

米中カドミウムの高感度分析と管理体制への提案

村岡弘一, 栗津正啓, 宇高 忠, 谷口一雄

High Sensitive Analysis of Cadmium in Rice and Approach to Management System

Koichi MURAOKA, Masahiro AWAZU, Tadashi UTAKA and Kazuo TANIGUCHI



米中カドミウムの高感度分析と管理体制への提案

村岡弘一，粟津正啓，宇高 忠，谷口一雄

High Sensitive Analysis of Cadmium in Rice and Approach to Management System

Koichi MURAOKA, Masahiro AWAZU, Tadashi UTAKA and Kazuo TANIGUCHI

Techno X Co., Ltd.

5-18-20, Higashinakajima, HigashiYodogawa-ku, Osaka 533-0033, Japan

(Received 22 January 2011, Revised 4 February 2011, Accepted 8 February 2011)

An energy dispersive X-ray fluorescence analyzer has been used to screen the hazardous heavy elements as a non-destructive manner with rapid and high reproducibility. On the other hand, with the increasing wide varieties of measuring samples, more sensitivity of lower limits of detection has been requested. To satisfy these demands, we have developed a portable and resource-saving EDX analyzer using a miniature X-ray tube of 50 W, an optical system with optimized primary beam filter and a portable semiconductor detector with Peltier cooling system. In this study, based on the measurement data obtained by sensitive quantitation of cadmium in rice that is catching public attention, we emphasize the approach to the management system of cadmium concentration. And regarding detector of hard X-ray element by this instrument, we also introduce some X-ray optical technologies and hardware configurations.

[Key words] Portable and resource saving EDX analyzer, SDD with Peltier cooling system, Cadmium analysis in rice, Detection of hard X-ray element

エネルギー分散型蛍光X線分析装置は、迅速且つ再現性のある非破壊分析法として、有害重金属のスクリーニングに用いられている。測定試料の多様化が進む一方、検出感度はより高感度化が求められている。この要求に応えるために、50 Wの小型X線管、最適化されたフィルタ光学系そしてペルチェ冷却方式の半導体検出器を備えた小型、省力型のエネルギー分散型蛍光X線分析装置を開発した。本報告では、食品中で注目されている米中カドミウムの高感度定量結果より、今後食の安全性の観点から強化されるカドミウム濃度について開発装置を用いた管理体制の提案を行う。また、本方式による硬X線元素の検出について、幾つかの技術要素をハード構成と共に紹介する。

[キーワード] 小型・省力化型 EDX，ペルチェ冷却 SDD，米中カドミウム分析，硬 X 線元素の検出

1. はじめに

日本は江戸時代から金、銅および亜鉛等の非

鉄金属の製造が盛んに行われていた。その際、有害重金属として例えばカドミウム (Cd) などは利用されず鉱廃水として排出されていた。富山

県神通川流域では、鉱山掘削による亜鉛製錬の未処理廃水により、下流域に甚大なCd汚染を引き起こした。この汚染から発症した“イタイイタイ病”の事例は誰もが知るところである。

現在、重金属濃度の測定は公定法に準ずる装置を用いた大規模な管理体制の徹底化が布かれており、現行の成分規格において定められている試験法は、原子吸光光度法（AAS: Atomic Absorption Spectrometry）誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry）および誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry）が挙げられる。ジチゾン・クロロホルム法については、有害試薬であるクロロホルムを使用するため、試験法から外されることが決定している。

2005年7月に開催されたコーデックス委員会総会（CAC: Codex Alimentarius Commission）で、食品中のCd含有量は、国際基準値が採用されたものが多品目に亘った米もその対象の1つに挙げられ、精米中のCd基準値0.4ppmが決定された。この基準値の根拠は、FAO/WHO合同食品添加物専門家会議（FECFA: Joint FAO/WHO Expert Committee on food Additives）において、各国からの資料に基づき、本基準値によるカドミウム総摂取量の影響を総合的に評価した結果から採択されたものである。それに伴い、厚生労働省による食品衛生審議会食品衛生分科会食品規格部会では、食品摂取からのリスク管理を徹底させるべく、玄米および精米中のCd含有量の規制基準値を0.4ppmと決定した。2011年2月28日から施行される。しかし、この規制に対応するため、莫大な検体試料の測定が予想される。現行の公定法では、前処理として試料の酸分解に使用された廃液処理の問題、分析結果が得られ

