

令和6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）

食品衛生検査施設等の検査の信頼性確保に関する研究

研究分担報告書

外部精度管理調査プログラム用適正試料の改善と開発に関する研究

スプレードライヤを用いた残留農薬用試料の開発(1)ー

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	副所長
研究分担者	梶原 三智香	(一財) 食品薬品安全センター秦野研究所	室長
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
	平林 尚之	(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、残留農薬検査用の野菜を基材とした試料について作製検討した。基材にはハウレンソウパウダーを用いた。検討の結果、10%懸濁液を用い30%アセトニトリル溶液を使用し、スプレードライヤの噴霧温度（入口温度）を100℃に設定した。今年度は課題5で使用するパイロットスタディ用試料作製を行った。まず昨年度設定した条件から、必要量を確保するために20%懸濁液を用いて検討した。その結果、懸濁液の粘性が高く処理量が少なくパイロットスタディに必要な量が確保できなかった。そこで、同様の条件で倍量の懸濁液を用い再度作製したが、用いたロットのハウレンソウパウダーの粘性が高く処理量をさらに少なく設定する必要がある、やはり必要量に達しなかった。つぎに、ハウレンソウパウダーの粘性を考慮し、15%懸濁液で作製を行ったところ処理量は2kg/h確保でき、パイロットスタディに必要な量の作製ができ、さらに平均粒子径も46 μ mと微細な粉体の作製ができ、課題5に供与することができた。

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製していた。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。これら外部精度管理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、紛体の外部精度管理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）をこの外部精度管理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。通常は液体原料に適用された技術であるが、我々は、玄米粉を用い、カドミウム溶液に懸濁させて作製条件の検討を行い、重金属検査用技能試験用試料として用いることができることを示した。現在食品衛生外部精度管理用調査試料として実運用している。昨年度、ハウレンソウパウダーを基材とした残留農薬検査用試料作製条件を検討し、ハウレンソウは玄米粉に比べ粘性が高いことから 10%懸濁液として検討した。そこで、今年度はパイロットスタディに供するため良好な回収ができる条件を検討し課題 5 に提供した。

B. 方法

1. 試料基材および試薬

試料基材として野菜ファインパウダー

ハウレンソウパウダー（三笠産業）を用いた。農薬（ダイアジノン標準品、フェニトロチオン標準品、マラチオン標準品、クロルピリホス標準品）はいずれも Dr.Ehrenstorfer 製を用いた。また、溶解、抽出にアセトニトリル（HPLC 用、富士フイルム和光純薬）および精製水（日本薬局方、小堀製薬）を用いた。

2. 使用機器

残留農薬標準品の秤量にはザルトリウス社製電子天秤（MSA225S100DI）を用いた。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窒素ガス密閉循環型スプレードライヤ CL-8i を用いた。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。平均粒子径はマイクロトラックベル社製マイクロトラック MT3200 を用い測定した。

3. 懸濁溶液の調製

パイロットスタディ用残留農薬検査用試料はハウレンソウパウダーを用い、10%懸濁溶液は、ハウレンソウパウダー 1 kg を 30%アセトニトリル溶液 4 L に懸濁させ、スプレードライヤに供した。また、20%懸濁溶液は、ハウレンソウパウダー 2 kg を 30%アセトニトリル溶液 8 L に懸濁させ、スプレードライヤに供した。さらに、15%懸濁溶液はハウレンソウパウダー 1.5 kg をこれらの懸濁液に 30%アセトニトリル溶液 8.5 L に懸濁させ、ダイアジノン（ $0.40 \mu\text{g/g}$ ）、フェニトロチオン（ $0.20 \mu\text{g/g}$ ）、マラチオン（ $0.20 \mu\text{g/g}$ ）およびクロルピリホス（ $0.10 \mu\text{g/g}$ ）を添加した。

