

令和元年度 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

既存技能試験試料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

研究代表者	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	高坂 典子	（一財）食品薬品安全センター秦野研究所 室長補佐
	平林 尚之	（一財）食品薬品安全センター秦野研究所 研究員
	八木 真美	（一財）食品薬品安全センター秦野研究所 研究員
	久保田佳子	（一財）食品薬品安全センター秦野研究所 研究員
	池田 真季	（一財）食品薬品安全センター秦野研究所 研究員

研究要旨

前年度は、実情に即したラージスケールでの玄米粉を用いた検討を行うと共に、玄米粉中の残留農薬について基礎検討を行った。これまで市販品の玄米粉を中心に検討してきたが、自家製玄米粉を用い、市販品と同様に作製できることが確認された。本法を技能試験プログラム用試料作製法として用いるために市販品と自家製の玄米粉の粒子径分布を比較した。その結果、自家製はやや粒子径が大きいものの玄米粉作製には再現性があり、いつでも同様の品質で作製することができた。自家製玄米粉10 kgから実際に作製するスケールの30 kgで検討を行った。カドミウムを含む20 %スラリー溶液を作製するために100 Lポットで2回作製し、200 Lポットに合わせた。作製した玄米粉スラリーは一晩羽攪拌し、翌日スプレードライヤに供した。玄米粉中のカドミウムの仕込み濃度を0.5 mg/kgとし、玄米粉中の水分量（14.79 %）及びブランク濃度0.106 mg/kg（水分換算）より水分換算後の理論値は0.692 mg/kgとなった。玄米粉の水分量は5.71 %となり、実測値は0.655 mg/kgとなった。均質性確認試験（一元配置分散分析）を行ったところ作製した玄米粉試料が均質であることが確認された。また、再現性を確認するために同様の玄米粉試料30 kgを用い同様の条件で試料を作製した。その結果、実測値は0.638 mg/kgとなり、水分換算後の理論値は0.677 mg/kgであり、前回の回収率と同様に約95 %となり均質性も確認された。以上より、スプレードライヤで作製した試料を技能試験用として使用できることが示唆された。

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、安定性を期待する試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。前年度は玄米粉を用い、作製をスケールアップさせ、実際の作製スケールにあわせた量の作製の検討を行うと共に、同じ玄米粉を基材として用い、残留農薬用試料作製の基礎検討を行った。今

年度は、昨年度スケールアップを検討した玄米粉中カドミウムの試料作製の再現性を、現在実施している食品衛生外部精度管理調査に適用するために確認した。

B. 研究方法

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）自家製玄米粉（宮城ひとめぼれを粉碎した）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）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。玄米粉の分解には、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

玄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。玄米粉中のカドミウム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

波長：Cd；228.8 nm

点灯モード：BGC-D₂法

スリット幅：2.0 nm

3. 標準溶液の調製

原子吸光光度計では検量線作成用とし

て、カドミウム標準溶液は0.05~0.4 µg/mLの範囲で、電気加熱方式は5~40 ng/mLで調製した。

4. 試料溶液の調製

カドミウム0.5 mg/kg 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。これを原子吸光光度計測定用試料とした。

5. 試料の作製

試料基材には自家製玄米粉（宮城ひとめぼれを粉砕した）を用い、20%懸濁溶液を作製した。すなわち、玄米粉30 kgを0.125 mg/Lカドミウム120 Lに懸濁させた（玄米粉の理論作製濃度：0.5 mg/kg）。これをスプレードライヤに供した。

6. スプレードライヤによる玄米粉試料作製条件

スケールアップに用いたスプレードライヤは大川原化工機株式会社製ODA-30を用いた。玄米粉懸濁溶液は100 Lポット（内径47 cm、高さ60 cm）に精製水54 kg（18 kg×3）を入れ、カドミウム標準溶液500 mLを攪拌しながら加えた。その後、玄米粉を15 kg加え、10分間羽攪拌を実施した。その後、作製した玄米粉懸濁液を30分間ホモミキサーで分散させた（回転数：約5000 rpm）。分散後、200 Lポットに移した。この操作をもう一度実施し、作製した液を200 Lポットに入

