

平成 29 年度厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品衛生検査を実施する試験所における品質保証システムに関する研究

研究分担報告書

既存技能試験プログラムの改善及び新規技能試験プログラムの導入に関する研究（3）
スプレードライヤを用いた新規技能試験用試料の作製検討

研究分担者	渡辺 卓穂	（一財）食品薬品安全センター-秦野研究所 部長
研究協力者	鈴木 達也	（一財）食品薬品安全センター-秦野研究所 室長
	高坂 典子	（一財）食品薬品安全センター-秦野研究所 室長
	八木 真美	（一財）食品薬品安全センター-秦野研究所 研究員

研究要旨

技能試験プログラム用試料作製に、食品の乾燥に用いられているスプレードライヤを用いることを試みた。モデルとして米粉を用い、分解のないカドミウムおよび鉛の溶液に米粉を懸濁させて創生条件を検討した。市販の米粉1 kgを2.5 mg/Lカドミウムおよび鉛溶液4 Lに懸濁させた（米粉の理論作製濃度：10 $\mu\text{g/g}$ ）。また、低濃度として、理論作製濃度0.5 $\mu\text{g/g}$ の米粉も懸濁させ調製した。これをスプレードライヤに供した。米粉懸濁溶液は事前に攪拌し、均一な懸濁溶液とし、原液タンクに移し、攪拌しながらペリスタポンプでアトマイザに2 kg/hで送液した。アトマイザにはロータリー式を用い、ディスクはMC-50型を使用した。回転数（20,000 rpm～12,000 rpm）、入り口温度（180～220）、出口温度（100～110）で作製条件を検討し、得られた米粉は平均粒子径を測定した。また、得られた米粉は原子吸光光度計でカドミウムおよび鉛含量を測定し、その米粉中の金属の分布の物性を検討した。その結果、いずれの条件でも、理論値に近い回収率が得られ、収率が良かった、ディスクの回転数20,000 rpm、入り口温度180、出口温度100で今後の検討を行うこととした。米粉中のカドミウムと鉛の分布を可視化するために、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）を用い検討した。米粉の表面、内部にこれらの金属が均一に分布していることが確認され、技能試験プログラム用の試料として用いることが可能であることが示された。

A. 研究目的

これまで技能試験プログラム用試料は実試料に近い湿試料を開発し作成してい

た。湿試料の場合、長時間にわたる安定性を維持することは非常に困難であった。野菜ペースト中の残留農薬や豚肉ペ

ーラスト中の残留動物用医薬品などはその基材由来の成分や酵素などにより分解を受け易く、安定性を担保することが課題である。これら技能試験プログラム用試料は、安定性ばかりではなく、均質性も求められ、両者を満たされなければ試料として用いることができない。一方、湿試料に比べ乾試料は安定性が良いことは知られており、安定性を期待する資料として紛体の乾試料を用いて技能試験も行われている。そこで、紛体の技能試験プログラム用試料の開発を目的とした。

乾燥した紛体の作製には、試料の分解を考慮すると凍結乾燥法が有力であるが、多量の試料を作製するためには向かない。また、紛体と紛体を混合しても、粒子径が同じでなければ均質なものはできない。そこで、液体原料を熱風中に噴霧して液滴の比表面積を増加させ短時間で水分を蒸発させる乾燥法であるスプレードライヤ（噴霧乾燥法）をこの技能試験プログラム用試料作製に応用できないか検討した。スプレードライヤは20世紀初めに脱脂粉乳の乾燥に用いられ発達した技術であり、種々の食品に応用されている。今回、モデルとして米粉を用い、分解のないカドミウム、鉛の溶液に米粉を懸濁させて作製条件の検討を行った。

B. 方法

1. 試料基材および試薬

試料基材として市販の米粉(日本製粉)を用いた。標準品としてカドミウム標準溶液(1000 mg/L 溶液、化学分析用、関東化学)および鉛標準溶液(1000 mg/L、化学分析用、関東化学)を用い

た。また、試料調製には注射用蒸留水(日本薬局方、以下、水、光製薬)を使用した。米粉の分解には、硝酸1.38(有害金属測定用、以下、硝酸、関東化学)および硝酸1.42(Ultrapur-100、以下、高純度硝酸、関東化学)を用いた。

2. 使用機器および測定条件

米粉の秤量にはメトラート社製電子天秤(PR803)を、分解には電子レンジ(RE-T2、シャープ)およびホットプレート(NP-6型、柴田科学)を用いた。米粉中のカドミウムおよび鉛は島津製作所製原子吸光光度計(島津AA6800)を使用した。