4. スプレードライヤによるパイロットスタディ用ハウレンソウ試料作製

研究開発用窒素ガス密閉循環型スプレードライヤCL-8iを用いて作製した(図1)。すなわち、ハウレンソウパウダー懸濁液は事前にホモミキサーで攪拌し、均一な懸濁液とし、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。回転数は20000 rpmに、入口温度は100℃に設定し、作製した。得られたハウレンソウパウダーは平均粒子径を測定し、顕微鏡下で粒子の観察を行った。得られたハウレンソウパウダーは課題5のパイロットスタディで使用した。

(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パイロットスタディ用ハウレンソウ試料作製検討

これまで玄米粉を基材として残留農薬検査用試料作製を検討し、添加した4種の農薬の回収率が良好な条件を見出してきた。その条件を参考に野菜を基材として適用するためにハウレンソウパウダーを用いた。このハウレンソウパウダーは玄米粉より粒子径は小さく均質なパウダーであり数 μm ~200 μm の粒度分布で平均粒子径は26.76 μm であり、顕微鏡写真と粒度分布は図6と図8に示す。昨年度残留農薬検査用野菜試料としてハウレ

ンソウパウダーを使用し、作製条件を検討した。ハウレンソウパウダーは粘張度が高いことから10%懸濁液として検討した。しかし、処理量が少ないことから、最終的に玄米粉と同様に20%懸濁液を用い検討した。昨年度、噴霧温度(入口温度)を100℃、懸濁溶媒には30%アセトニトリル溶液を用い良好な結果が得られたことから表1の条件で検討を行った。すなわち、昨年度最適化した条件の20%懸濁液で再度作製した。

20%懸濁液は粘性が高くまた、粒子径の大きなハウレンソウパウダーは乾燥が不完全でありアトマイザから噴霧されると装置の壁に線状に付着した。得られたハウレンソウパウダーの顕微鏡写真と粒度分布を図1と2に示す。パウダーの平均粒子径は54 μm であり30 μm ~100 μm の微細な粉体が得られた。しかし、粉体の回収率は約60%であり、パイロットスタディを行う必要量には達しなかった。そこで、表2に示すように同一の条件で、再度2倍量の作製を行うこととした。パイロットスタディの必要量である1.2 kg以上作製を目標とした。20%懸濁液は粘性が高く前回は回収率が約60%であったが、今回はそれを下回る56%であり、得られた粉体は660gと低かった。この原因としては、前回のハウレンソウパウダーに比べ今回用いたパウダーは粘性がやや高く、処理量が前回の1.7kg/hに対して1.1kg/hと低かったためと考えられた。粒度分布と粒子の顕微鏡写真を図3と図4に示す。平均粒子径は50 μm であり、前回作製した時とほぼ同様の粒子径であった。

これまでの結果から、20%懸濁液では収量は期待できるが、粘性が高いことから処理量を低くする必要があり結局得られる粉体の回収が低く必要量に達しなかった。そこで、粘性を加味して15%懸濁液を用いることとし表3に測定条件を示す。基本的な条件はこれまでの条件と同一であるが、処理量は2kg/hが達成できた。それにより回収された粉体は1267gであり、回収率は90%と良好であり、必要量は確保できた。得られた粉体の平均粒子径は46 μ mとなり、20%懸濁液の場合と同様の粒子径が得られた(図5、図6)。得られたハウレンソウパウダーは、課題5に供与し、パイロットスタディのために、均質性、安定性試験に供した。

E. 結論

パイロットスタディを行うためにハウレンソウパウダーを基材とした残留農薬検査用試料を作製した。ハウレンソウパウダーは懸濁させた場合粘性が高いことから10%懸濁液で作製を試みたが、回収量が少ないことから20%懸濁液で再度作製した。しかしながら、粘性が高いことから処理量が少なく満足できる回収が得られなかった。そこで、懸濁液の粘性を考慮して15%懸濁液を用いることとした。その結果、パイロットスタディに必要な量は確保でき、平均粒子径46 μ mの微細な粉体が作製できた。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

