8 3GR
United Kingdom

概要

食用油に含まれる微量および超微量金属を測定する簡単な手法を紹介します。菜種油を用いた添加回収試験により、種油、オリーブ油、堅果油を測定し、94% (Ag)～107% (Sn) の回収率が得られました。各サンプルは、ケロシンで 3 倍に希釈する簡単な前処理ののち、オクタポールリアクションシステム (ORS) を搭載した Agilent 7500cx ICP-MS により直接分析しました。ORS を使えば、1 回の分析でプラズマ由来の干渉とマトリックス由来の干渉を除去することができ、Cr、Fe、Mg といった干渉を受ける元素の検出下限が大きく向上します。検出下限 (DL) とバックグラウンド相当濃度 (BEC) は、すべての元素で $\mu\text{g/kg}$ (ppb)～ ng/kg (ppt) の範囲でした。添加 ($\sim 12 \mu\text{g/kg}$) 菜種油を用いた 8.5 時間の安定性分析を実施したところ、汚染の影響を受けた Na (4% RSD) を除くすべての元素で、約 2% RSD の精度が確認されました。



Agilent Technologies

はじめに

食用油は、日々の食事に欠かせない要素です。高温での調理(揚げ物など)には、天然の形で使用されます。また、質感や香り、栄養を高めるための成分になることもあれば、香料として他の食材に添加されることもあります。加工食品としても幅広く使われ、たとえば、水素化した食用油は、乳成分未使用のスプレッドや食品添加物などになります。加工された食用油については、再生可能なバイオ燃料としての用途も拡大しています [1]。

一般に、食用油の全体的な品質は、調理上の利点により判断されますが、こうした食用油の無機成分は、食品安全性や製品の使用期限という点で、きわめて重要な役割を果たしています。無機成分が油に混入するメカニズムとしては、自然界での摂取や、工場での元素の予備濃縮、収穫時や加工時の汚染(収穫時の異物や圧搾時の磨耗金属など)のほか、なんらかの時点における添加や混入などがあります。そうした元素を監視することの重要性は、安全性や栄養という点では明らかですが、一部の微量元素には自動酸化を加速させる働きがあり、長期的に製品の香りや品質を変化させることも報告されています [2]。

従来、こうした微量元素の測定には、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)、原子吸光分析(FAAS/GFAAS)、イオンクロマトグラフィ(IC)などの手法が用いられています。これらの手法はいずれも、有機マトリックス由来の強い干渉を受けます。そのため、通常は、サンプルの分解や水抽出などにより、有機マトリックスを除去します。一般に、分解や抽出は操作手順が確立されていますが、時間がかかり、しばしば追加の機器を必要とします。また、誤差を生じる可能性もあります。(たとえば、不完全な抽出による分析対象物の喪失や、試薬/容器に起因する元素の揮発や汚染など)。さらに、これらの手法の多くは、重要な毒性元素を測定できるだけの感度や検出下限を備えていません。

本アプリケーションノートでは、簡単な希釈によるサンプルの前処理とICP質量分析(ICP-MS)による分析を紹介します。オクタポールリアクションシステム(ORS)をコリジョンモードとリアクションモードで使用すれば、プラズマおよびマトリックス由来の干渉が十分に除去されます。

実験方法

1,000 mg/kg までの有機金属油 (Spex Certiprep、米国ニュー

ジャージー州メタチェン、および Conostan、Conoco-Phillips、米国オクラホマ州パートルズビル) をケロシン (Purum、Fluka Sigma-Aldrich、米国セントルイス) で重量/重量希釈して、標準液と内部標準液を調製しました。分析に先立ち、すべてのサンプルと標準液に内部標準液 (Li、In、Bi) を添加して粘度差を補正し、マトリックスマッチングしていない標準液を使用できるようにしました。サンプルの前処理は、ケロシンで単純に 3 倍重量/重量希釈しました。3 種類の種油 (菜種、ヒマワリ、トウモロコシ)、4 種類のオリーブ油 (スペイン産、ギリシャ産、イタリア産、シチリア産)、3 種類の堅果油 (ヘーゼルナッツ、アーモンド、ラッカセイ) を分析しました。

本研究では、多原子イオン干渉を除去する ORS を搭載した Agilent 7500cx ICP-MS を使用しました。機器の動作には水素モード、ヘリウムモード、ノーガスセルモードを用いました。1 回のサンプルバイアルアクセスの間に、すべてのモードで連続的にデータを採取しました。機器条件を表 1 に示します。