るまでの時間、そしてさらに多額な分析費用が現場サイドで問題視されているのは事実である。

今回、この課題を現場サイドで簡便、且つ、迅速に対応するためCdの超微量レベルの定量分析に特化した専用装置を開発した。本装置では、米中のCdを前処理無しで、且つ、定量限界0.3ppmでの分析を可能とした。これを基に、公定法の管理をより潤滑に運用できるEDXの有用性をAAS定量値との比較検証から報告する。

2. 米とカドミウムの関係

2.1 カドミウムの汚染原因

冒頭にあげたイタイイタイ病は、鉱物由来の溶出Cdを飲料水や食物を媒体として体内に摂取したことが直接的な原因であった。過去、亜鉛は鉱山から鉱物を掘削・製錬することで採取されていたが、実はこの鉱物がCdを不純物として約1から5%含有する閃亜鉛鉱であったため、製錬工程の廃水をそのまま流出させたことで河川下流域の土壌から食物に吸収・蓄積した結果、日本人が主食とする食物が米であったことも加わり、大規模なCd汚染を招いてしまった。そのため、カドミウムと公害病は深い因果関係を持つ結果となり、米への安全管理がより高まったと言える。

2.2 カドミウム規制基準値に対する日本の対応

CACによるCd国際基準値が精米中0.4ppmと決定したことにより、日本でのCd含有基準は大幅に見直された。従来は、検体対象を玄米のみで0.4ppm以下は食用、0.4以上1.0ppm未満の汚染米は非食用（工業用、例えば糊の原料）として、社団法人全国米麦改良協会が買い上げを実施している。また、1.0ppm以上の場合は、焼却処分されている。法改正後は、検体対象を玄米および精米として、0.4ppm未満は食用、それ以上は焼

却処分とし、工業用利用も廃止の見込みである。ちなみに各国の米中Cd規制値は、タイ・豪州が0.1ppm、EU・韓国・中国が0.2ppm、台湾が0.5ppmに決められている¹⁾。

3. 分析装置の概要

3.1 最適な励起光学系システムの開発

従来検討していたCd-K線励起の1次フィルタ法の最適化²⁾では、バックグラウンド(BG: Background)と検出器システム由来の不感時間(DT: Dead Time)にかなりの制約を受けるため、sub-ppmの定量精度を確保するには限界があった。一般的に、測定時の管電圧をCd-K_{ab}(K線吸収端)に最大に寄与する励起電圧まで上げる方法³⁾や検出器の有感層を厚くすることでCd-K α 線の吸収効率を向上させることは検討されたが、上記の課題をクリアするに至らなかった。また、EDX方式は、半導体検出器を用いることで多元素同時分析を可能にしているが、BG成分の計数も同時に処理しているため、有効なデータを処理できるDTでの測定が必要となる。

そこで今回、上記の問題を解決するために、複数

の検出器を用いた同時計測を行ったことで、効果的な特性X線強度を得ることに成功した。計測時間を増した場合、Cd-K α 線の正味強度(Signal)とBG強度(Noise)は、ほぼ一定に増加する傾向が得られたことから、EDX方式において計測時間に伴う定量精度の向上を確認できた。本装置は、2本のSDD(Silicon Drift Detector)を搭載した。

フィルタ法を用いてBGをより低減させる手法も同時に検証した。X線管から発生した制動放射を含むX線は、1次フィルタにより、目的元素成分を効率良く励起するために最適化され、試料に照射される。試料内の元素が励起され、特性X線および散乱X線も含んだ状態で検出されるが、実は、X線管と検出器が試料面の垂線に対し、等角度の配置にある場合、検体試料からのX線散乱成分が大きく寄与する。この寄与が連続X線散乱成分の場合には、BGの増大およびDTの上昇が起こる。そこで、試料から発生したX線の主軸に対して、2本の検出器をそれぞれ30°振った状態で配置(上部からの光学系をFig.1参照)し、且つ、発生したX線受光角度を30°と低角度にしたことで、特性X線をより有効に計数することが可能となった⁴⁾。詳細はFig.2に示