れ、一つの液とした。洗いこみ用精製水を12 kg測り、それを米粉の分散に使用した100 Lポットに入れ、洗いこみを行った後、200 Lポットに加えた。作製した玄米粉懸濁液を一晩羽攪拌した。この懸濁溶液を攪拌しながらペリスタポンプでアトマイザに30 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-125型を使用した。回転数は18000 rpmに設定した。また、入り口温度は180、出口温度は100とした。得られた玄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、得られた玄米粉は原子吸光光度計でカドミウムを測定し、その玄米粉中のカドミウムの均質性を確認した。また、作製した玄米粉は顕微鏡下で粒子の観察を行った。

（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

スプレードライヤによる玄米粉試料のスケールアップ

昨年度までに、玄米粉を用い20%懸濁液で試料作製できることが分かった。今年度は玄米粉で実際の作製量にスケールアップすることを試みた。予備検討では10 kgの作製検討を行い、良好な結果が示された。これまでの検討には、市販の玄米粉を用いていたが、安定供給品でないことから、今後、販売されない可能性もあり、自家製の玄米粉を用い検討することとした。市販の玄米粉（宮城ひと

めぼれ)をスクリーンサイズ1.0 mmで遠心粉碎し、自家製玄米粉とした。図1に市販玄米粉と自家製玄米粉の粒子径分布と顕微鏡写真の比較を示す。自家製玄米粉のほうが市販玄米粉に比べ全体的にやや粒子径が大きいものの作製には影響ないと考えられた。そこで、自家製玄米粉を用い実際の作製量である30 kgで検討を行った。スケールアップのために用いた大型のスプレードライヤ ODA-30の外観を図2に示す。ODA-30はこれまで検討用に用いたL-8iに比べ、直径が約4倍であり、試料の処理量は格段と多くなる。実際に作製する量に匹敵する量として30 kgを作製検討した。すなわち、20%玄米粉懸濁液(最終作製理論濃度:0.5 mg/kg)150 Lを試料とした。試料懸濁液は、図3に示す手順で作製した。スプレードライヤに供する前にさらに均一にするためにホモミキサーで十分に攪拌した。今回の検討に用いた玄米粉は、市販の玄米を自家粉碎したものであり、原液処理量は装置の性能から35 kg/h(実測32.2 kg/h)とし、ディスクはMC-125を、その回転数は、18000rpmを、入口温度、出口温度はそれぞれ180 および96 とした(図4)。スプレードライヤで作製した自家製玄米粉は図5に示すように平均粒子径86 μmと市販の玄米粉に比べ平均粒子径は小さくなった。市販玄米粉を用いて作製した時と比べ、はるかに小さい粒子径となった。市販玄米粉のときと比べ、自家製玄米粉は、プレ攪拌(羽根攪拌)(10分)、ホモミキサーを用いた本攪拌(30分、5000rpm)およびスプレードライヤ

に導入する前にプレ攪拌と同様羽根攪拌を1時間行った。これにより、原液は細かい粒子へと分散していることが確認された。よって、スプレードライヤへ導入する前の攪拌により、粒子径は小さくなることから、攪拌条件をコントロールする必要があると考えられた。また、表2に示すように一元配置分散分析を行ったところ均質性が確認された。仕込み濃度を0.5 mg/kgに設定し、ブランク濃度が0.106 mg/kg(水分換算)であり、水分換算後の仕上がり濃度は0.692 mg/kgとなった。実測値が0.655 mg/kgであり、回収率を計算すると約95%であった。次に、さらに同様の自家製玄米粉を用い、再現性の検討を行った。均質性確認の結果を表3に示す。カドミウムの仕込み濃度は同様の0.5 mg/kgとして水分換算後の仕上がり濃度は理論値の0.677 mg/kgとなった。実測値は表3に示すように0.638 mg/kgとなり、回収率は約94%となり、先に作製した結果とほぼ同等であり、表4に示すように均質性も確認された。図6、7に経時的にサンプリングされた試料の顕微鏡写真と粒子径分布を示す。Lot1 ~ の順でサンプリングした。サンプリング初期(Lot1)では粒子径の小さいものが認められ、徐々に大きな粒子径のものができることがわかり、最終的には10~20 μmおよび100~200 μmの粒子径の玄米粉となった。以上の結果より、自家製玄米粉を用い、技能試験用試料の作製にスプレードライヤを用いることが可能であることが確認された。本法を用いることでこれまで、玄米粉を用いた重金属検査用試料作