1) Otake, T., Nakamura, K., Hirabayashi, N., and Watanabe, T.: A reliable quantification of organophosphorus pesticides in brown rice samples for proficiency testing using Japanese official analytical method, QuEChERS, and modified QuEChERS combined with isotope dilution mass spectrometry. Journal of Pesticide Science, 49, 179-185 (2024)

2. 学会発表

1) 大竹貴光、中村圭介、平林尚之、渡辺卓穂：技能試験の玄米試料に含まれる有機りん系農薬に対する信頼性が高い定量値の付与、第47回農薬残留分析・第41回農薬環境科学合同研究会、徳島、2024
2) 中村圭介、大竹貴光、羽成修康、平林尚之、渡辺卓穂：スプレードライヤを用いて調製した玄米試料中の有機りん系農薬を対象とした超臨界流体抽出法の評価、日本食品衛生学会第120回学術講演会、愛知、2024

H. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

機種名: CL-8i

実施日: 2024年7月2日

Lot No.		1	2	3	4	5
原液条件	原液名	- ほうれん草懸濁液				
	固形分濃度 [%]	20.0				
	液比重	- 1.06				
	見掛粘度 [mPa・s]	1654				
	溶媒名	- アセトニトリル+H ₂ O				
	液色	- 濃緑				
	一次粒子径 [μm]	10~100				
	液温度 [°C]	常温				
使用液量 [kg]	4.16					
運転条件	ディスク型式	- MC-50				
	回転数 [rpm]	20,000				
	原液処理量 [kg/h]	1.7				
	入口温度 [°C]	100				
	出口温度 [°C]	64				
	サイクロン差圧 [kPa]	0.70				
	凝縮器出口温度 [°C]	19.9				
製品	平均粒子径 [μm]	54				
	粒子形状	- 不定				
	残留溶媒 [%]	5.5				
	嵩密度 [g/ml]	0.49				
	サイクロン回収量 [g]	532.4				
※ ←記号は同左を示す。-記号は測定不能または測定不要を示す。						
測定条件	固形分濃度	乾燥減量 恒温槽 105°C/3h				
	残留溶媒	乾燥減量 恒温槽 105°C/2h				
	液比重	容積重量法				
	見掛粘度	B型粘度計 ローター: 63 / 60 rpm				
	製品粒子径	レーザー粒度分布測定				
	製品嵩密度	100ml すり切り容器 (Non tap)				
備考	・送液は天井部の高さより実施した。					
	・溶媒噴霧はイオン交換水を用いた。					

表1 スプレードライヤ試料作製条件 (20%懸濁液、30%アセトニトリル)

機種名: CL-8i

実施日: 2024年9月13日

Lot No.		1	2	3	4	5
原液条件	原 液 名	- ほうれん草懸濁液				
	固 形 分 濃 度 [%]	20.2				
	液 比 重	- 1.05				
	見 掛 粘 度 [mPa・s]	2,799				
	溶 媒 名	- アセトニトリル+H ₂ O				
	液 色	- 濃緑				
	一 次 粒 子 径 [μ m]	10~100				
	液 温 度 [°C]	常温				
使 用 液 量 [kg]	5.91					
運転条件	デ ィ ス ク 型 式	- MC-50				
	回 転 数 [rpm]	20,000				
	原 液 処 理 量 [kg/h]	1.1				
	入 口 温 度 [°C]	100				
	出 口 温 度 [°C]	70				
	サイクロン差圧 [kPa]	0.70				
	凝縮器出口温度 [°C]	19.8				
製品	平 均 粒 子 径 [μ m]	50				
	粒 子 形 状	- 球、不定				
	残 留 溶 媒 [%]	5.3				
	嵩 密 度 [g/ml]	0.56				
	サイクロン回収量 [g]	665.5				
※ +記号は同左を示す。-記号は測定不能または測定不要を示す。						
測定条件	固 形 分 濃 度	乾燥減量 恒温槽 105°C/3h				
	残 留 溶 媒	乾燥減量 恒温槽 105°C/2h				
	液 比 重	容積重量法				
	見 掛 粘 度	B型粘度計 ローター: 64 / 60 rpm				
	製 品 粒 子 径	レーザー粒度分布測定				
	製 品 嵩 密 度	100ml すり切り容器 (Non tap)				
備考	・送液は天井部の高さより実施した。					
	・溶媒噴霧はイオン交換水を用いた。					
	・原液処理量は1.1kg/hとなったが、一時的な測定値の最高は1.5kg/h程度であった。見掛粘度が高いため、送液が不安定であった。噴霧終了の1時間前にポンプの回転数を上げ、その後に回収した製品はLot2と表記した。					
	・試験終了後に、塔内の付着品の払落としを行い、623.7gを回収した。					