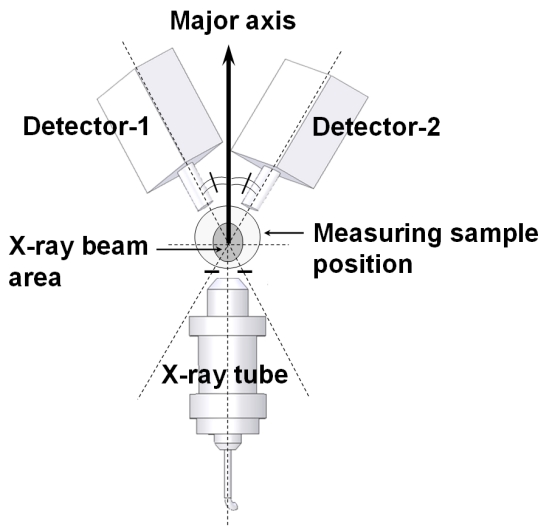


Fig.1 Diagram for an optical system from the top view.

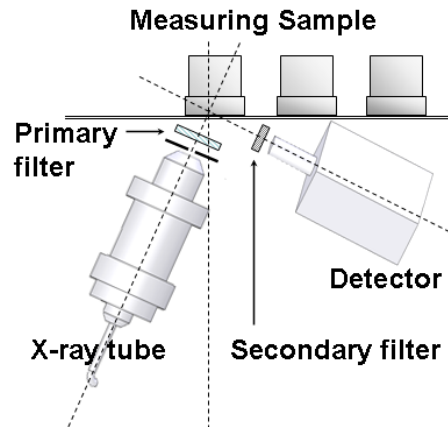


Fig.2 Diagram for the optimized primary beam filter optical system.



Photo.1 Analyzer for EDX with portable and resource saving “FD-03F”.

した光学系を参照。

最適励起光学システムの構築により、フィルタ法でも高感度定量を可能にした。

3.2 ハード構成

装置は、エンドウィンドウ型空冷式50 Wのタングステン(W)管球と液体窒素不要で高分解能、且つ、高計数を有するSDD2本で構成した。SDDは、有効面積30 mm²を用い、Peltier冷却でエネルギー分解能は、Mn-K α 線(5.894 keV)で145 eVの性能を有している。計数回路にはDSP(Digital Signal Processor)を採用し、外部からノート型パソコンでモニタした。開発した装置外観写真をPhoto.1に示す。

4. 実験

4.1 標準試料

市販されている玄米および白米の標準物質を使用して、Cd検量線の評価を実施した。玄米は、国立環境研究所(NIES: National Institute for Environmental Studies)の標準粉体試料を用いた。また、白米は、産業技術総合研究所(AIST: National Institute of Advanced Industrial Science and

Table 1 List of certified material in rice.

Selling agency	Sample name	Certified value (ppm)	Sorts
NIES	No.10-a	0.023 \pm 0.003	Brown rice flour
	No.10-b	0.32 \pm 0.02	
	No.10-c	1.82 \pm 0.06	
NMIJ	7501-a	0.0517 \pm 0.0024	White rice flour
	7502-a	0.548 \pm 0.020	
	7503-a	0.194 \pm 0.020	

Technology)の認証標準物質白米粉末を用いた。後者の標準物質は、JIS Q 0034 (ISO GUIDE 34)に適合する品質管理システムに基づいて作成されたもので、且つ、食品分析の精度管理用である⁵⁾。測定に用いた標準物質名とCd認証値の一覧をTable 1に示す。

これらの標準物質は粉体試料であることから、ポリエチレン製試料セル(内径:25 mm ϕ)に厚さ6 μ m^tのマイラーフィルムを張り、試料重量が約7gになるよう秤量し、粉体そのまま試料とした。

4.2 測定条件と実試料の検討

測定条件をTable 2に示す。1次フィルタにはNiおよびAlフィルタを重ね合わせて使用した。従来よく用いられているMoやZrフィルタと比較し、Cd-K α 線付近のBGが低くなり、有効なPB比となる⁶⁾。今回、実試料となる米粒は、そのまま専用セルに入れ測定を行うため、Cd測定線(Cd-K α 線23.11 keV)の分析深さの評価が必要となる。そのため、玄米を指標に、有効な分析深さの計算を行った。玄米中の構成元素の重量分率は日本食品標準成分表⁷⁾を参考にし、玄米の密度 ρ は1.2 g/cm³と仮定した。

構成元素の重量分率と玄米の全質量吸収係数 $(\mu/\rho)_m$ は以下の式(1)で求まる。

Table 2 Measuring conditions.

