

超感度エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いた乾しいたけの栽培方法及び原料原産地判別の簡易・迅速測定法の検討(第1報)

森 良種¹、門倉雅史¹、坂部 寛¹、
深井隆行²、的場吉毅²、田村浩一²

Yoshitane MORI¹, Masashi KADOKURA¹, Hiroshi SAKABE¹,
Takauki FUKAI², Yoshiki MATABA², Kouichi TAMURA²

要 約

超感度エネルギー分散型蛍光X線分析装置(新型EDXRF)を用いて、事前に ICP分析により濃度を測定した乾しいたけ 16サンプルを試料として、P, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb 及び Cd の蛍光 X 線スペクトルを測定した。その結果、ICP分析による濃度測定値(ppm)と蛍光X線強度(cps)は、いずれの元素とも高い相関を示すことが確認された。以上により、新型EDXRFが乾しいたけの栽培方法及び原料原産地の簡易・迅速判別に利用できる可能性が示唆された。

1. はじめに

現在、農林水産消費安全技術センターでは、ネギ¹⁾、タマネギ²⁾、黒大豆³⁾などの食品を対象に原産地判別技術として、ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分析装置)及びICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析装置)による無機元素測定法が実用化されている。しかし、この手法は試料の酸分解等前処理工程が複雑で時間を要するため、簡易かつ迅速に多数の検査が行える食品の原産地判別技術が求められている。

一方、従来の蛍光X線による食品中の微量の無機元素の分析は検出限界が高いため困難であったが、最近、X線励起光学系及び Peltier冷却高計数率半導体検出器等の技術開発により、元素の検出限界が従来の装置より約10倍以上向上した超感度のエネルギー分散型蛍光X線分析装置(新型EDXRF)が実用開発された。本装置を用いることにより、食品中の無機元素を試料の酸分解の必要がなく、簡易で迅速に sub-ppmオーダーの分析が可能となった⁴⁾。

そこで、本研究ではこの新型EDXRFを用いた乾しいたけの栽培方法及び原料原産地判別のための簡易・迅速測定法の開発について、今回は ICP濃度とX線強度との回帰線の作成、相関係数、検出下限及び定量下限について検討したので報告する。

¹ (独)農林水産消費安全技術センター本部横浜事務所

² エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)

2. 実験方法

2.1 蛍光X線分析装置の構成

本研究に用いた分析装置はエネルギー分散型蛍光X線分析装置 SEA1200VX(SII製)で、装置の構成を図1に示す。X線管球から発生したX線は、1次フィルターを通すことで測定元素を効率よく励起するエネルギー分布にすることができる。1次フィルターは、通常 Al, Ni, Mo など測定する場合に用いており、着目元素によってフィルターの使い分けを行う。通常は測定元素の蛍光X線エネルギーに近い元素をまとめて同時に測定する。1回の測定に要する時間は約5～15分である。試料から発生した蛍光X線は半導体検出器で電気信号に変換された後、波高分析器等の計数回路を通してパソコンに測定元素の蛍光X線スペクトル情報等を収集する仕組みとなっている。

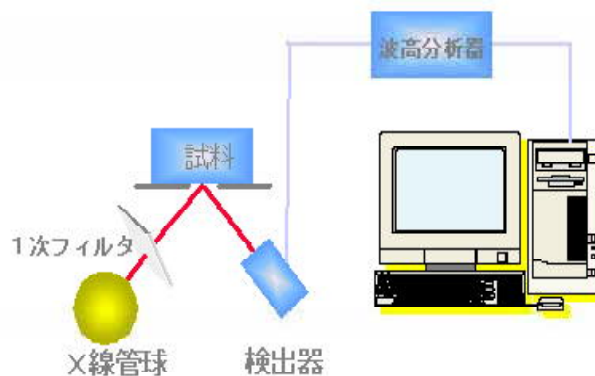


図1 エネルギー分散型蛍光X線分析装置の構成図

2.2 測定試料

由来の確かな乾しいたけで事前に ICP-AES 及び ICP-MS で無機元素の濃度を測定した中国産菌床栽培品 8サンプル、中国産原木栽培品 3サンプル、日本産原木栽培品 5サンプルの計16サンプルを用いた(図2)。



図2 試料に用いた乾しいたけの写真

2.3 試料調製

セラミックナイフを用いて乾しいたけの柄、傘裏面のヒダを除き、ポリエチレン製袋に入れ、袋の上から8等分程度に割り、テフロン製蒸発皿に試料を乗せ、恒温乾燥機を用いて105℃で2時間乾燥し、ポリエチレン製袋に入れ、袋の上から手で揉み、さらに乳棒で叩くようにして粉末状にしたものを蛍光X線測定用の試料容器に約5g封入した。