表2 スプレードライヤ試料作製条件 (20%懸濁液、30%アセトニトリル)

機種名: CL-8i

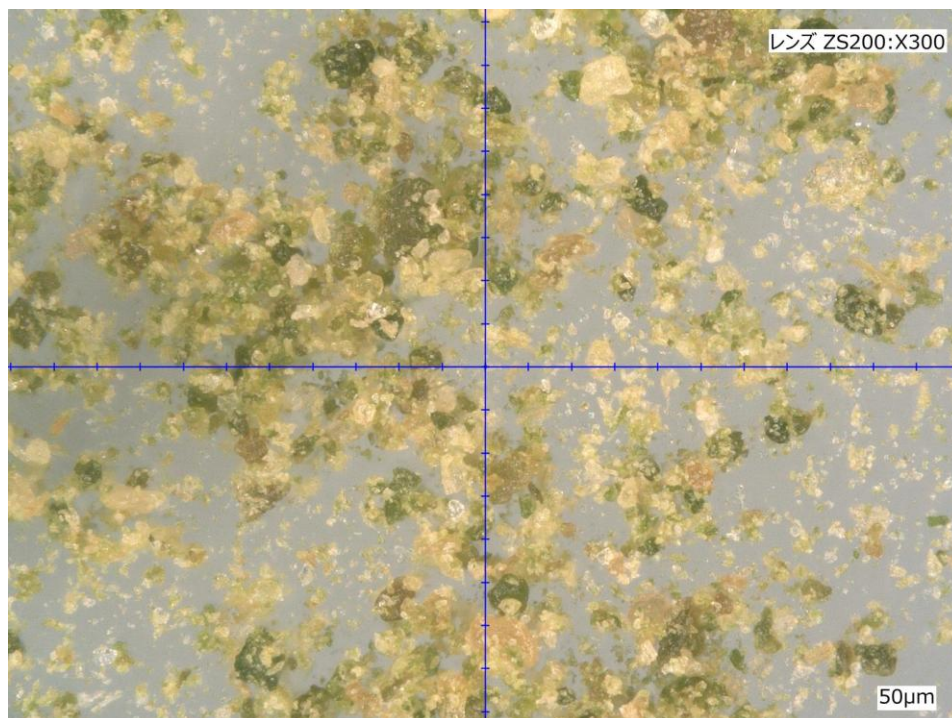
実施日: 2024年10月9日

Lot No.		1	2	3	4	5
原液条件	原 液 名 -	ほうれん草懸濁液				
	固 形 分 濃 度 [%]	15.2				
	液 比 重 -	1.03				
	見 掛 粘 度 [mPa・s]	304				
	溶 媒 名 -	H2O +7セニトリル				
	液 色 -	深緑				
	一 次 粒 子 径 [μ m]	10~50				
	液 温 度 [°C]	常温				
使 用 液 量 [kg]	9.2					
運転条件	デ イ ス ク 型 式 -	MC-50				
	回 転 数 [rpm]	20,000				
	原 液 処 理 量 [kg/h]	2.01				
	入 口 温 度 [°C]	100				
	出 口 温 度 [°C]	56→55				
	サ イ ク ロ ン 差 圧 [kPa]	0.60				
	凝 縮 器 出 口 温 度 [°C]	15				
製品	平 均 粒 子 径 [μ m]	46				
	粒 子 形 状 -	不定形				