Terms	
X-ray tube	W target (50 W)
Exciting voltage-current	50kV - 1.0 mA
Primary filter	Ni 1.0 + Al 0.2 mm ¹
Secondary filter	Al 0.2mm ¹
Detector	Double-SDDs
Efficiency	30 mm ²
Window materials (Thickness)	Beryllium (8 μm ¹)
Measuring time	Live time 500 sec

$$(\mu/\rho)_m = \sum (\mu/\rho)_{mi} W_i \quad (1)$$

ここで、 $(\mu/\rho)_{mi}$ は成分元素 i の質量吸収係数、 W_i は成分元素 i の重量比とする。

入射X線のエネルギーを $I_0(E)$ とすると、深さ t (cm) を透過した後の入射X線エネルギー $I(E)$ は、以下の式(2)となる。

$$I(E) = I_0(E) \cdot \exp(-\mu m \rho t) \quad (2)$$

Cd-K α_{12} 線のエネルギー 23.11keV から、このエネルギーに対する全質量吸収係数 $(\mu/\rho)_{mi(Cd)}$ 、深さ t (cm) で発生した Cd-K α 線の玄米試料透過後のX線強度を算出した。

この計算から、取出角度 30° を加味すると試料深さ 40 mm 以上で Cd-K α 線はほぼ飽和する結果が得られた。また、無限厚みの試料から得ら

れる強度割合 1/2 を計算した場合、同様の角度から試料深さは 3.6 mm となった。以上の計算結果から、専用セルの最大高さ 20 mm に実試料をそのまま入れることで、得られる Cd 測定線の有効深さに対し、透過率 90% の Cd-K α 線を確保できることから、この前処理のみで測定試料とした。

5. 結果および考察

5.1 Cd 検量線および検出下限の算出

標準試料による Cd 検量線を Fig.3 に、実測した NIES 製 3 水準試料の Cd-K α 線付近のピークプロファイルを示す。検量線の直線性

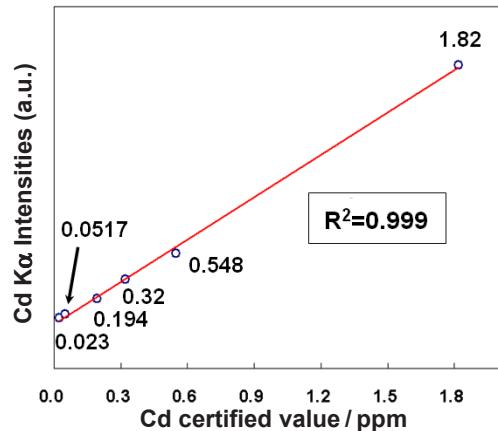


Fig.3 Diagram for the optimized primary beam filter optical system.

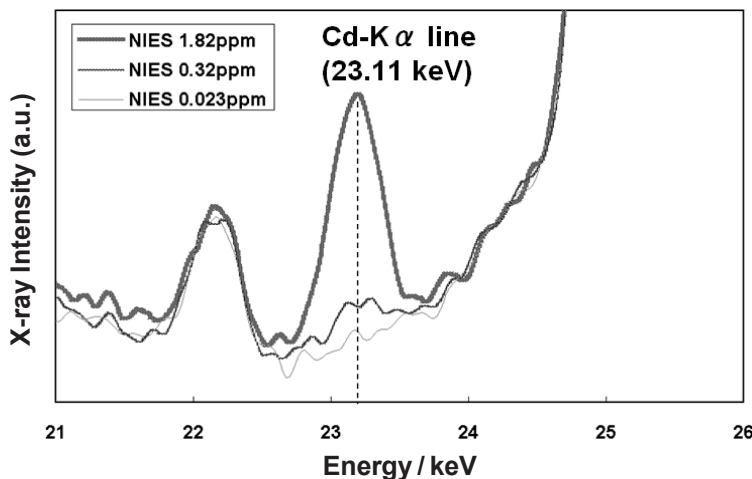


Fig.4 Peak profiles of cadmium in NIES standard samples.