製にはおおよそ3ヶ月を要していたが、
本法では1週間程で作製することが可能
となった。また、技能試験用としての品
質には問題なく、簡便に目的濃度のもの
を作製することができることも大きな利
点となり、従来の作製法に替わるもので
あることが示された。ただし、水分量が
通常の1/3程の約5%となるため、取り
扱いには注意する必要がある。

E. 研究発表

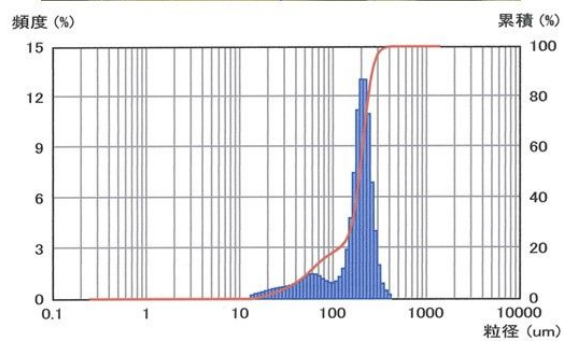
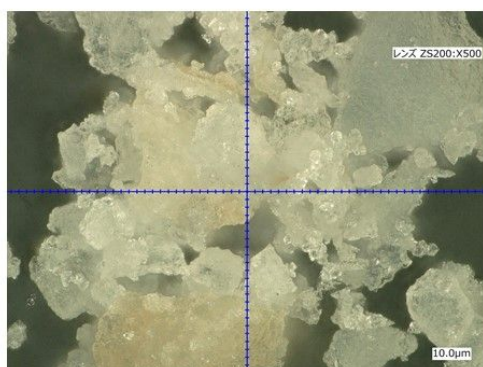
1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

市販玄米粉



自家製玄米粉

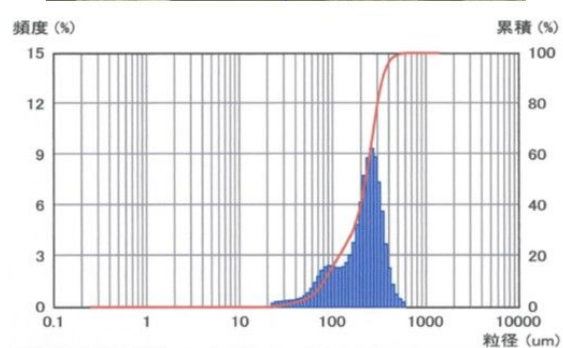
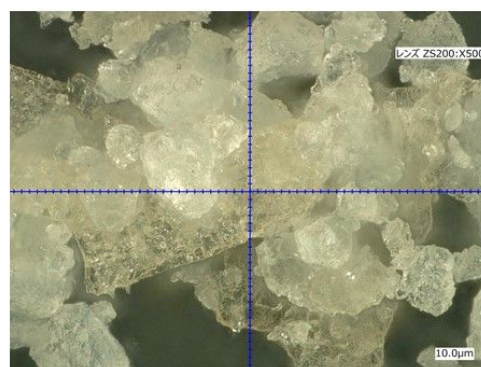


図 1 市販玄米粉と自家製玄米粉の粒子径分布と顕微鏡写真



図 2 スプレードライヤ本体 (ODA-30)