	残 留 溶 媒 [%]	7.1				
	嵩 密 度 [g/ml]	0.45				
	サイクロン回収量 [g]	1267.33				
※ ←記号は同左を示す。-記号は測定不能または測定不要を示す。						
測定条件	固 形 分 濃 度	乾燥減量 恒温槽 105°C/3h				
	残 留 溶 媒	乾燥減量 恒温槽 105°C/2h				
	液 比 重	容積重量法				
	見 掛 粘 度	B型粘度計 ローター: 62 / 60 rpm				
	製 品 粒 子 径	レーザー粒度分布測定				
	製 品 嵩 密 度	100ml すり切り容器 (Non tap)				
備考	・試験終了後に乾燥室内の払落し、後雑製品の回収を実施した。回収量は以下のとおりである。 乾燥室内払落し品:194.7g、後雑製品:16.26g					

表3 スプレードライヤ試料作製条件 (15%懸濁液、30%アセトニトリル)



図1 窒素ガス密閉循環型スプレードライヤCL-8iの外観



測定倍率 ×300

最小目盛 50 μ m

図2 ホウレンソウパウダーの顕微鏡写真

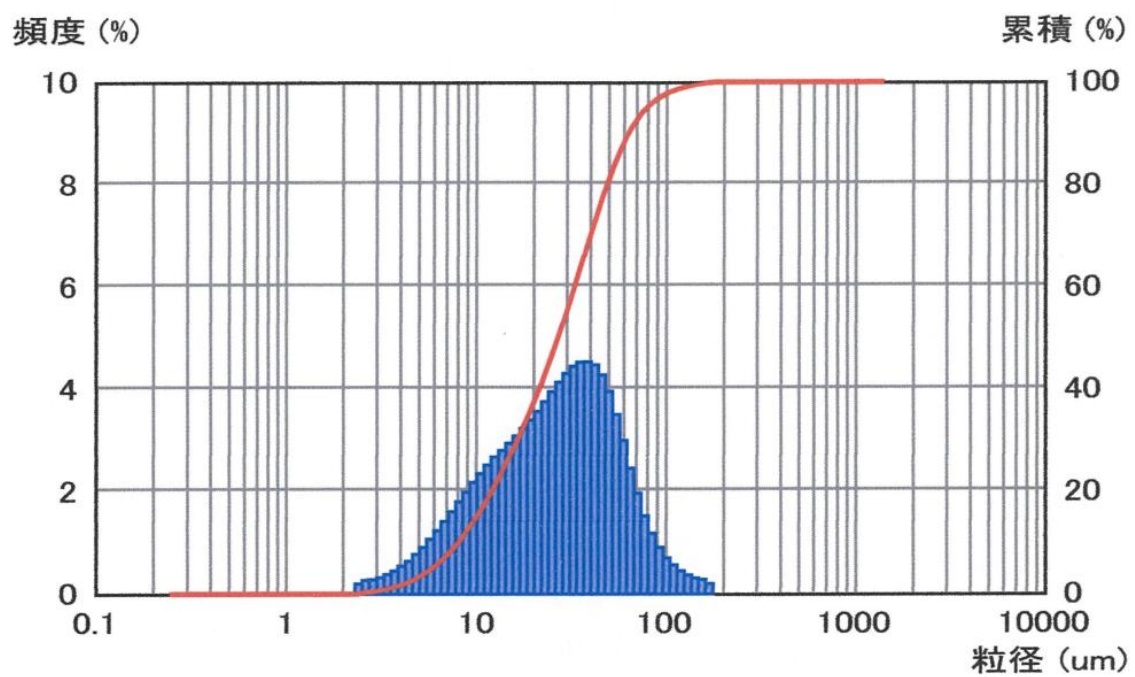
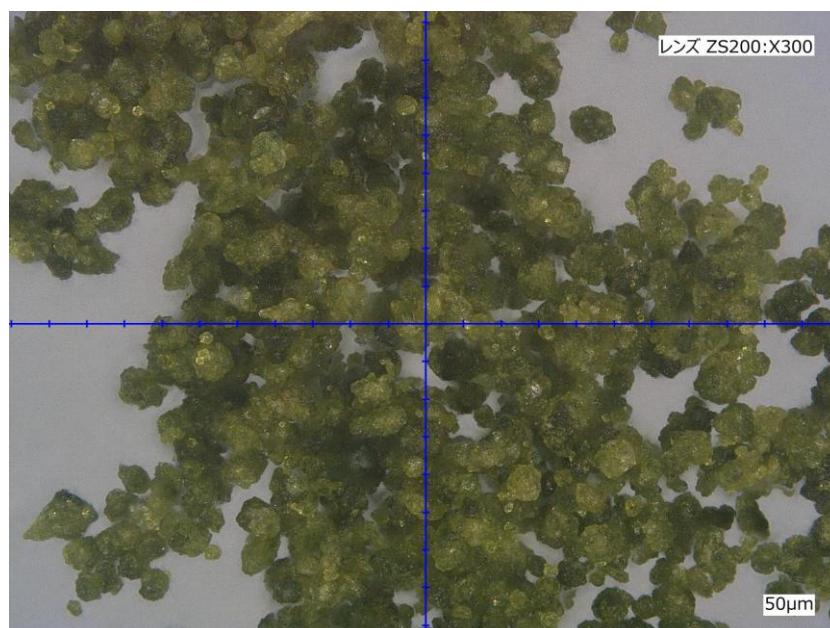