は $R^2 = 0.999$ と良好な結果を得ることが出来た。今回、検出下限 (LLD: Lower Limits of Detection)

Table 3 Repeatability of simple 10 times measurement of NMIJ CRM 7501-a. (cadmium certified value: 0.0517 ± 0.0024 ppm)

N=10	Cd concentration by XRF (ppm)
n1	0.0792
n2	0.0843
n3	0.0326
n4	0.0235
n5	0.0466
n6	0.0467
n7	0.0941
n8	0.1098
n9	0.0538
n10	0.0493
Average	0.0634
SD	0.0295
RSD(%)	46.6

tion) をより正確に判断するため、ブランク試料に近い標準物質 NMIJ CRM-7501-a (Cd 認証値 : 0.0517 ppm) の単純 10 回繰返し試験を行った。得られた標準偏差 σ の 3 倍より、LLD は 88.6 ppb と算出され、定量限界 (LOQ: Limit of quantitation) は標準偏差の 10 倍より、 295 ppb と算出された。Table 3 にブランク試料の再現性結果を示す。

5.2 実試料による定量評価

実試料は玄米を用いて、参考濃度値は、AAS で定量した結果を用いた。今回、Cd 参考濃度値で 0.12 ppm, 0.15 ppm, 0.20 ppm, 0.41 ppm の玄米 4 水準を準備した。装置の定量精度を評価する方法として、 0.20 ppm および 0.41 ppm の玄米 2 水準の単純 100 回繰返し試験を実施した。Fig.5 および 6 に定量した再現性結果を示す。評価の論点



Fig.5 Repeatability of simple 100 times measurement of real rice sample. (AAS analysis value: cadmium 0.20 ppm)

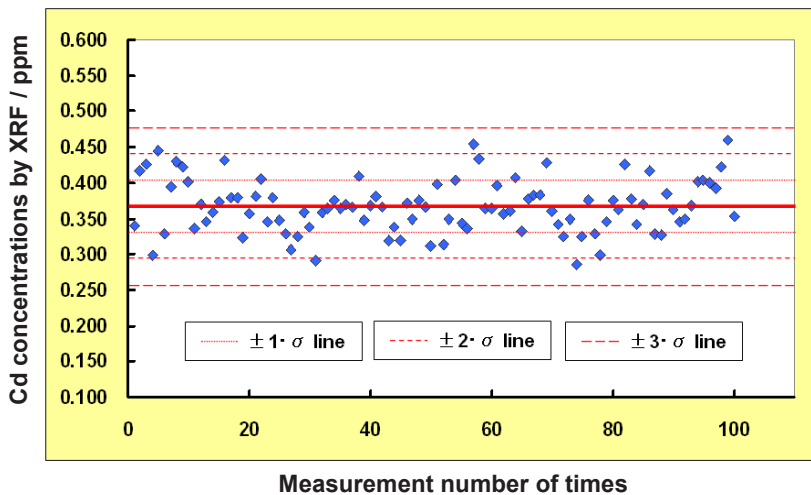
Value estimated by XRF	
Average	0.195 ppm
Min	0.102 ppm
Max	0.263 ppm
SD	0.034 ppm
RSD	17.3 %

Quantitative dispersion from $1 \cdot \sigma$ to $3 \cdot \sigma$.	
A $\pm 1 \cdot \sigma$	0.161 ~ 0.229 ppm
A $\pm 2 \cdot \sigma$	0.128 ~ 0.263 ppm
A $\pm 3 \cdot \sigma$	0.094 ~ 0.297 ppm

として、0.20ppmの試料が規格規制値0.40ppmを超えるデータにより、偽陽性と判定されるかどうか。また、0.41ppmの試料が“仮に想定したスクリーニング管理基準0.20ppm”を下回るデータにより、偽陰性と判定されるかに着目した。再現性試験の結果から、0.20ppmの試料において、定量した最大値は、0.264ppmで、規格規制値0.40ppmを超えるデータは確認されず、0.41ppmの試料において、定量した最小値は0.285ppmとなり、想定した管理基準を下回るデータは確認されなかった。今回検証した実試料2点において、定量の平均値による標準偏差に相当する正規分布⁹⁾から評価した結果においても、異常な値は見られなかった。