原子吸光光度法測定条件を以下に示す。

(1) フレーム方式

使用ガス：可燃性ガス(アセチレン)

：支燃性ガス(空気)

ランプ：Cd；カドミウム中空陰極ランプ

Pb；鉛中空陰極ランプ

波長：Cd；228.8 nm

Pb；283.3 nm

点灯モード：BGC-D₂法

スリット幅：2.0 nm

(2) 電気加熱式

ランプ：鉛中空陰極ランプ

波長：283.3 nm

点灯モード：BGC-D₂法

スリット幅：2.0 nm

グラフィットチューブ：パイロ化グラフィットチューブ

3. 標準溶液の調製

検量線作成用として、カドミウム標準溶液は0.05~0.4 μg/mLの範囲で、鉛標準溶液はフレーム方式で0.5~4

μg/mL、電気加熱方式は5～40 ng/mLで調製した。

4. 試料溶液の調製

1) カドミウムおよび鉛 10 μg/g 添加試料およびカドミウム 0.5 μg/g 添加試料

試料を精密に量り取り、硝酸を用いた湿式分解法により分解を行った。分解後、0.1 mol/L 硝酸溶液を加えて残留物を溶解し、更に0.1 mol/L 硝酸溶液を加えて全量を一定容量とし試料溶液とした。なお、各元素の添加濃度により、適宜0.1 mol/L 硝酸溶液で希釈した。

2) 鉛 0.5 μg/g 添加試料

試料を PFA 製耐圧容器に精密に量り取り、硝酸を用いたマイクロ波湿式分解法により、出力 500 W (積算処理時間：5 分) あるいは 700 W (積算処理時間：20 分) の組み合わせにより分解を行った。分解後、0.01 mol/L 硝酸溶液を加えて残留物を溶解し、更に 0.01 mol/L 硝酸溶液を加えて全量を一定容量とし試料溶液とした。

5. 試料の作製

試料基材には市販の米粉(日本製粉)を用い、20 %懸濁溶液を作製した。すなわち、米粉 1 kg を 2.5 mg/L カドミウムおよび 2.5 mg/L 鉛溶液 4 L に懸濁させた(米粉の理論作製濃度：10 μg/g)。また、低濃度として、理論作製濃度 0.5 μg/g の米粉も懸濁させ調製した。これをスプレードライヤに供した。

5. スプレードライヤによる米粉試料作製条件の検討

作製に用いたスプレードライヤは大川原化工機株式会社製研究開発用スプレードライヤL-8iを用いた(図1)。米粉懸

濁溶液は事前に攪拌し、均一な懸濁溶液とし、原液タンクに移し、攪拌しながらペリスタポンプでアトマイザに2 kg/hで送液した。アトマイザにはロータリー式を用い、ディスクはMC-50型を使用した。回転数(20000 rpm～12000 rpm)、入り口温度(180～220)、出口温度(100～110)で作製条件を検討し(図2)。得られた米粉はマイクロトラックベル社製マイクロトラックMT3200を用い平均粒子径を測定した。また、得られた米粉は原子吸光光度計でカドミウムおよび鉛含量を測定し、その米粉中の金属の分布の物性を検討した。

6. 米粉試料の物性評価

米粉の表面および内部の構造解析を行い、カドミウムと鉛の分布状態を可視化した。すなわち、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)を用い検討した。作製した米粉(理論値：10 μg/g)では、検出感度が足りないため理論値として1.0 %米粉(カドミウムおよび鉛)を作製し、評価に用いた。

(倫理面への配慮)

食品の安全に関する研究であり、倫理面への配慮をする必要はなかった。

C. D. 研究結果および考察

1. スプレードライヤによる米粉試料作製条件の検討

カドミウム、鉛を含む20%米粉懸濁液(最終作製理論濃度：10 μg/g)5Lを試料とし、スプレードライヤ(機種 L-8i：大川原化工機株式会社)を用い作製

検討した。スプレードライヤはディスクの回転数と温度を変化させ、図2に示す3条件で比較を行った。最初に設定した20,000 rpm、180 が最も回収率が高かった。平均粒子径は59 μm であるが、大きな粒子も多数混在していた。回転数を12,000 rpmとすると平均粒子径はあまり変化しなかったが、回収率は低下した。これは回転数を下げたため、大きな粒子ができ、乾燥しないうちチャンバー内壁に付着したためであった。そこで、乾燥を早めるために温度を180 から220 へ上げたが、回収率の改善は認められなかった。しかし、粒度分布はシャープなものとなった。よって、回収率から判断すると図2のLot.1が最適条件と考えられた。すなわち、ディスクの回転数20,000 rpm、入り口温度180 、出口温度100 で今後の検討を行うこととした。