He モードの ORS では、運動エネルギー弁別 (KED) と呼ばれるプロセスにより多原子イオン干渉が除去されます。イオン半径の大きい干渉元素は He 原子との衝突回数がより多くなり、セルを通過する間にエネルギーを失います。エネルギー差により、エネルギーの低い多原子イオンがマスフィルターに入るのが妨げられます。オプションである H₂ ガス使用リアクションモードを用いて、²⁸Si における ¹⁴N₂ および ¹²C¹⁶O、⁷⁸Se における ³⁸Ar⁴⁰Ar、⁴⁰Ca における ⁴⁰Ar、⁵²Cr における ⁴⁰Ar¹²C といった強度のプラズマおよびマトリックス由来の干渉を除去しました。リアクションにより、干渉イオンは中和されるか、他の形態に変換されます。干渉のない分析対象物については、セルの動作に He コリジョンモードとノーガスモード (ORS セルにガスを添加しない) のいずれかを使用できます。インターフェースやイオンレンズに炭素が析出するのを防ぐために、追加のマスフローコントローラにより酸素をプラズマに追加しました (Ar に混合した 50% O₂)。この際、有機溶媒導入キットと内径 1.5 mm のインジェクターチを組み合わせて使用しました。本アプリケーションではアルゴン中 50% O₂ を使用しましたが、アルゴン中 20% O₂ が適していることもある点に注意してください。アルゴン中 20% O₂ の場合、O₂ 流量をより正確にコントロールすることが可能です。微量 S や P の分析など、一部のアプリケーションでは、O₂ 流量のコントロールが重要になります。

表1. 7500cx ICP-MS 動作条件

RF パワー	1550W
プラズマガス	15 L/min
補助ガス	1 L/min
サンプリング深さ	8 mm
キャリアガス	0.9 L/min
酸素 (Ar 中50% O ₂)	0.12 L/min
ORS セルガス流量	
ヘリウム (He)	5.7 mL/min
水素 (H ₂)	6.5 mL/min

結果と考察

表 2 に、ケロシン標準ブランクから求めた検出下限 (DL) とバックグラウンド相当濃度 (BEC) を示します。BEC は、濃度として較正オフセット量を示します (ケロシンマトリックスに起因する汚染)。DL と BEC は、すべての分析元素で $\mu\text{g/kg}$ (ppb) または ng/kg (ppt) レベルでした。

表 2. 標準ブランク溶液での検出下限 (3s) とバックグラウンド相当濃度(単位は $\mu\text{g/kg}$ [ppb])

元素	質量	モード	DL	BEC
Be	9	No gas	0.0153	0.0234
B	10	No gas	0.344	4.63
Na	23	No gas	2.99	18.8
Mg	24	H ₂	1.37	8.9
Si	28	H ₂	5.17	53.3
P	31	He	10	52
K	39	H ₂	0.649	1.34
Ca	40	H ₂	0.568	2.95
Ti	47	He	0.125	0.0396
V	51	He	0.0198	0.0435
Cr	52	H ₂	0.0935	0.0772
Mn	55	He	0.0249	0.0527
Fe	56	He	0.0447	0.129
Co	59	He	0.0113	0.0245
Ni	60	He	0.025	0.0367
Cu	63	He	0.0525	0.681
Cu	65	He	0.0723	0.675
Zn	66	He	0.0393	0.0685
As	75	He	0.0896	0.192
Sr	88	ノーガス	0.0335	0.121
Mo	95	ノーガス	0.5	0.411
Ag	107	ノーガス	0.0374	0.0832
Cd	111	ノーガス	0.121	0.138
Sn	118	ノーガス	0.0173	0.0901
Sb	121	ノーガス	0.0261	0.0827
Ba	137	ノーガス	0.0472	0.145
W	182	ノーガス	0.0111	0.0231
Hg	201	ノーガス	0.0147	0.107
Pb	208	ノーガス	0.00724	0.0595

ガスモードでのセルの性能を検証するために、複数の被干渉元素をノーガスモードでも測定しました。図 1a および 1b (H₂ モードとノーガスモードで ⁵²Cr を測定し、それぞれ図 1a と 1b に示した) では、⁴⁰Ar¹²C の干渉効果が見られます。BEC は 80 ppb 以上から 0.08 ppb 未満に低下しています。図 2a および 2b (He モードとノーガスモードで ⁵⁵Mn を測定し、図 2a と 2b に示した) では、³⁸Ar¹⁷O (酸素添加に起因する干渉) と ⁴⁰Ar¹⁵N (空気侵入とマトリックス中残留窒素に起因) が除去されているのがわかり

