

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2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、乾しいたけ(中国産菌床栽培品 31サンプル, 中国産原木栽培品 36サンプル, 日本産原木栽培品 39サンプル) 106サンプルを試料として、P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Pb, Rb 及び Sr の 13元素の蛍光X線スペクトルを測定した。栽培方法、原料原産地を判別するための判別関数を構築した。その結果、菌床と原木の判別は Zn の 1元素で判別率 100 %、日本産原木と中国産原木との判別は Fe, Cu, Pb, S, Br 及び Cl の 6元素で 93.3 %、日本産原木と中国産菌床の判別は P, Cu, Zn, Pb, Mn, Br 及び Cl の 7元素で 95.3 %となった。新型 EDXRF を用いることにより、乾しいたけの栽培方法及び原料原産地の判別を簡易・迅速に実施できる可能性が示唆された。

1. はじめに

第1報¹⁾では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、濃度既知の乾しいたけ 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)の回帰線は、いずれの元素とも良好な相関を示すことを確認した。一方、梁田らはエネルギー分散型蛍光X線分析装置(Epsilon5(PANalytical製))を用いたハウレンソウ²⁾の産地判別を報告している。しかしサンプル数が少なく判別関数の構築までは言及していない。そこで、本研究では新型 EDXRF を用いて乾しいたけの X線強度から判別関数を構築し、栽培方法及び原料原産地の判別の可能性を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 装置

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)である。

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乾しいたけ中国産菌床栽培品 31サンプル, 中国産原木栽培品 36サンプル, 日本産原木栽培品 39サンプルの計106サンプルを用いた(表1)。

表1 供試サンプル一覧

日本国産原木		中国産原木		中国産菌床	
産地名	試料番号	原産国省	試料番号	原産国省	試料番号
大分県	1-1	中国(安徽省)	G1	中国(福建省)	K1
大分県	1-2	中国(安徽省)	G2	中国(福建省)	K2
大分県	1-3	中国(陝西省)	G8	中国(浙江省)	K5
大分県	1-5	中国(陝西省)	G10	中国(浙江省)	K6
大分県	1-6	中国(福建省)	G11	中国(河南省)	K8
大分県	1-8	中国(安徽省)	G20	中国(河南省)	K9
大分県	1-9	中国(不明)	G21	中国(浙江省)	K11
大分県	1-10	中国(安徽省)	G22	中国(浙江省)	K12
大分県	1-11	中国(河南省)	G23	中国(河南省)	K14
大分県	1-13	中国(安徽省)	G24	中国(河南省)	K15
大分県	1-14	中国(河南省)	G25	中国(河南省)	K17
宮崎県	2-1	中国(不明)	G26	中国(福建省)	K20
宮崎県	2-2	中国(陝西省)	G27	中国(河南省)	K21
宮崎県	2-3	中国(河南省?)	G28	中国(福建省)	K22
宮崎県	2-4	中国(陝西省洋県)	G33	中国(福建省)	K23
宮崎県	2-5	中国(湖北省元安県)	G34	中国(河南省)	K24
宮崎県	2-6	中国(河南省西峡)	G35	中国(福建省)	K25
宮崎県	2-7	中国(陝西省)	G36	中国(福建省)	K27
岩手県	3-1	中国(福建省)	G37	中国(福建省)	K29
岩手県	3-2	中国(福建省)	G38	中国(福建省)	K30
岩手県	3-3	中国(福建省)	G39	中国(福建省)	K31
愛媛県	4-1	中国(浙江省)	G40	中国(福建省)	K35
愛媛県	4-2	中国(陝西省)	G41	中国(浙江省)	K38
愛媛県	4-3	中国(安徽省)	G42	中国(浙江省)	K39
栃木県	5-1	中国(江西省)	G43	中国(浙江省)	K40
熊本県	6-1	中国(安徽省)	G44	中国(浙江省)	K41
熊本県	6-2	中国(河南省)	G45	中国(不明)	K42
静岡県	7-1	中国(湖北省)	G46	中国(不明)	K43
静岡県	7-2	中国(不明)	G49	中国(浙江省)	K56
長崎県	8-2	中国(不明)	G50	中国(福建省)	K57
岡山県	9-1	中国(不明)	G51	中国(福建省)	K58
岡山県	9-2	中国(湖北省元安県)	G52		
茨城県	10-1	中国(江西省南平県)	G53		
茨城県	10-2	中国(安徽省祁門県)	G54		
福島県	11-1	中国(河南省)	G55		
福島県	11-2	中国(安徽省)	G56		
新潟県	12-1				
高知県	15-1				
高知県	15-2				
39試料		36試料		31試料	