図3 ホウレンソウパウダーの粒度分布



測定倍率 ×300

最小目盛 50 μ m

図4 スプレードライヤで作製したホウレンソウパウダーの顕微鏡写真（1回目）

（20%懸濁液、30%アセトニトリル）

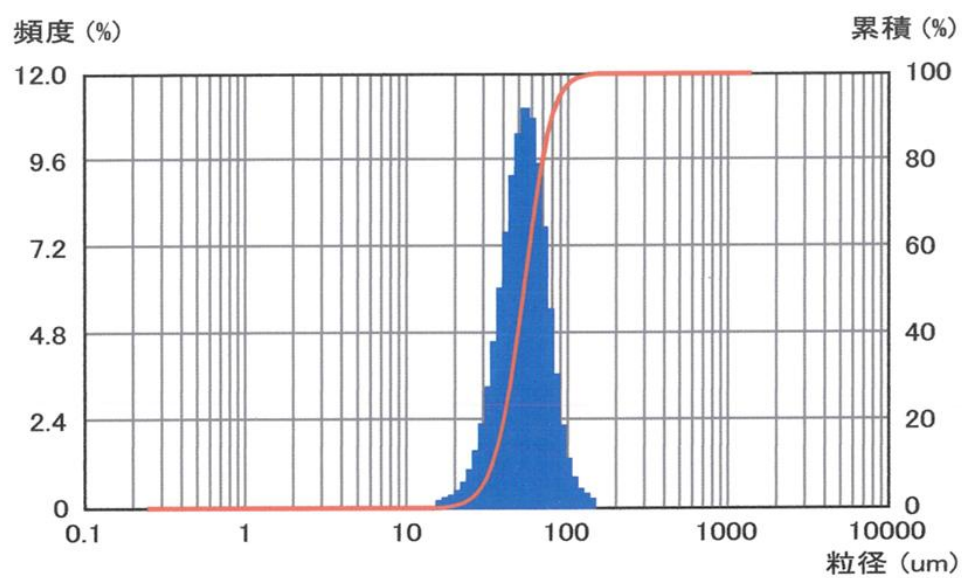
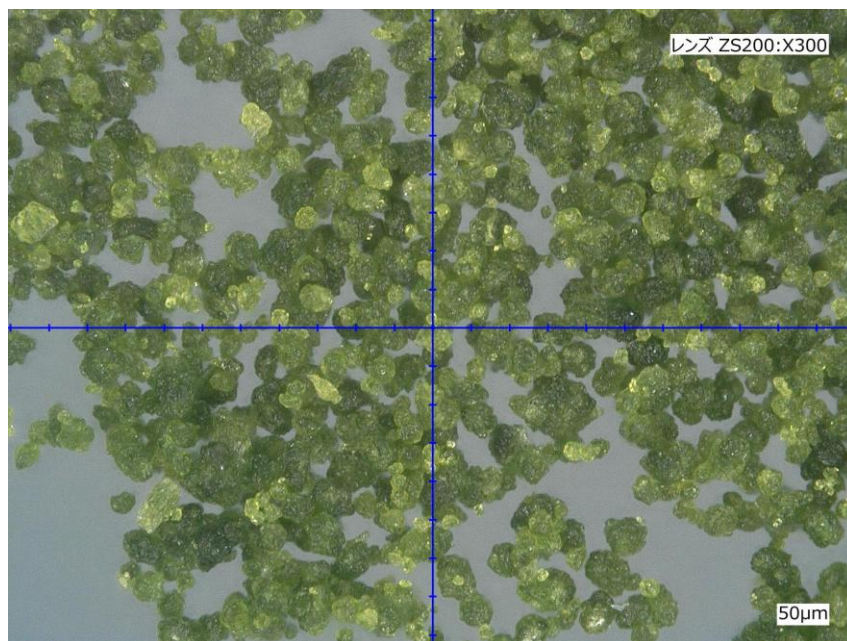