精製水注入



玄米粉を加える



大容器に移す



ホモミキサーで攪拌



図3 玄米粉懸濁試料の作製手順

試料注入



試料回収



サイクロン

図4 スプレードライヤによる試料の作製

表1 スプレードライヤで作製した玄米粉中カドミウムの均質性確認試験結果

容器No.		a	b	c	f=(a*b)/(c)		水分換算後濃度 ^{*2} (mg/kg)	平均濃度 ^{*3} (mg/kg)
		試験溶液濃度 (μg/mL)	試料溶液定容量 (mL)	試料採取量 (g)	調査試料中濃度 ^{*1} (mg/kg)			
15	1	0.1238	20.0	4.003	0.6185	0.618	0.621	0.658
	2	0.1250	20.0	4.003	0.6245	0.624	0.662	
30	1	0.1227	20.0	4.003	0.6130	0.613	0.617	0.654
	2	0.1245	20.0	4.002	0.6221	0.622	0.659	
45	1	0.1250	20.0	4.003	0.6245	0.624	0.619	0.656
	2	0.1230	20.0	4.002	0.6146	0.614	0.651	
60	1	0.1240	20.0	4.001	0.6198	0.619	0.621	0.659
	2	0.1247	20.0	4.001	0.6233	0.623	0.661	
75	1	0.1228	20.0	4.002	0.6136	0.613	0.615	0.653
	2	0.1238	20.0	4.002	0.6186	0.618	0.656	
90	1	0.1224	20.0	4.001	0.6118	0.611	0.612	0.649
	2	0.1227	20.0	4.001	0.6133	0.613	0.650	
105	1	0.1225	20.0	4.004	0.6118	0.611	0.614	0.651
	2	0.1235	20.0	4.001	0.6173	0.617	0.654	
120	1	0.1249	20.0	4.000	0.6245	0.624	0.622	0.660
	2	0.1242	20.0	4.003	0.6205	0.620	0.658	
135	1	0.1238	20.0	4.002	0.6186	0.618	0.619	0.657
	2	0.1243	20.0	4.001	0.6213	0.621	0.658	
150	1	0.1231	20.0	4.004	0.6148	0.614	0.614	0.651
	2	0.1229	20.0	4.002	0.6141	0.614	0.651	
平均値					0.618	0.617	0.655	0.655
SD					0.00448	0.00350	0.00480	0.00377
RSD					0.725	0.567	0.733	0.576

空試験溶液濃度：-0.0019 μg/mLであったため、0.000 μg/mLとした。

*1：小数第4位を切り捨て、小数第3位まで表示。左欄に切り捨て前の値を表記。

平均値、SD、RSDはn=20より算出し、有効数字4桁目を四捨五入した。

*2：小数第4位を切り捨て、小数第3位まで表示。

平均値、SD、RSDはn=20より算出し、有効数字4桁目を四捨五入した。

*3：小数第4位を切り捨て、小数第3位まで表示。

平均値、SD、RSDはn=10より算出し、有効数字4桁目を四捨五入した。

表 2 一元配置分散分析

概要						
グループ	データの個数	合計	平均	分散		
行 1	2	1.317	0.6585	0.0000245		
行 2	2	1.309	0.6545	4.05E-05		
行 3	2	1.313	0.6565	6.05E-05		
行 4	2	1.318	0.659	8E-06		
行 5	2	1.306	0.653	0.000018		
行 6	2	1.298	0.649	0.000002		
行 7	2	1.302	0.651	0.000018		
行 8	2	1.32	0.66	8E-06		
行 9	2	1.314	0.657	0.000002		
行 10	2	1.303	0.6515	5E-07		
分散分析表						
変動要因	変動	自由度	分散	観測された分散比	P-値	F 境界値
グループ間	0.000256	9	2.84444E-05	1.562881563	0.247996	3.020383
グループ内	0.000182	10	0.0000182			
合計	0.000438	19				