2.3 試料調製

前報¹⁾と同様に行った。

2.4 測定元素

測定元素は P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Pb, Rb, 及び Sr の 13 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、1次フィルタを測定元素のピ - 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。表2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2 測定条件

着目元素	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Fe	Cu	Zn	Br	Pb	Rb	Sr
管電圧 (kV)	15					50			50					
管電流 (μA)	1000					200			1000					
1次フィルタ	Al : 25μm					Al : 200μm			Ni : 110μm					
測定時間 (sec)	100					100			300					
使用機器	SEA 1200VX													

2.6 散乱線による測定蛍光X線強度の規格化

測定した各元素の蛍光X線のスペクトルをX線管球のRhから発生するコンプトン散乱線によりX線強度を規格化した。

2.7 統計解析

線形判別分析は、統計解析ソフト(stattソフトジャパン製 Statistica 06J Pro)により行った。

3 . 結果及び考察

3.1 栽培方法の判別

栽培方法(菌床と原木)の判別はZnの1元素のみで判別が可能で判別の中率は100%であった(図1)。そこで下記の判別関数を構築した。

$$X_1 = 0.2092[Zn] - 12.4657$$

$$Y_1 = 0.4131[Zn] - 48.4830$$

ここで、[Zn]は散乱X線補正強度(CPS/mA)を示す。これらの式にX線強度値を代入し、得られた値が $X_1 > Y_1$ の場合は原木栽培品、 $Y_1 > X_1$ の場合は菌床栽培品と判別する。

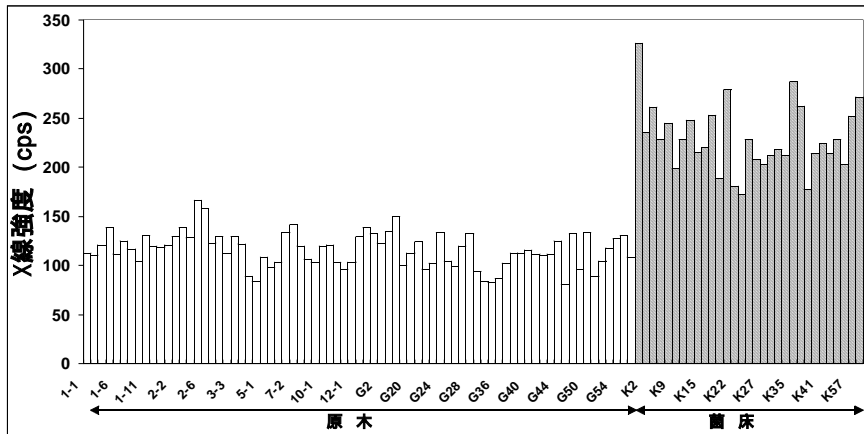


図1 原木と菌床の Zn の X 線強度比較

3.2 原料原産地の判別

3.2.1 日本産原木栽培品と中国産原木栽培品との判別

既報³⁾の Fe, Cu 及び Pb の 3 元素で構築した判別関数による判別率は全体で 78.7 % (日本産原木栽培品 79.5 %, 中国産原木栽培品 77.8 %)と低い値が出た。そこで ICP-AES 及び ICP-MS では定量が困難な S, Br 及び Cl の 3 元素を追加すると判別率は全体で 93.3 % (日本産原木栽培品 97.4 %, 中国産原木栽培品 88.9 %)と大幅に向上した。

下記に構築した判別関数を記す。

$$X_2 = 0.031[S] + 0.449[Fe] + 0.242[Cu] + 11.435[Pb] + 21.455[Br] - 0.011[Cl] - 420.423$$

$$Y_2 = 0.039[S] + 0.506[Fe] - 0.112[Cu] + 16.602[Pb] + 18.053[Br] - 0.033[Cl] - 429.577$$