この評価を実施した目的は、過去実施された食糧庁（農林水産省の外局として、主要食物の行政事務を取り扱っていた機関）で実施された

日本国米の調査点数37,250点を本装置によるスクリーニングで識別できるかどうかである。食糧庁の調査結果より、国内の米中カドミウム含有量平均は、0.06ppmであり、0.4ppmを超えるものは全体の0.3%（112点）、0.2ppmを超えるものは全体の3%（1118点）と報告されている¹⁰⁾。この調査結果とスクリーニング結果を比較すると、本装置の性能から定量下限も考慮に入れて、0.4ppm以上の濃度は定量精度に問題なく、“偽陰性と判断しない”と評価された。スクリーニングの管理基準値を0.2ppmと設定することで、それ以上の定量値が得られた場合は、公定法試験による精密測定を実施し、未満の場合は、“問題無し(合格)”と判断可能である。参考として、0.2ppm以下である玄米試料0.12ppmの単純10回繰返し試験結果をTable 6に示す。結果より、平均値の標準偏差+3σで考慮した場合、基準値0.2ppm



Value estimated by XRF	
Average	0.367 ppm
Min	0.285 ppm
Max	0.459 ppm
SD	0.037 ppm
RSD	10.1 %

Quantitative dispersion from 1·σ to 3·σ.	
A ± 1·σ	0.330 ~ 0.404 ppm
A ± 2·σ	0.293 ~ 0.441 ppm
A ± 3·σ	0.256 ~ 0.478 ppm

Fig.6 Repeatability of simple 100 times measurement of real rice sample. (AAS analysis value: cadmium 0.41 ppm)

Table 4 Repeatability of simple 10 times measurement of real rice sample. (AAS analysis value: cadmium 0.12ppm)

N=10	Cd concentration by XRF (ppm)
	0.12 (AAS)
n1	0.0916
n2	0.1209
n3	0.0934
n4	0.0838
n5	0.1054
n6	0.1049
n7	0.1059
n8	0.0782
n9	0.0842
n10	0.0583
Average	0.0927
Min	0.0583
Max	0.1209
SD	0.0177
RSD(%)	19.1

未満であったことから、相当な試料検体が予想されるCd濃度レベル0.1ppmの対応も十分可能と判断できた。

6. まとめ

米中カドミウムの規格基準値を0.4ppmに対して、スクリーニング以上の感度を有する定量精度が検証された。今後大幅に試料検体数の増加が見込まれることに対して、本装置のスクリー

ニング管理基準値を0.2ppmに設定し、使用することにより、分析業者を含む現場サイドの混乱防止からコスト面に至るまで、画期的な管理体制が布けるのではないかと期待している。

参考文献

- 1) 浅見輝男:「カドミウムと土とコメ」, p.74 (2005), (アグネ技術センター)。
- 2) 俣野有美, 宇高 忠, 二宮利男, 野村恵章, 一瀬悠里, 沼子千弥, 谷口一雄: X線分析の進歩 ,37, 112 (2006)。
- 3) 合志陽一, 佐藤公隆:「エネルギー分散型X線分析 半導体検出器の使い方」, p.50 (1989), (学会出版センター)。
- 4) 村岡弘一, 粟津正啓, 宇高 忠, 谷口一雄: 第46回X線分析討論会講演要旨集 ,pp.77-78 (2010)。
- 5) 独立行政法人産業技術総合研究所 計量標準総合センター NMIJ 標準物質データ参照 . http://www.nmij.jp/service/C/CRM_Catalogue.pdf
- 6) 村岡弘一, 宇高 忠, 谷口一雄: X線分析の進歩 , 38, pp.149-150 (2007)。
- 7) 科学技術庁資源調査会 五訂日本食品標準成分表 参照 . <http://cgi.members.interq.or.jp/sapphire/satoshi/cgi-bin/nutrition/>
- 8) 中井 泉 編:「蛍光X線分析の実際」, pp.217-218, (2005), (朝倉書店)。
- 9) 丹羽 誠:「これならわかる化学のための統計手法 正しいデータの扱い方」, pp.9-13 (2008), (化学同人)。
- 10) 米中カドミウム調査結果データ参照 <http://mobile.mhlw.go.jp/info/iyakushokuhin/kanshianzen.html>