2.4 測定元素

測定元素はP, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb及びCdの8元素である。

2.5 蛍光X線スペクトルの測定

管電圧、管電流及び1次フィルターを測定元素のピーク・バックグラウンド比が最も低くなるよう最適化した測定条件を設定した。ただし、CdはSEA1300VXで測定した。表1に測定条件を示す。設定した測定条件で各元素について蛍光X線スペクトルを測定した。

表1 測定条件

測定元素	P	K	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Cd
管電圧 (kV)	15	50			50			50
管電流 (μA)	1000	200			1000			400
1次フィルター	Al : 25 μm	Al : 200 μm			Ni : 110 μm			Mo : 150 μm
測定時間 (sec)	100	100			300			1000

3. 結果及び考察

20 keV以下のエネルギー分析における各元素の蛍光X線スペクトルの測定例を図3に示す。管電圧50 kV、管電流1000 μA及び1次フィルターにNiを用いた測定条件により、蛍光X線のピーク・バックグラウンド比(P/B比)を最適化した結果、Fe, Cu, Zn及びRbの各元素ともにP/B比の大きな良いスペクトルが得られた。(5 keV以下、10 keV以下、20 keV以上のエネルギー分析結果については省略する。)

そこで、P, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb及びCdを測定元素としてICP分析による濃度測定値(ppm)と蛍光X線強度(cps)を比較したところ、いずれの元素とも比較的高い相関を示すことが確認された。(図4にZnの蛍光X線スペクトル、図5にICPと新型EDXRFによる濃度定量値の比較を示す。他の元素については省略する。)また、各元素の検量線の相関係数、各元素の検量線のバックグラウンドの3σから検出下限及び10σから定量下限をまとめたものを表2に、各元素の検量線を図6に示す。これにより、新型EDXRFはP, K以外はsub-ppmのオーダーの分析が可能であることが確認された。また、ICP-AES及びICP-MSでは定量が困難なSについて新型EDXRFで測定が可能であり、栽培方法及び原料原産地によるSの強度の差を確認した(図7)。

今回試料に用いた乾しいたけに関しては、無機元素組成は、菌床栽培品(中国産)が原木栽培品(中国産、日本産)よりP, K, Cu及びZnの濃度が高く、また、原木栽培品では中国産が日本産よりP, Mn, Cu, Fe及びCdの濃度が高いことを明らかにした。このことは、

門倉ら⁵⁾の ICP分析による報告と同様な傾向であった。

以上により、乾しいたけの原料原産地の簡易・迅速判別に ICP-AES 及び ICP-MS の代替として新型蛍光 X 線分析装置(新型EDXRF)が利用できる可能性が示唆された。

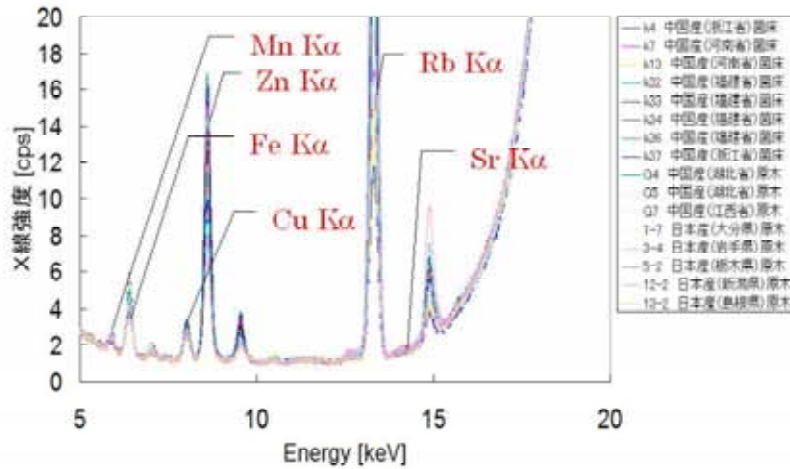


図3 乾しいたけの蛍光X線スペクトル(20KeV 以下)