ます。いずれも少量の多原子イオンではあるものの、質量 55 で存在しています。BEC は、セルガスなしで 1.2 ppb 以上だったのが、ガスモードでは 0.05 ppb にまで低下しています。

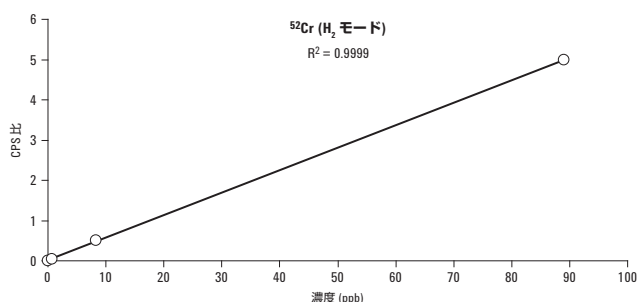


図 1a. Cr (H₂リアクションモード)。良好な直線性が得られ、オフセットがきわめて低い (BEC = 0.077 ppb) ことに注目してください。これは干渉 (ArC) が効果的に除去されていることを示しています。

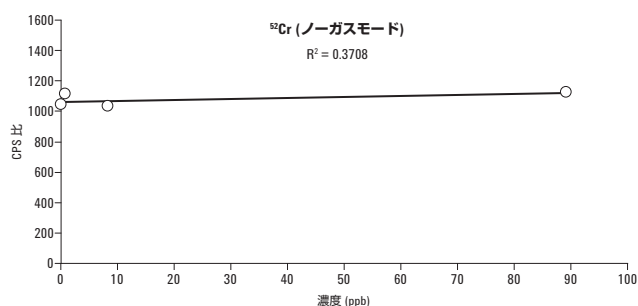


図 1b. Cr (ノーガスモード)。ArC 干渉が強いため、オフセットがきわめて高く (BEC 83 ppb 以上)、直線性が得られていない点に注目してください。

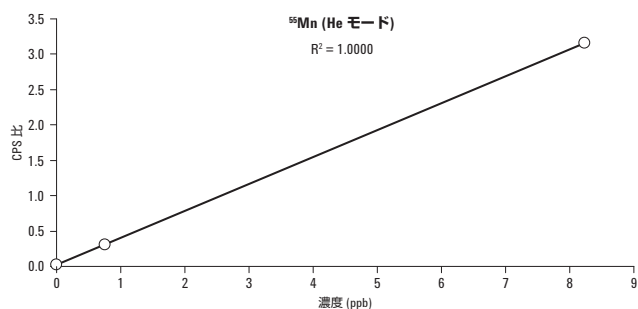


図 2a. Mn (He コリジョンモード)。BEC (0.053 ppb) の低さは、干渉 (ArO、ArN) が効果的に除去されていることを示しています。

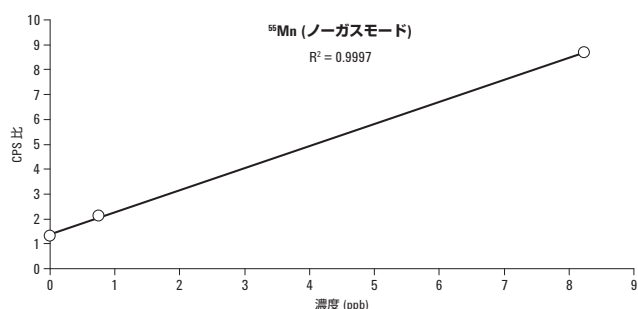


図 2b. Mn (ノーガスモード)。³⁸Ar¹⁷O および ⁴⁰Ar¹⁵N 干渉に起因すると考えられる重大なオフセットが若干ながら見られます (1.23 ppb BEC に相当)。

表 3 に、菜種サンプルの添加回収データとあわせて、サンプルの定量結果を示します。回収率はすべての元素で、93.7% (銀)～107.1% (スズ) の範囲内でした。標準溶液の粘度が正確にマッチしていないことを考慮すると、回収率はすべての元素でおおむね良好といえます。全体的に、堅果油の元素濃度は他の油よりも高くなりました。これは、製造過程でのなんらかの汚染というよりも、むしろ生物学的経路が異なることを示しているものと考えられます。

添加 (～12 µg/kg) 菜種油を用いて、8.5 時間の安定性を検証しました。図 3 に標準化した安定性プロットを示します。ほとんどの元素で、精度は 2% 前後でした (Na の RSD は 4% で、他よりも高くなりました。これはおそらく、分析中に雰囲気からなんらかの汚染が生じたものと考えられます)。この結果は、この種の有機マトリックスのルーチン分析に、このテクニックを適用できることを裏付けています。