図5 スプレードライヤで作製したホウレンソウパウダーの粒度分布（1回目）

（20%懸濁液、30%アセトニトリル）



測定倍率 ×300

最小目盛 50 μm

図6 スプレードライヤで作製したハウレンソウパウダーの顕微鏡写真（2回目）
 (20%懸濁液、30%アセトニトリル)

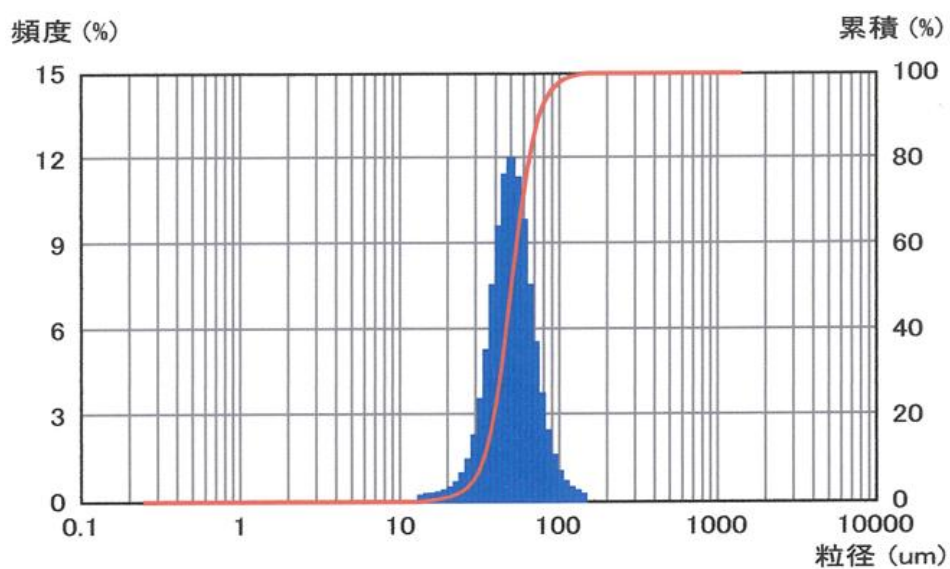


図7 スプレードライヤで作製したハウレンソウパウダーの粒度分布（2回目）
 (20%懸濁液、30%アセトニトリル)