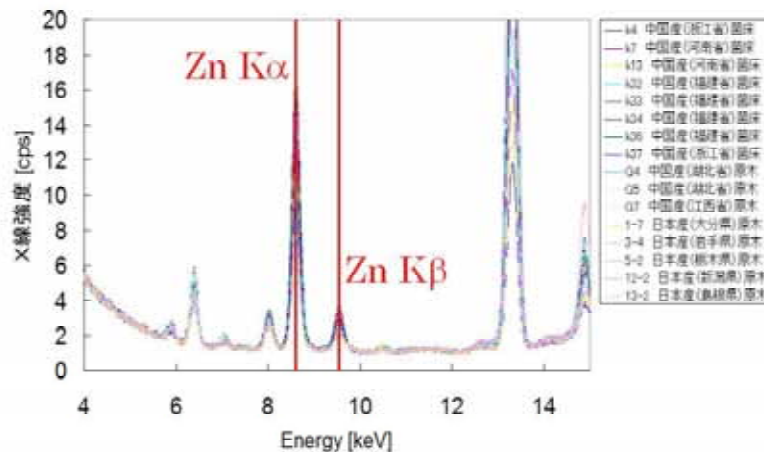


図4 Znの蛍光X線スペクトル

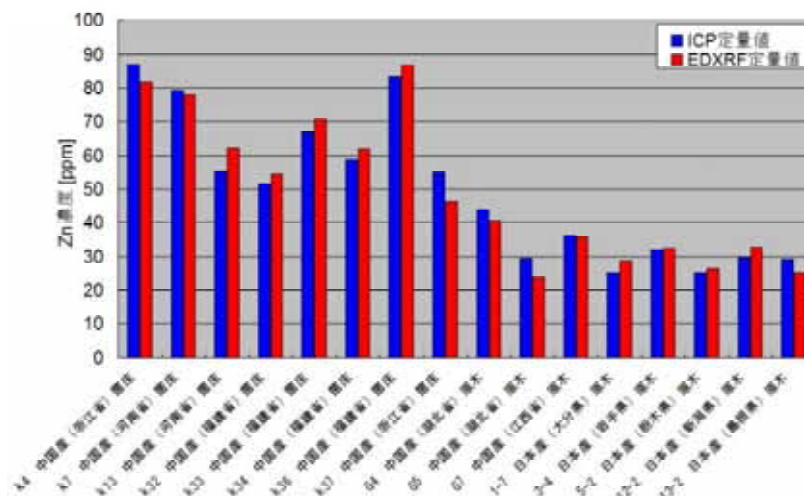


図5 ZnのICPとEDXRFによる濃度定量値の比較

表2 各元素の検量線の相関係数,検出下限及び定量下限

$$3\sigma \text{検出下限} \quad C_{DL} = \frac{3 \sqrt{\frac{n_R}{T_L}}}{S}$$

$$10\sigma \text{検出下限} \quad C_{DL} = \frac{10 \sqrt{\frac{n_R}{T_L}}}{S}$$

$S = \frac{n_P}{C_S}$: 感度 T_L : Live Time C_S : 標準試料中の着目元素濃度

着目元素	P	K	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Cd
相関係数	0.94	0.70	0.76	0.84	0.75	0.96	0.97	0.91
検出下限 (ppm)	120	20	0.77	1.5	0.45	0.32	0.095	0.18
定量下限 (ppm)	380	66	2.6	5	1.5	1.1	0.32	0.6

