

蛍光X線分析装置を用いた玄米中臭素の分析法

— 試料粒度と加熱乾燥条件の検討 —

上條 恭子^a, 富澤 早苗^a, 中島 崇行^a, 山本 和興^a, 高田 朋美^a, 小鍛治 好恵^a,
志良堂 裕子^a, 大澤 佳浩^a, 小山 彩音^a, 野口 舞子^a, 横山 知子^a

蛍光X線分析装置を用いた玄米中の臭素分析法について、最適な前処理条件の検討を行った。本法は、玄米試料を細かく粉砕し、加熱乾燥により試料中の水分を除き、加圧成型機でペレットに成形したものを蛍光X線分析装置にて測定する。今回、前処理操作のうち、玄米試料の粉砕粒度と加熱乾燥の条件について検討した。粉砕粒度条件については、試料表面の粒度の均等性がX線強度に与える影響を検討した。その結果、目開き425 μmのふるいをを用いて粒度を均等にした試料はペレットが崩壊しやすく、測定用試料とすることが難しかった。一方で、ふるいを省略した簡易粉砕試料では、十分な強度のペレットを作製することができ、X線強度の感度も良好だった。また、試料中の水分含量がX線強度に影響することから、加熱乾燥条件を検討した。その結果、加熱温度100及び130 °Cは2時間以上、150 °Cは0.5時間以上で十分なX線強度が得られた。

キーワード：臭素，玄米，蛍光X線分析装置，粒度，ペレット，加熱乾燥

はじめに

農産物の臭素分析法は、厚生労働省よりGC-ECDを用いた分析法¹⁾が通知されているが、東京都では、平成11年より蛍光X線分析装置を用いた分析法²⁾を採用し、玄米中の臭素の定量分析を行っている。本研究室では、現在の実験環境に合わせ若干の変更を加えたものを現行法³⁾とし、現在まで実態調査を継続している。

蛍光X線分析は試料の表面を分析するため、試料粒度の均等性や試料中の水分がX線強度に影響を与える⁴⁾。しかし、玄米中臭素分析についてこれらの条件を検討した報告は少なく²⁾、より効率的な分析条件が望まれる。