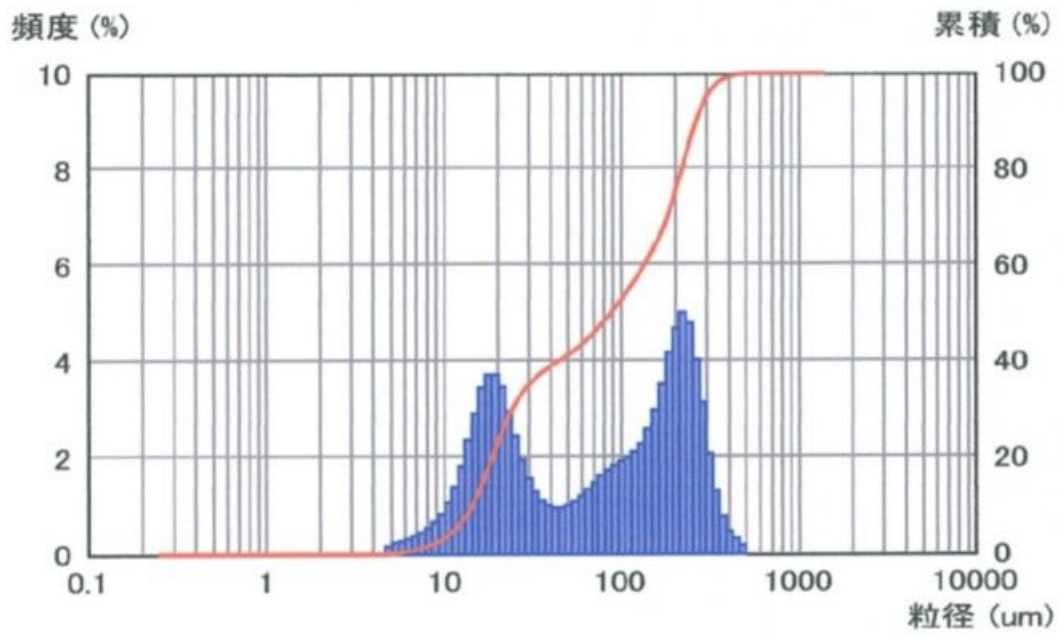
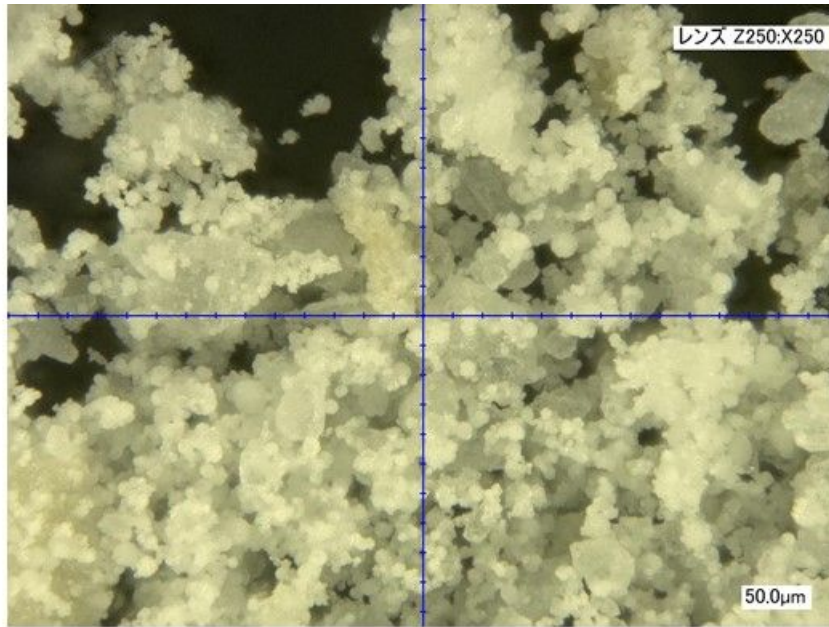


図5 スプレードライヤで作製した自家製玄米粉の粒子径と顕微鏡写真

表3 スプレードライヤで作製した玄米粉中カドミウムの均質性確認試験結果

(再現性確認)