ここで、[S], [Fe], [Cu], [Pb], [Br]及び[Cl]は、それぞれの元素の散乱X線補正強度 (CPS/mA)を示す。これらの式にX線強度値を代入し、得られた値が $X_2 > Y_2$ の場合は日本産原木栽培品、 $X_2 < Y_2$ の場合は中国産原木栽培品と判別する。原木間の Pb と Br の散布図(図2)から X_2 と Y_2 により Pb と Br で日本産原木栽培品と中国産原木栽培品がほぼ区別できていることがわかるため、新型EDXRFを使用すれば、中国産原木栽培品、日本産原木栽培品及び中国産菌床栽培品の3つが判別できる。

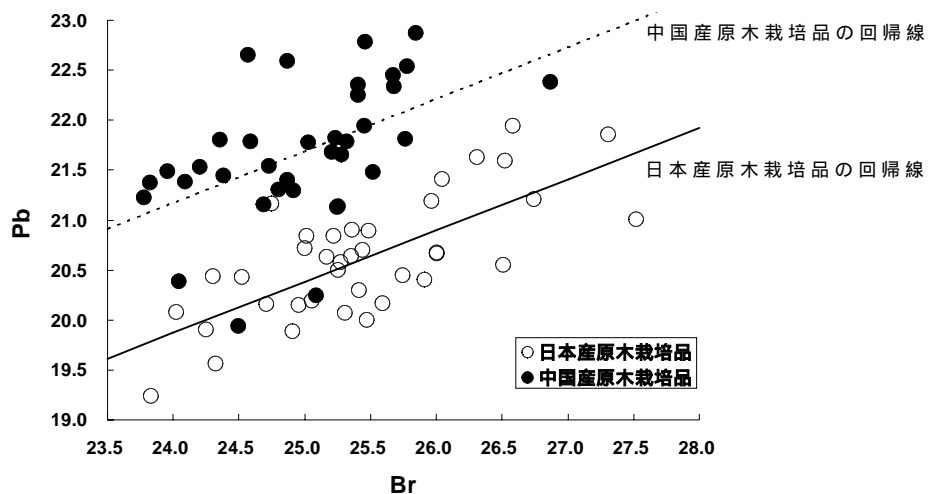


図2 日本産と中国産との原木栽培における Pb と Br との関係

3.2.2 日本産原木栽培と中国産原木栽培と中国産菌床栽培の判別

P, Cu, Zn, Pb 及び Mn の 5 元素で構築した判別関数による判別率的中率は全体で 88.7 % (日本産原木栽培品 84.6 %, 中国産原木栽培品 83.3 %, 中国産菌床栽培品 100 %) と既報³⁾ (全体で 93.3 % (日本産原木栽培品 86.7 %, 中国産原木栽培品 100 %, 中国産菌床栽培品 100 %) より少し低い値が出た。そこで ICP-AES 及び ICP-MS では測定が困難な Br 及び Cl の 2 元素を追加すると判別率的中率が全体で 95.3 % (日本産原木栽培品 94.9 %, 中国産原木栽培品 91.7 %, 中国産菌床 100 %) と大幅に向上した。

下記に構築した判別関数を記す。

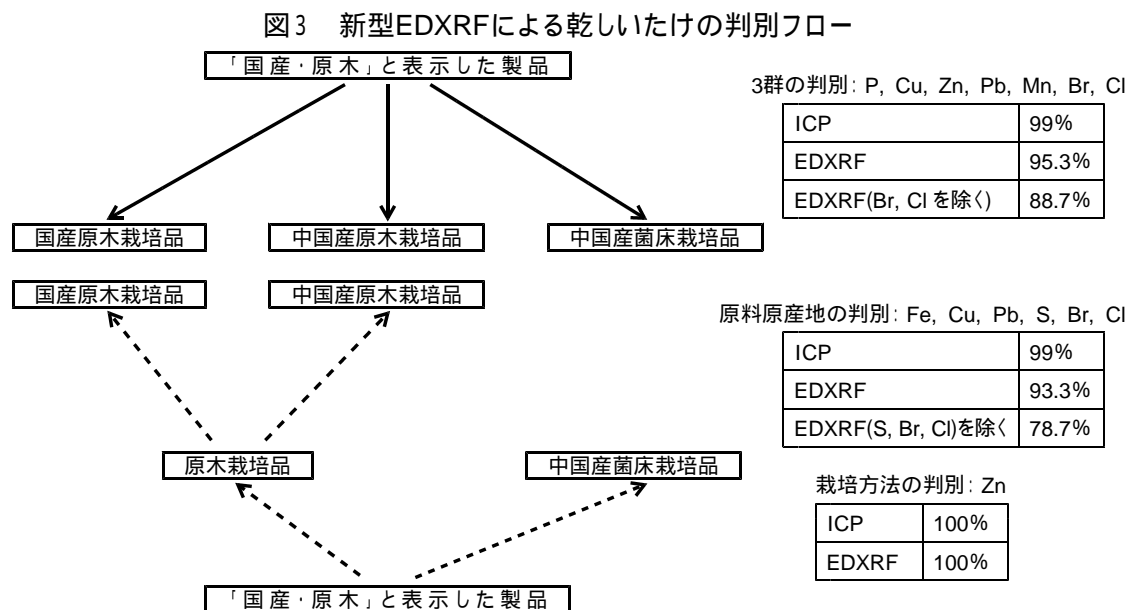
$$X_3 = -0.032[P] + 3.385[Cu] - 0.545[Zn] + 10.284[Pb] + 25.177[Br] + 0.009[Cl] - 0.219[Mn] - 439.238$$