つぎに、検討した3条件で、低濃度（最終作製理論濃度：0.5 $\mu\text{g/g}$ ）について検討した。各条件で作製した米粉の顕微鏡写真を図3に示す。条件は同様であり、平均粒子径は10 $\mu\text{g/g}$ のときとほとんど変わらず、各ロット間で大きな差はなく、平均粒子径はLot.1は56.82 μm 、Lot.2は56.41 μm 、Lot.3は54.43 μm となった。これらの粒子には50 μm 以下の造粒した粒子と100 μm 以上の溶解せず懸濁した米粉が混在していることが図3から観察される。作製された米粉試料の生成過程は異なることから、濃度分布に差があるのではないかと考えた。そこで、もし、均質であれば最終作製理論濃度になるはずであることから、それ

ぞれのロットについて10 $\mu\text{g/g}$ と0.5 $\mu\text{g/g}$ からn=5でサンプリングし原子吸光光度計で測定した。その結果を、表1に示す。カドミウムについては、いずれの濃度においても、また、各ロットでも理論値に近い均質な米粉試料が作製できることが確認できた。一方、鉛においては、10 $\mu\text{g/g}$ ではほぼ理論値通りにできたが、0.5 $\mu\text{g/g}$ は約20~30%ほど理論値より大きくなった。これには、コンタミネーションが疑われるが、米粉のブランクには鉛は含まれず、作製した容器からの溶出、または作製に用いたスプレードライヤからのコンタミネーションが考えられた。その結果、今回使用したスプレードライヤ装置は我々の使用前に、セラミック材料であるチタン酸ジルコン酸鉛の使用が確認され、微量のチタン酸ジルコン酸鉛由来であると推測された。これについては、今後確認する予定としている。しかしながら、今回のスプレードライヤによる米粉試料作製は技能試験プログラム用試料として使用できることが示された。

次に、作製された米粉試料は平均粒子径が約50 μm であり、50 μm 以下の造粒した粒子と溶解せず懸濁していた大きな粒子の混合物となっている。先に測定した結果より、理論濃度に一致しており、均質であることが推測されたが、実際、カドミウムと鉛が米粉にどのように分布しているか表面と内部の可視化を試みた。その測定には飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）を用いた。作製した濃度では装置の感度が足りない事より、1%カドミウムと鉛を含む米粉試料

を別途作製し、実験に供した。図4にTOF-SISMを用いた米粉試料表面のカドミウムと鉛の分布をイオンイメージで示す。大きさの違う米粉粒子を米粉由来の最も感度の良い成分である $m/z=55$ を指標として分布状態を可視化した。カドミウムは感度が悪く明瞭なイメージは得られなかったが、鉛については、粒子径が異なっても米粉の表面には、均一に分布していることが確認された。図5では米粉試料の内部を観察するために断面のイオンイメージを示す。Overlayは鉛と $m/z=55$ を重ねて示しており、カドミウムは感度が得られなかったため、鉛のみのイメージを示した。粒子径の違う断面においても、鉛が均一に分布していることが確認された。

以上より、スプレードライヤを用いることで、米粉試料に鉛または今回、明瞭には示されなかったがカドミウムが均一に分布していることが確認され、技能試験プログラム用の試料として用いることが可能であることが示された。今後、他の試料に応用する予定である。

E. 研究発表

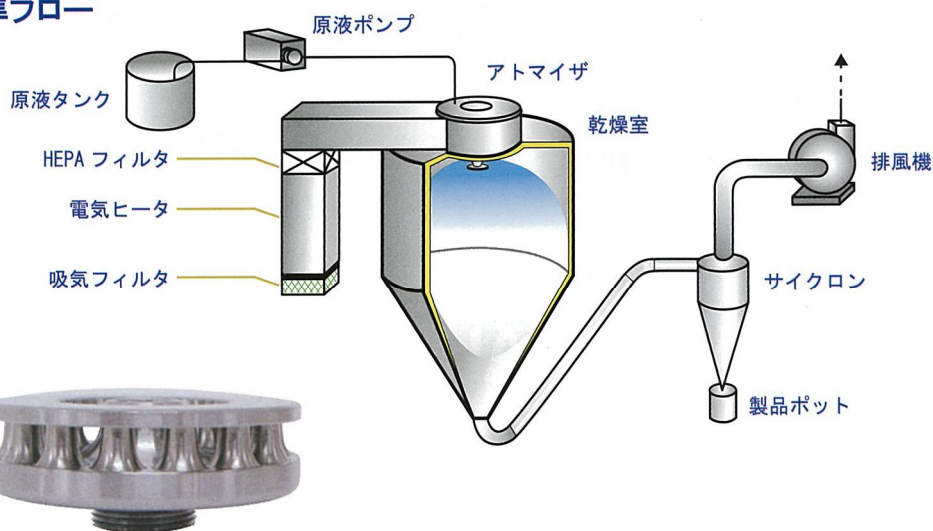
1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