容器No.		a	b	c	f=(a*b)/(c)		水分換算後濃度 ² (mg/kg)	平均濃度 ³ (mg/kg)
		試験溶液濃度 (µg/mL)	試料溶液定容量 (mL)	試料採取量 (g)	調査試料中濃度 ¹ (mg/kg)			
1	1	0.1189	50.0	10.003	0.5943	0.594	0.626	0.631
	2	0.1195	50.0	10.003	0.5973	0.597	0.636	
2	1	0.1198	50.0	10.001	0.5989	0.598	0.637	0.638
	2	0.1202	50.0	10.001	0.6009	0.600	0.640	
3	1	0.1191	50.0	10.002	0.5953	0.595	0.634	0.637
	2	0.1204	50.0	10.003	0.6018	0.601	0.640	
4	1	0.1202	50.0	10.000	0.6010	0.601	0.640	0.636
	2	0.1189	50.0	10.001	0.5944	0.594	0.633	
5	1	0.1207	50.0	10.003	0.6033	0.603	0.642	0.641
	2	0.1203	50.0	10.002	0.6013	0.601	0.640	
6	1	0.1199	50.0	10.002	0.5993	0.599	0.638	0.638
	2	0.1201	50.0	10.001	0.6004	0.600	0.639	
7	1	0.1202	50.0	10.002	0.6008	0.600	0.639	0.640
	2	0.1206	50.0	10.000	0.6030	0.603	0.642	
8	1	0.1207	50.0	10.002	0.6033	0.603	0.642	0.638
	2	0.1191	50.0	10.001	0.5954	0.595	0.634	
9	1	0.1196	50.0	10.003	0.5978	0.597	0.636	0.637
	2	0.1199	50.0	10.003	0.5993	0.599	0.638	
10	1	0.1201	50.0	10.001	0.6004	0.600	0.639	0.641
	2	0.1208	50.0	10.002	0.6038	0.603	0.643	
平均値						0.599	0.638	0.638
SD						0.00300	0.00399	0.00291
RSD						0.501	0.625	0.456
空試験溶液濃度：-0.0005 µg/mLであったため、0.000 µg/mLとした。								
*1：小数第4位を切り捨て、小数第3位まで表示。左欄に切り捨て前の値を表記。 平均値、SD、RSDはn=20より算出し、有効数字4桁目を四捨五入した。								
*2：小数第4位を切り捨て、小数第3位まで表示。 平均値、SD、RSDはn=20より算出し、有効数字4桁目を四捨五入した。								
*3：小数第4位を切り捨て、小数第3位まで表示。平均値、SD及びRSDはn=10より算出し、有効数字4桁目を四捨五入								
*4：均質性確認試験結果(平均濃度)に対する割合(%)を表示。 小数第2位を切り捨て、小数第1位まで表示。平均値及びSDは有効数字4桁目を四捨五入、RSDは小数第2位を四捨五入								

表 4 一元配置分散分析 (再現性確認)

概要						
グループ	データの個数	合計	平均	分散		
行 1	2	1.262	0.631	5E-05		
行 2	2	1.277	0.6385	4.5E-06		
行 3	2	1.274	0.637	0.000018		
行 4	2	1.273	0.6365	0.0000245		
行 5	2	1.282	0.641	0.000002		
行 6	2	1.277	0.6385	5E-07		
行 7	2	1.281	0.6405	4.5E-06		
行 8	2	1.276	0.638	3.2E-05		
行 9	2	1.274	0.637	0.000002		
行 10	2	1.282	0.641	8E-06		
分散分析表						
変動要因	変動	自由度	分散	観測された分散比	P-値	F 境界値
グループ間	0.0001558	9	1.73111E-05	1.185692542	0.394694	3.020383
グループ内	0.000146	10	0.0000146			
合計	0.0003018	19				