表 3. 油サンプル中無機元素の定量結果 (希釈を補正) (単位はすべて µg/kg。添加回収率は菜種サンプルのものを示しています)

			種油			オリーブ油				堅果油			菜種の添加回収率		
			ヒマワリ	菜種	トウモロコシ	スペイン産	ギリシャ産	イタリア産	シチリア産	ラッカセイ	ヘーゼルナッツ	アーモンド	添加量	測定	添加回収率%
Be	9	ノーガス	0.0675	1.2	0.4549	0.4394	0.115	0.0591	0.0747	0.0994	0.0089	0.0734	16.3	17.84	102.1
B	10	ノーガス	15.36	1.123	N/D	N/D	N/D	N/D	2.829	N/D	41.53	32.53	12.4	14.33	106.5
Na	23	ノーガス	131.1	168.2	488.2	199.2	441.6	213.6	304.9	1620	723.9	938	添加量が少量		
Mg	24	H ₂	N/D	N/D	74.58	N/D	N/D	43.43	N/D	298.9	1740	8133	12.4	12.07	97.3
Si	28	H ₂	45.9	N/D	43.98	1.486	356.7	404.7	481.7	251.9	327.6	129.8	12.4	12.78	103.1
P	31	He	382.4	2910	545.4	164.8	251.2	231.3	115.4	9196	11410	60860	添加量が少量		
K	39	He	53.25	155.03	139.5	100.4	144.1	186.6	208.3	1031	2415	15540	添加量が少量		
Ca	43	He	16.49	10.423	52.54	27.88	29.14	25.31	28.57	62.46	628.7	1785	12.4	22.81	99.9
Ti	47	He	0.6974	0.4051	0.9066	0.3111	1.12	0.1628	1.681	0.9585	80.1	3.568	12.4	12.62	98.5
V	51	He	0.1162	0.0383	0.068	N/D	N/D	N/D	N/D	0.0034	1.072	0.1468	12.4	13.01	104.6
Cr	52	H ₂	1.671	1.295	1.515	1.043	2.918	2.043	3.048	1.206	5.029	2.681	12.4	13.69	100.0
Mn	55	He	0.7513	2.905	2.225	1.513	1.069	0.8085	0.3445	9.736	341.5	170.9	12.4	15.67	102.9
Fe	56	He	16.81	20.03	123.3	18.79	12.9	14.36	1.024	62.47	83.09	358.2	12.4	32.64	101.7
Co	59	He	0.462	0.8684	13.89	4.869	3.185	1.355	0.5555	1.275	0.0679	1.427	14.8	15.38	98.1
Ni	60	He	0.4023	2.841	2.823	0.398	0.3685	0.132	0.1193	0.9994	1.129	0.6101	12.4	16.01	106.2
Cu	63	He	5.602	22.03	5.351	1.562	10.3	6.393	4.11	2.137	2.538	5.084	12.4	34.26	98.6
Zn	66	He	1.229	2.164	4.415	2.867	3.934	4.035	0.5509	12.73	25.54	119.9	12.4	15.06	104.0
As	75	He	0.7322	0.4324	4.467	2.325	0.6854	0.1878	0.3433	5.952	0.6574	1.42	17.4	18.4	103.3
Se	78	H ₂	1.187	0.85852	3.0902	0.584	1.8861	N/D	3.2414	0.528	2.305	1.8362	12.4	13.54	102.27
Sr	88	ノーガス	0.4056	0.688	2.44	1.584	0.5329	0.6583	0.2142	1.417	10.54	119.9	15.4	16.57	103.1
Ag	107	ノーガス	0.2432	0.3273	0.2934	0.3644	0.0758	0.1772	0.0922	0.0482	N/D	0.6216	12.4	11.95	93.7
Cd	111	ノーガス	0.6787	2.054	0.6848	1.502	0.3816	0.2396	0.2795	N/D	N/D	N/D	12.4	14.58	101.0
Sn	118	ノーガス	N/D	N/D	0.9429	N/D	N/D	0.1151	N/D	N/D	77.1	0.2331	12.4	13.28	107.1
Ba	137	ノーガス	0.2509	0.4626	1.121	0.5088	0.0928	0.1067	N/D	3.019	29.43	76.7	12.4	13.54	105.5
W	182	ノーガス	N/D	N/D	4.366	2.314	0.3513	N/D	N/D	0.3609	N/D	0.2165	12.4	12.93	104.3
Hg	201	ノーガス	0.5693	0.4652	0.5729	0.3813	0.6913	0.5076	0.7274	0.3244	0.3807	0.3391	添加ミックスに存在せず		
Pb	208	ノーガス	0.11	0.6082	0.5475	0.425	0.1735	0.1308	0.3311	0.6437	0.4816	1.261	12.4	13.46	103.6