そこで本報では、前処理操作のうち玄米試料の粉砕粒度と加熱乾燥について、最適な条件を検討した。

実験方法

1. 試料

臭素の検出がないことを確認した令和4年産特別栽培米コシヒカリ玄米（栽培期間中、農薬及び窒素成分化学肥料不使用）を使用した。

2. 試薬・装置等

1) 臭化カリウム

特級、富士フィルム和光純薬（株）製。

130°Cで4時間加熱乾燥し、デシケーター内において放冷したものを使用した。

2) 臭素標準溶液

臭化カリウム148.9 mg（臭素として100 mg）を正確に量り取り、超純水に溶解し、100 mLとしたものを標準原液

（1 mg/mL）とした。これを超純水で希釈し、50 mg/Lの標準溶液とした。

3) 超純水

Milli-Q® Integral MT 10, メルクミリポア社製。

4) 粉砕機

ファイバーミキサー MX-X100（回転数18,000 min⁻¹）、パナソニック（株）製。

5) 乾燥器

送風低温乾燥器 FC-610, アドバンテック東洋（株）製。

6) ふるい

目開き425 μm, 線径280 μm, ステンレス, 東京スクリーン（株）製。

7) 試料加圧成型機

錠剤成型圧縮機 BRE-31,（株）前川試験機製作所製。取手付きダイス, 平板ダイス（加圧成形用）

8) セルシート

ポリエステル（厚さ5 μm）,（株）リガク製。

9) 蛍光X線分析装置

蛍光X線分析装置 ZSX Primus IV（波長分散型）,（株）リガク製。

(1) X線励起条件 ターゲット；End Window型ロジウム。管電圧50 kV, 管電流70 mA。

(2) 光学系条件 分光結晶；LiF(200)。検出器；シンチレーションカウンター。

(3) X線照射部条件 X線照射測定径；30 mm φ。雰囲気；真空。

^a 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

3. 前処理

1) 標準試料の調製

玄米試料を粉碎機にて粉碎し、粒度の異なる均等粒度試料及び簡易粉碎試料の2種類の試料を作製し、100 mLのビーカーに10.0 gずつ量り取った。均等粒度試料は、玄米80 gが通知法¹⁾の試料採取で定められた目開き425 μm のふるいを通過するまで、過度の温度上昇を防ぎながら間欠的に2分間粉碎した。簡易粉碎試料は、同じく過度の温度上昇を防ぎながら、かつ、目視で試料中の玄米の粉碎が認められた40秒間粉碎機にて粉碎した。

試料10.0 gに対して、試料中濃度が現行法³⁾にて安定したX線強度が得られた5.0 $\mu\text{g/g}$ となるよう、50 mg/Lの臭化カリウム標準溶液を1 mL添加し、混和した。これを十分に風乾し、さらによく混和し、標準試料とした。

2) 玄米試料の乾燥と均一化

乾燥器にて玄米試料を、各検討条件（加熱温度：100, 130, 150 $^{\circ}\text{C}$ ，加熱時間：0.5, 1, 2, 3時間）で加熱乾燥させ、水分を除去した。加熱乾燥後は玄米試料をデシケーター内にて、室温になるまで30分間放冷した。これを臭素の汚染のない紙の上に広げ、平板ダイスにて乾燥時に生じた試料中の塊をつぶし、試料が均一になるよう良く混和した。

3) 玄米ペレットの作製

乾燥、混和した玄米試料を、内径40 mmのアルミリングに乗せ、試料加压成型機にて錠剤状に成形し、ペレットを作製した (Fig. 1)。加压は15 kg/cm^2 まで試料の向きを変えながら行った。圧を開放した際に、粒子間で圧縮された空気が膨張してペレットを破損しないよう、途中、5及び10 kg/cm^2 加压した時点でそれぞれ5秒ずつ圧を開放しながら加压した。作製したペレットを、ナイロンスクリーンを張ったアルミ製中空カップに乗せ、ポリエステルセルシートで覆い、周囲をメンディングテープで一週し、セルシートでペレットを密閉した (Fig. 2)。中空カップの側面の穴から空気が抜けるように、セルシートに2か所千枚通しで穴を開けた後、真空デシケーター内に入れ、吸引ポンプを用いて陰圧脱気した。脱気処理済のペレットをホルダーに入れて測定に供した (Fig. 3)。

4. バックグラウンド処理 (BG処理) 及びNet X線強度の算出

蛍光X線分析で得られたバックグラウンド1のX線強度BG1 (分光角度 29.600 $^{\circ}$ ，測定時間 10 秒，以下同様)，バックグラウンド2のX線強度BG2 (30.300 $^{\circ}$ ，10 秒) を結んだ直線をベースラインとし、臭素のX線強度Br-K α

(29.950 $^{\circ}$ ，20 秒) からベースラインのX線強度を引いてバックグラウンド処理を行った。得られた値をNet X線強度 (以下、X線強度) とした。試行回数 (n) は5回で行い、平均値 \pm 標準偏差であらわした。