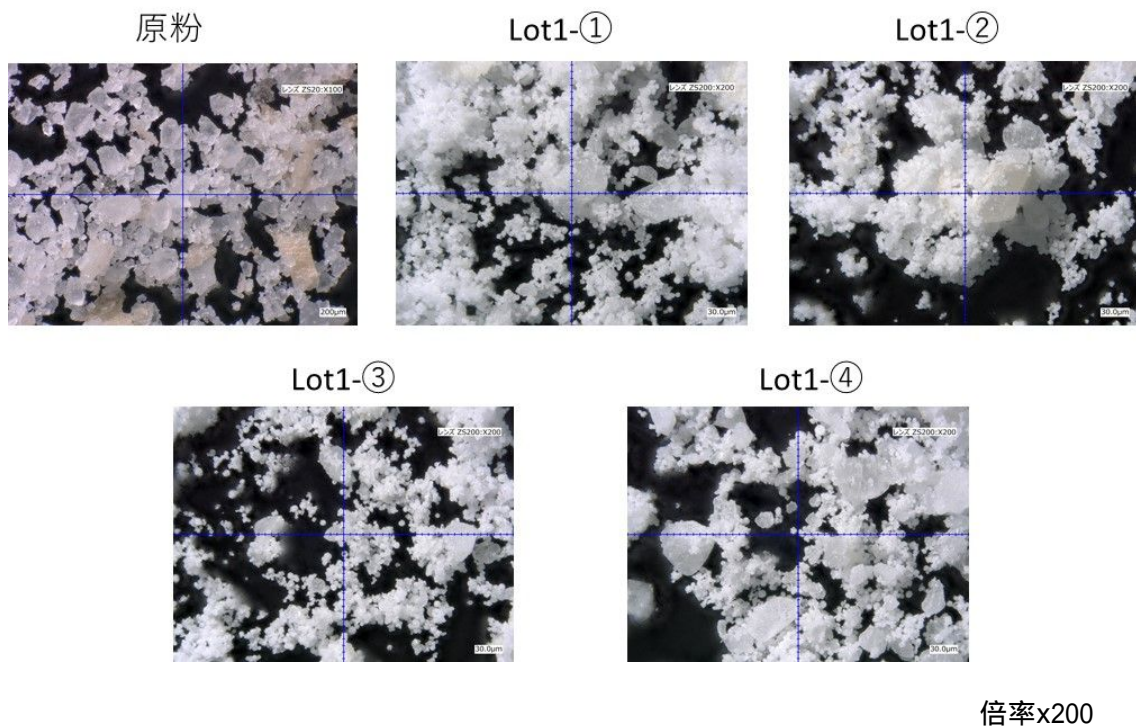


図6 スプレードライヤで作製した自家製玄米粉の顕微鏡写真

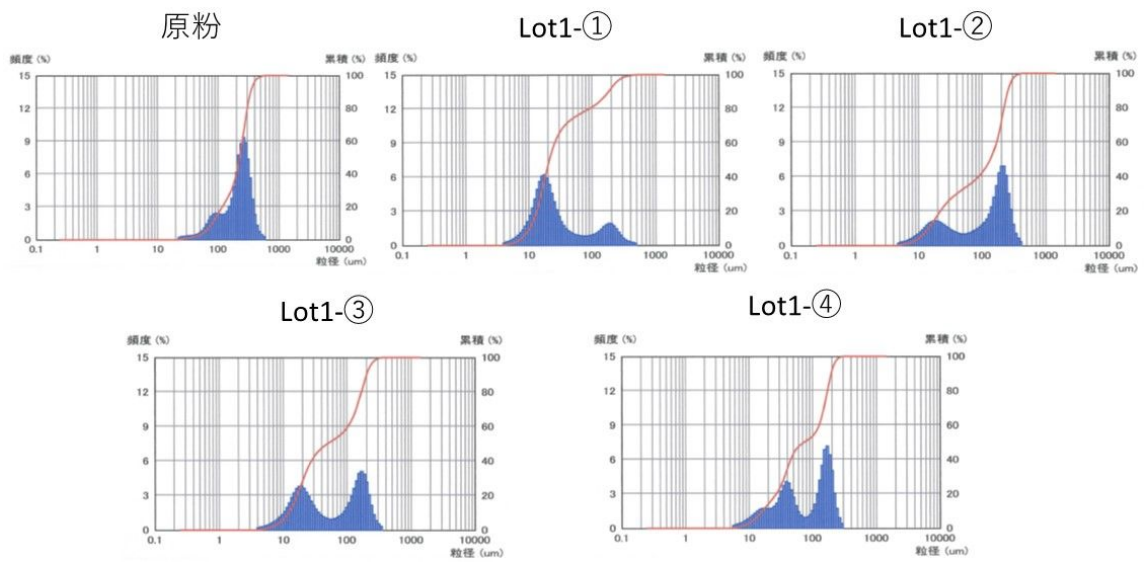


図7 スプレードライヤで作製した自家製玄米粉の粒子径分布