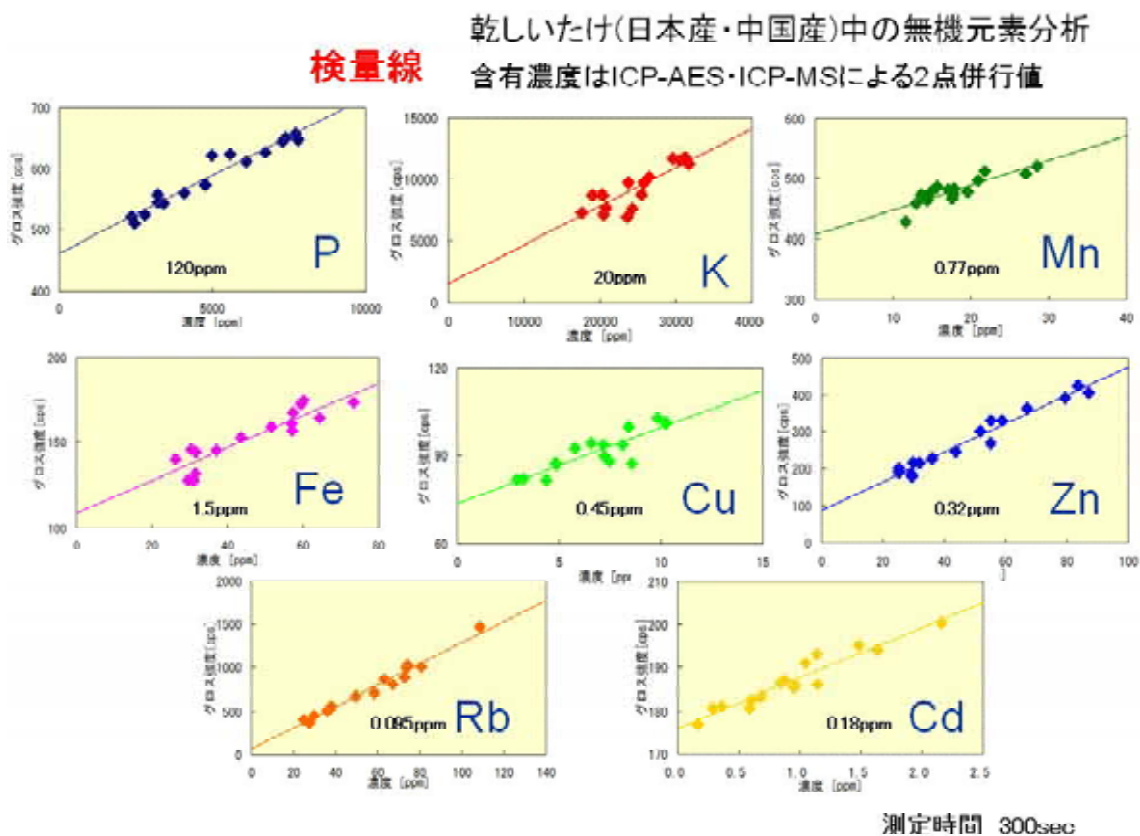


図6 測定元素のICPとEDXRFによる検量線

注: 数値は元素の検出下限値

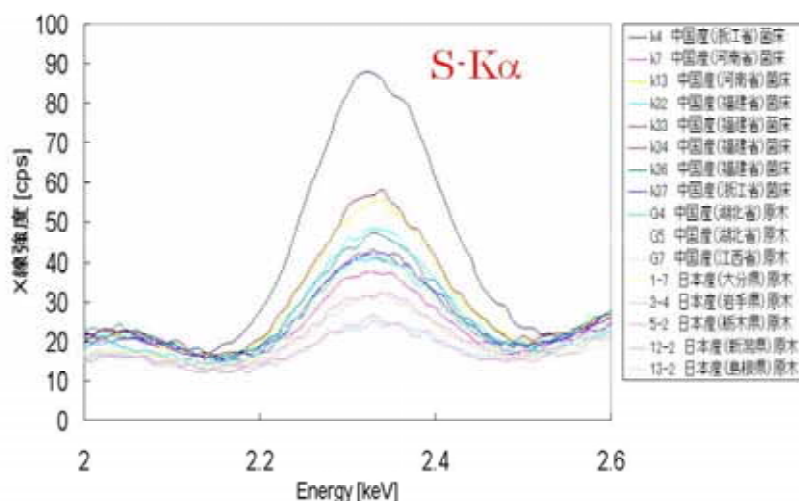


図7 Sの蛍光X線スペクトル

4. まとめ

超感度のエネルギー分散型蛍光X線分析装置(新型EDXRF)を用いて、由来の確かな乾しいたけで濃度既知の中国産菌床栽培品8サンプル、中国産原木栽培品3サンプル及び日本産原木栽培品5サンプルの計16サンプルを試料として、P, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb及びCdの8元素の蛍光X線スペクトルを測定した。その結果、ICP分析による濃度測定値(ppm)と蛍光X線強度(cps)の回帰線は、いずれの元素とも高い相関を示すこと確認された。また、ICP-AES及びICP-MSでは測定が困難なSに新型EDXRFで栽培方法及び原料原産地による差を確認した。以上により、新型EDXRFが乾しいたけの栽培方法及び原料原産地判別の簡易・迅速判別に利用できる可能性が示唆された。

5. 文献

- 1) Ariyama, K., Horita H., Yasui, A., *J.Agric.Food Chem.*, 52, 5803 (2004).
- 2) Ariyama, K., Aoyama, Y., Mochizuki, A., Homura, Y., Kadokura, M., Yasui, A., *J. Agric. Food Chem.*, 55, 347-354 (2007).
- 3) 法邑雄司、鈴木忠直、小坂英樹、堀田博、安井明美：日本食品科学工学会、vol53, No12, 619-626 (2006).
- 4) 深井隆行、的場吉毅、安井明美、進藤久美子、森良種、田村浩一：日本食品科学工学会第53回大会講演集, P112, 神奈川 (2006).
- 5) 門倉雅史、臼井裕一、有山 薫：日本食品科学工学会, vol53, No9, 489-497 (2006).