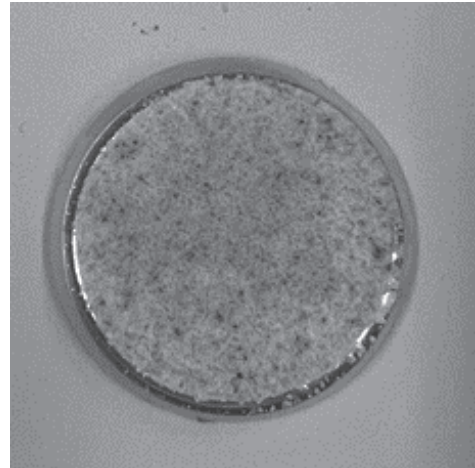


Fig. 1. Pellet made by Pressure Molding Brown Rice



Fig. 2. Sample on an Aluminum Cup



Fig. 3. Sample in Holder

結果及び考察

1. 試料粒度

粉碎した玄米試料は粉体であるため、ペレット表面の粒度の均等性がX線強度に影響すると考えられる。そこで、

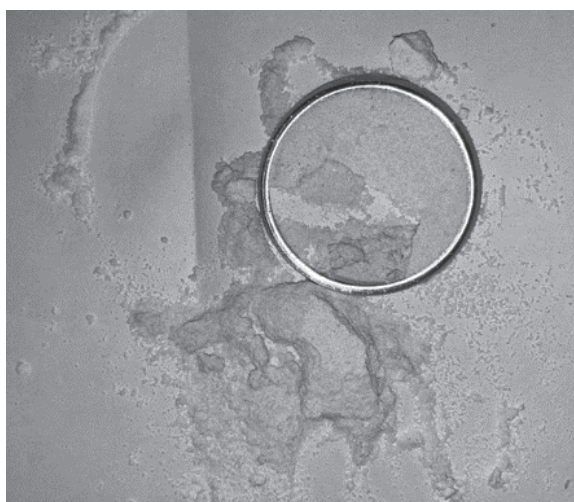


Fig. 4. Pellet that have Collapsed after Pressure Molding*

* Sample of uniform particle size

粒度の異なる均等粒度試料及び簡易粉碎試料について比較した。

その結果、均等粒度試料は、ペレット成形時の加圧条件 15 kg/cm^2 において成形直後にペレットの崩壊が生じやすかった (Fig. 4)。さらに加圧条件を 20 kg/cm^2 まで上げたところ、ペレットを成形できた。しかし、成形時間が1検体に20分以上かかり、加えて測定中に亀裂が生じやすく測定後もすぐに崩壊するなど、ペレットの強度に問題が認められた。一方、簡易粉碎試料は 15 kg/cm^2 の加圧条件で成形可能であり、ペレットの崩壊もなく、成形時間も10分以内と短時間かつ容易にペレットを作製できた。

成形されたペレットは粒子間の摩擦によって保持されている³⁾ため、細かすぎる粒子では成形の保持が難しかったと考えられた。

また、現行法³⁾の乾燥条件を用いて均等粒度試料と簡易粉碎試料の X 線強度を比較したところ、簡易粉碎試料の方が良好な感度を得られ、試料粒度が不均等なために予想された感度のバラつきにも大きな差は見られなかった

(Table 1)。一方、均等粒度試料は簡易粉碎試料と比べて感度が低かった。均等粒度試料は単位体積当たりの粒度表面積が大きく、水分吸着の影響を受けやすい。吸湿した試料は装置の真空度に影響を与えるため、安定した X 線強度が得られなかった可能性が考えられた⁴⁾。

蛍光 X 線分析装置による測定は真空中で行うため、測定中にペレットが崩壊すると真空中に粉体が飛散し、機器の故障につながる恐れもある。本報では、前処理時間の短縮と、安全な機器分析、感度の良好さを考慮し、簡易粉碎試料を試料粒度の最適条件とした。

2. 加熱乾燥条件

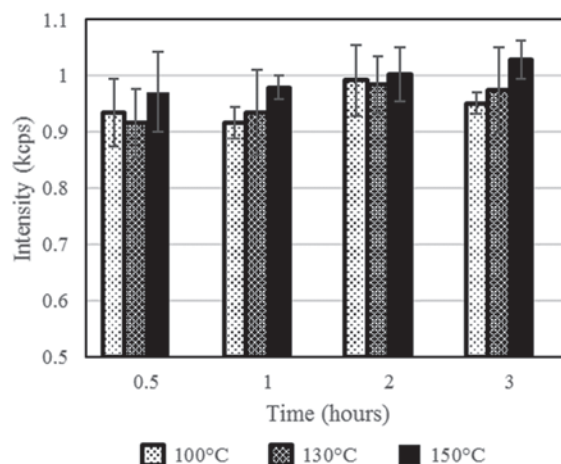
試料中の水分含量が X 線強度に影響する⁴⁾ことから、加熱乾燥条件を検討した。

簡易粉碎試料を用いて検討を行ったところ、加熱温度 100 及び 130 °C は 2 時間以上、 150 °C では 0.5 時間以上で

Table 1. Comparison of X-ray Intensity by Particle Size of Brown Rice Samples ^{*,**,***)}