表1 スプレードライヤで作製した米粉試料中のカドミウムと鉛濃度

カドミウム					鉛				
作製理論濃度: 10 µg/g					作製理論濃度: 10 µg/g				
Lot No.	測定濃度	平均	SD	RSD (%)	Lot No.	測定濃度	平均	SD	RSD (%)
1	10.1	10.1	0.0537	0.5	1	10.2	10.2	0.179	1.8
	10.1								
	10.1								
	10.1								
	9.98								
2	9.77	9.58	0.139	1.5	2	10.0	9.90	0.116	1.2
	9.47								
	9.69								
	9.47								
	9.51								
3	9.85	9.86	0.176	1.8	3	10.2	10.0	0.181	1.8
	10.0								
	10.0								
	9.57								
	9.88								

カドミウム					鉛				
作製理論濃度: 0.5 µg/g					作製理論濃度: 0.5 µg/g				
Lot No.	測定濃度	平均	SD	RSD (%)	Lot No.	測定濃度	平均	SD	RSD (%)
1	0.527	0.513	0.0160	3.1	1	0.806	0.770	0.0255	3.3
	0.505								
	0.532								
	0.504								
	0.495								
2	0.514	0.521	0.00563	1.1	2	0.701	0.691	0.0369	5.3
	0.519								
	0.525								
	0.528								
	0.518								
3	0.509	0.506	0.0114	2.3	3	0.858	0.857	0.0256	3.0
	0.505								
	0.487								
	0.511								
	0.517								

標準フロー



Mタイプディスク

大川原化工機株式会社カタログより引用

図1 研究開発用スプレードライヤの外観図およびディスクアトマイザ

Lot No.	1	2	3
ディスク形式	MC-50		
回転数 (rpm)	20,000	12,000	
原液処理量 (kg/h)	2		
入口温度 ()	180		220
出口温度 ()	100		110
サイクロン差圧 (kPa)	1		