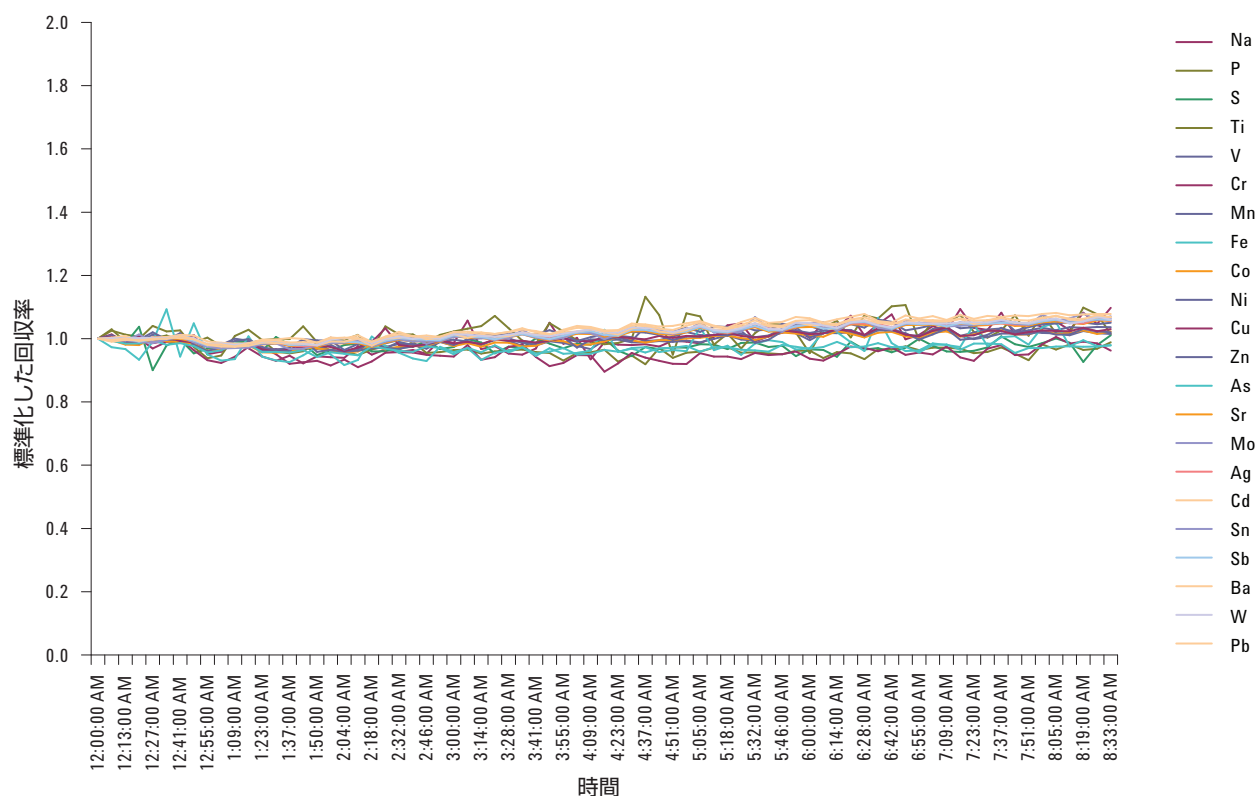


図 3. 添加 (～12 µg/kg) 菜種油の標準化した安定性プロット。8 時間 33 分にわたって繰り返し測定を実施しました。

結論

7500cx (ORS) ICP-MS による食用油中微量および超微量元素の測定は、感度と選択性に優れ、ルーチン分析に適しています。ORS を使えば、マトリックスおよびプラズマ起因の干渉を、バックグラウンド汚染を下回る濃度にまで低減することが可能で、ほぼすべての元素で ppt レベルの検出パフォーマンスが実現します。さらに、メソッド設定とサンプル前処理が簡単なので、ルーチン分析に適しています。サンプルの処理や機器の最適化に要する手間はごくわずかです。そのため、生産性が向上し、前処理に伴うエラーの可能性が低下します。

参考文献

1. Agilent Technologies publication, "Direct Elemental Analysis of Biodiesel by 7500cx ICP-MS with ORS," 5989-7649EN, April 17, 2008
2. Eunok Choe and David Min, "Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5, p. 169–186, 2006

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc., 2008
Published in Japan
December 9, 2008
5989-9888JAJP



Agilent Technologies