$$Y_3 = -0.013[P] + 3.316[Cu] - 0.539[Zn] + 14.015[Pb] + 22.221[Br] - 0.020[Cl] - 0.213[Mn] - 439.127$$

$$Z_3 = 0.023[P] + 1.505[Cu] - 0.029[Zn] + 18.726[Pb] + 18.578[Br] + 0.013[Cl] - 0.435[Mn] - 457.785$$

ここで、[P], [Cu], [Zn], [Pb], [Br], [Cl] 及び [Mn] は、それぞれの元素の散乱 X 線補正強度 (CPS/mA) を示す。これらの式に X 線強度値を代入し、得られた値が $X_3 > Y_3$, Z_3 の場合は日本産原木栽培品、 $Y_3 > X_3$, Z_3 の場合は中国産原木栽培品、 $Z_3 > X_3$, Y_3 の場合は中国産菌床栽培品と判別する。これまでの、乾しいたけの判別フローを図 3 に示す。

以上により、新型 EDXRF で乾しいたけの栽培方法及び原料原産地の判別が ICP-AES 及び ICP-MS を用いた既報³⁾ とほぼ同程度の高い判別率的中率を達成できることが確認できた。特に、ICP-AES 及び ICP-MS で測定が困難な Br, S 及び Cl の 3 元素を判別関数に導入することにより乾しいたけの栽培方法及び産地の判別率的中率が大幅に向上するという知見を得た。新型 EDXRF は酸分解による前処理が不要で、多元素同時分析が可能で、1 サンプル当たり 500sec 程度で測定できるので、試料の無機元素組成の情報を短時間に収集することができる。今回の試験結果の限りでは、新型 EDXRF を用いることにより、乾しいたけの栽培方法及び原料原産地の判別を簡易・迅速測定に実施できる可能性が示唆された。



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、由来の確かな濃度既知の乾しいたけ(中国産菌床栽培品 31サンプル, 中国産原木栽培品 36サンプル, 日本産原木栽培品 39サンプル)106サンプルを試料として、P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Pb, Rb 及び Sr の13元素の蛍光X線スペクトルを測定した。測定した各元素の蛍光X線のスペクトルをコンプトン散乱線により蛍光X線強度を規格化し、それを用いて栽培方法及び原料原産地を判別するための判別関数を構築した。その結果、菌床栽培品と原木栽培品の判別は Zn の1元素で判別率100 %、日本産原木と中国産原木との判別は Fe, Cu, Pb, S, Br 及び Cl の6元素で 93.3 %、日本産原木栽培品と中国産原木栽培品と中国産菌床栽培品の判別は P, Cu, Zn, Pb, Mn, Br 及び Cl の7元素で 95.3 %となった。以上により、新型EDXRFは乾しいたけの栽培方法及び原料原産地の判別を簡易・迅速測定に実施できる可能性が示唆された。

5 . 文 献

- 1) 森 良種、門倉雅史、坂部寛、深井隆行、的場吉毅、田村浩一：農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告，No32，12-17 (2008).
- 2) 梁田陽子、保倉昭子、松田賢士、水平学、中井泉：分析化学(Bunseki Kagaku), vol56, No12, 1053-1061 (2007).
- 3) 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).