試料: 20 %米粉懸濁液 (1 kg米粉/4 L注射用水)
添加重金属: カドミウム、鉛
米粉作製最終理論濃度: 10 ppm、0.5 ppm

図2 スプレードライヤによる米粉試料作製条件

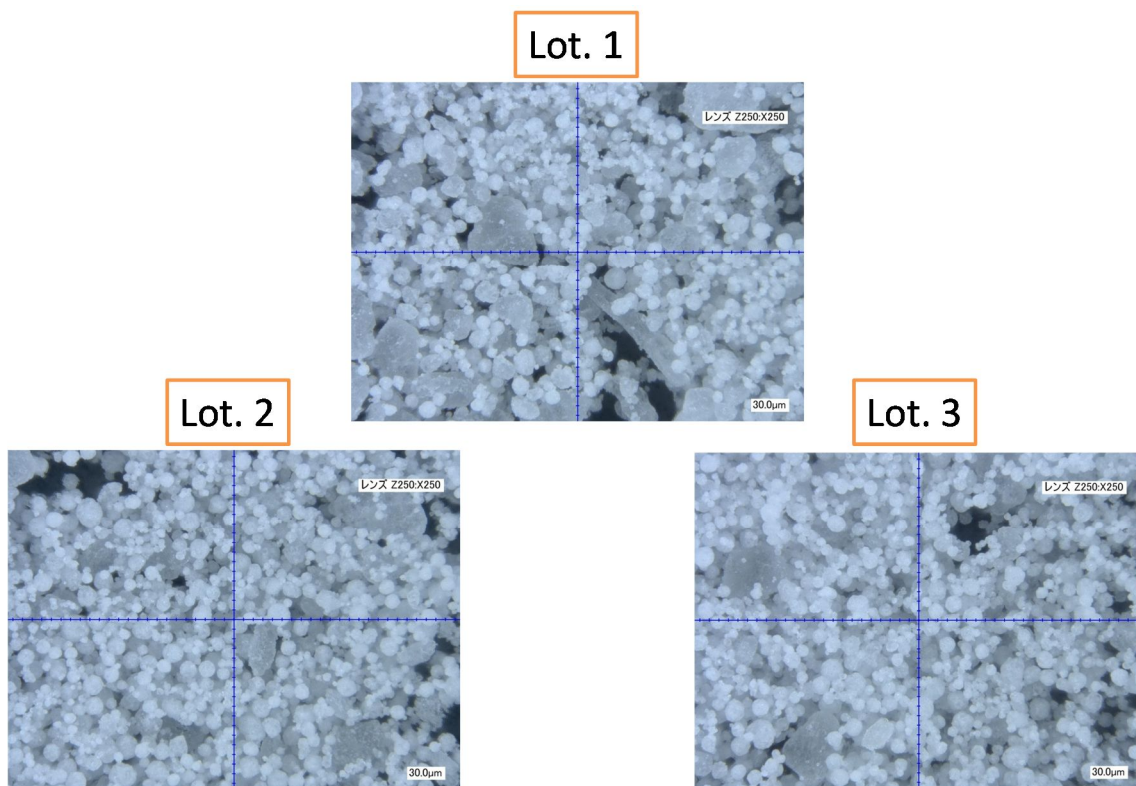


図3 各条件で作製した米粉の顕微鏡写真