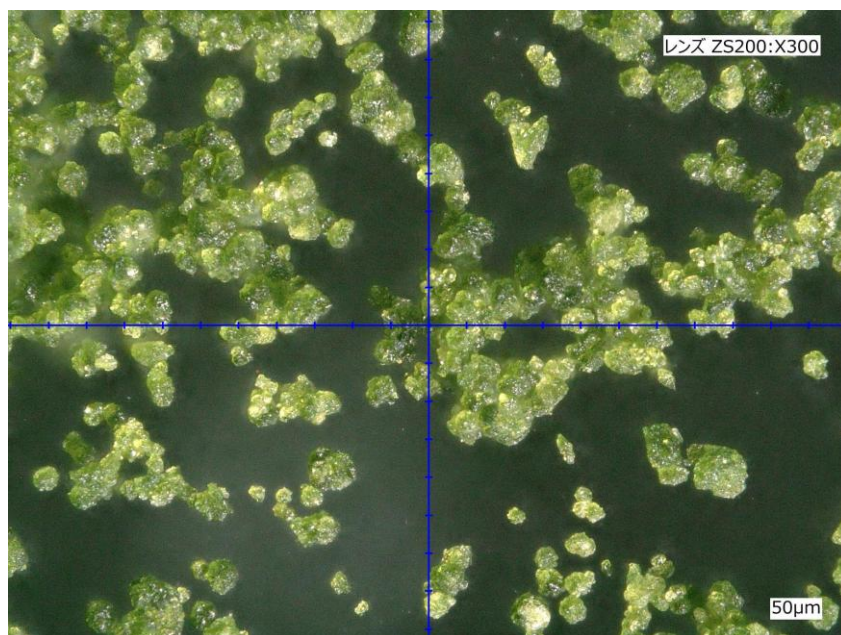


図8 スプレードライヤで作製したハウレンソウパウダーの顕微鏡写真
(15%懸濁液、30%アセトニトリル)

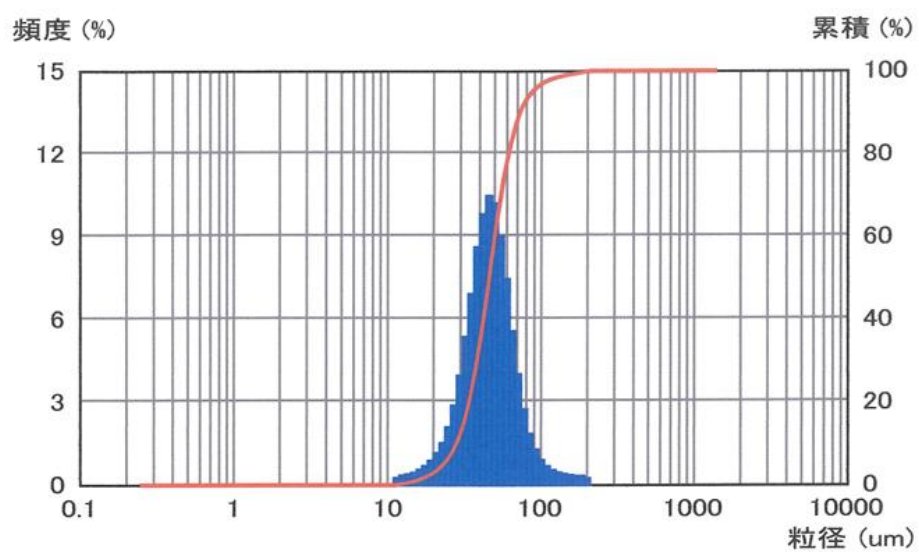


図9 スプレードライヤで作製したハウレンソウパウダーの粒度分布
(15%懸濁液、30%アセトニトリル)