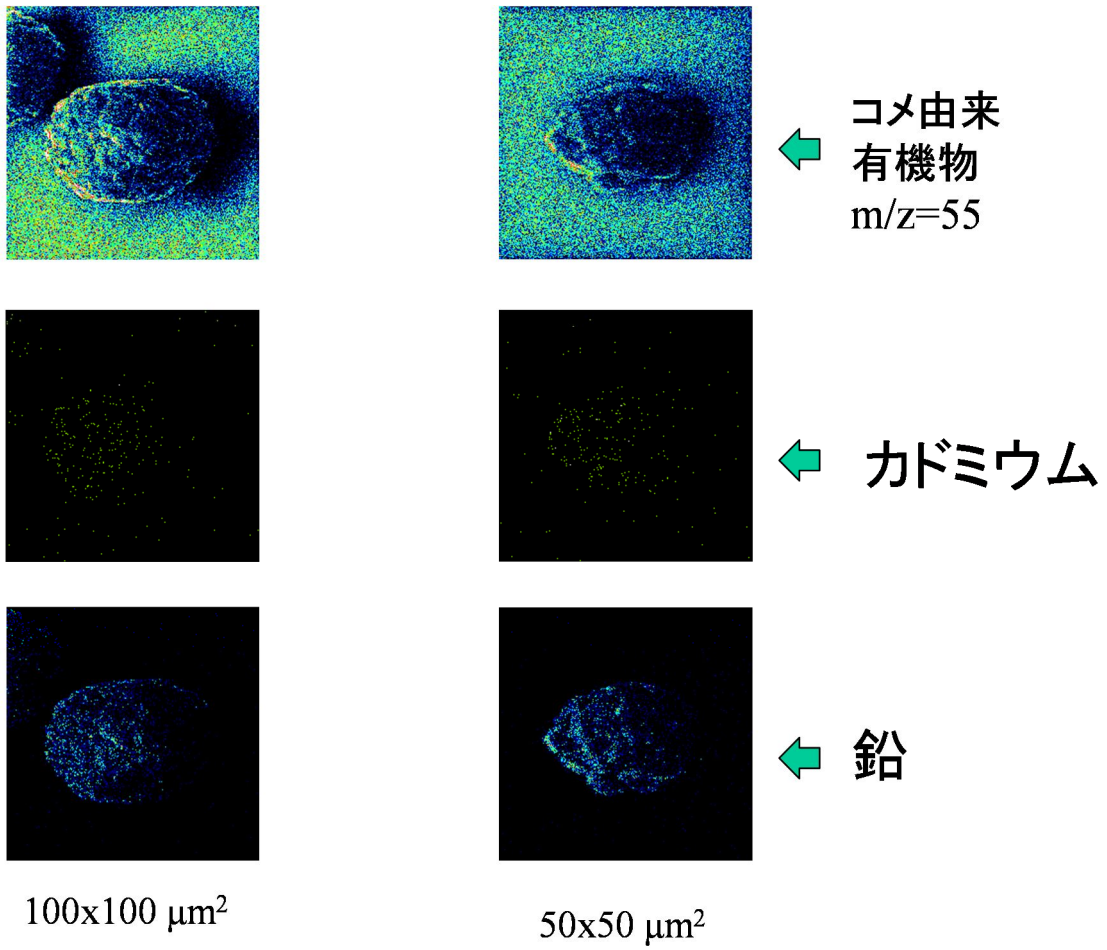


図4 TOF-SIMSによる米試料表面のカドミウムと鉛の分布比較

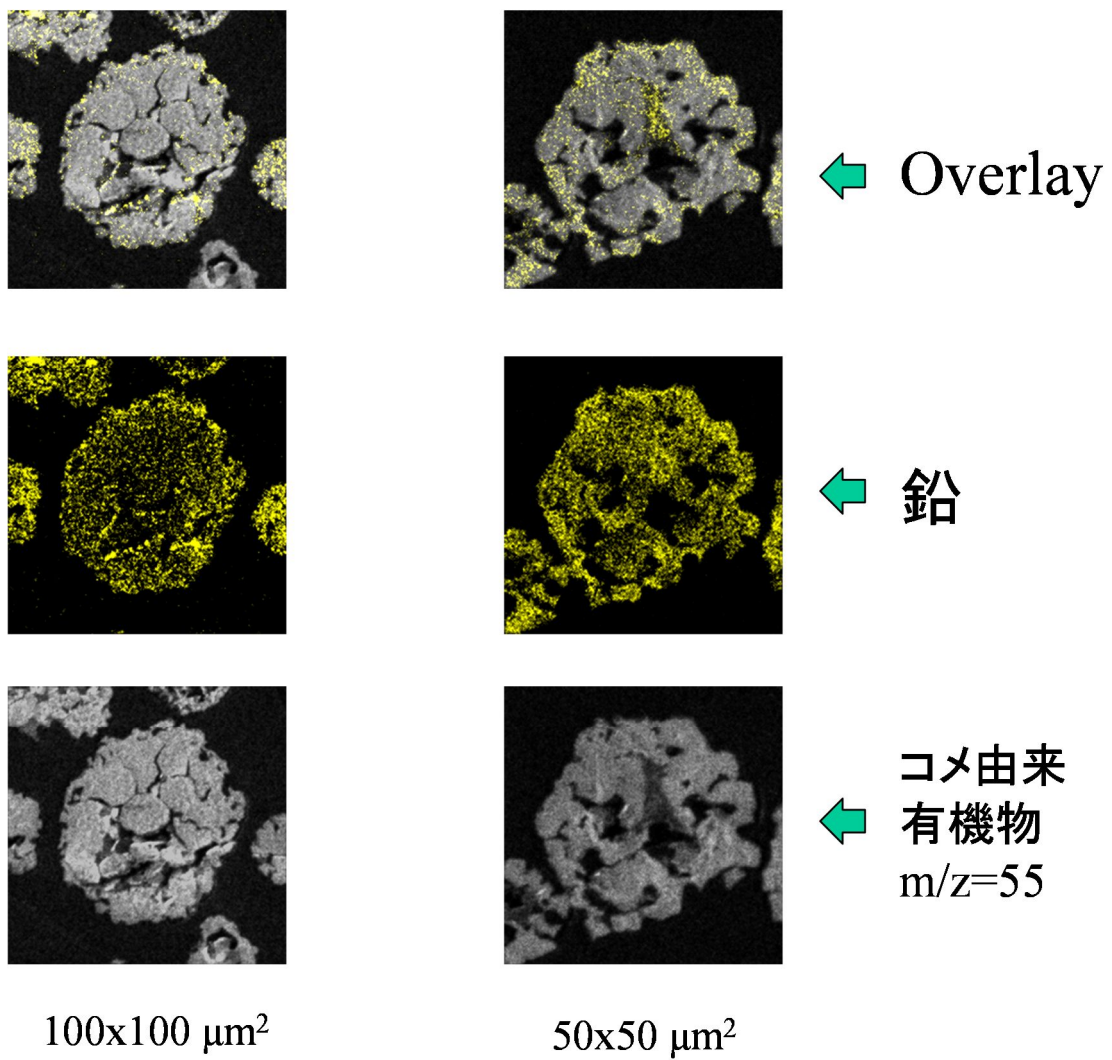


図5 TOF-SISMによる米粉断面の鉛の分布比較