Granularity	Average (kpcs)	SD
Uniform particle size	0.940165	0.048
Simple grinding sample	0.984844	0.049

* Heating time: 2 hours

** Temperature: 130 °C*** $n = 5$ Fig. 5. Effect of Drying Conditions on X-ray Intensity^{*,**)}

* Simple grinding sample

** $n = 5$

十分な X 線強度が得られた (Fig. 5)。これより、現行法³⁾の加熱乾燥条件よりさらに低温、短時間でも現行法³⁾と同等の結果が得られることが示唆された。しかし、玄米中の水分は試験当日の天候や玄米の品種、また、新米か古米かによっても変動するため、今後さらに複数の玄米試料についても検討し、より効率的な加熱乾燥条件を検討する必要がある。

結 論

蛍光 X 線分析装置を用いた玄米中臭素分析法の前処理操作のうち、試料の粉碎粒度と加熱乾燥の条件について最適な前処理条件の検討を行った。

粉碎粒度については、試料表面の粒度の均等性が X 線強度に与える影響を検討した。その結果、ふるいを用いて粒度を均等にした均等粒度試料はペレットが崩壊しやすく、測定用試料に供し難かった。一方、ふるいを省略した簡易粉碎試料では、十分な強度のペレットを作製でき、X 線強度も均等粒度試料より良好な感度を得られた。そのため、試料粒度は簡易粉碎試料を試料粉碎粒度の最適条件とした。

加熱乾燥条件では、試料を加熱温度 100 及び 130 °C で 2 時間以上、 150 °C で 0.5 時間以上加熱したところ十分な

X線強度が得られた。高温、短時間での加熱条件は現行法³⁾より効率的な加熱乾燥条件であるが、玄米中の水分は、試験当日の天候や玄米の品種、また、新米か古米かによって異なる。今後、さらに複数の玄米試料についてもデータを集め、より最適な加熱乾燥条件を検討する必要がある。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長：食安発第0124001号、食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法（通知），平成17年1月24日。
- 2) 高田千恵子，高野伊知郎，永山敏廣，他：東京衛研年報，**50**, 134–137, 1999.
- 3) 上條恭子，富澤早苗，八巻ゆみこ，他：東京健安研七
年報，**73**, 227–232, 2022.
- 4) 中井 泉編：蛍光X線分析の実際 第2版，71–77, 2005,
朝倉書店，東京。
- 5) 中井 泉編：蛍光X線分析の実際 第2版，80–81, 2005,
朝倉書店，東京。

**Analysis Method of Bromine in Brown Rice Using an X-ray Fluorescence Spectrometer
– Examination of Sample Particle Size and Heat Drying Conditions –**

Kyoko KAMIJO^a, Sanae TOMIZAWA^a, Takayuki NAKAJIMA^a, Kazuoki YAMAMOTO^a, Tomomi TAKADA^a,
Yoshie KOKAJI^a, Hiroko SHIRADOH^a, Yoshihiro OHSAWA^a, Ayane OYAMA^a, Maiko NOGUCHI^a,
and Tomoko YOKOYAMA^a

We investigated the optimal pretreatment conditions for bromine analysis in brown rice using an X-ray fluorescence spectrometer. In this method, we finely grind the brown rice sample and remove the moisture in the sample by heat drying. The finely ground rice was then compressed into pellets with a pressure molding machine and measured using an X-ray fluorescence spectrometer. In this study, we examined the pulverization particle size and heat drying conditions of brown rice samples during the pretreatment process. The results revealed that using a sample with an even particle size using a sieve with a 425- μm mesh size was difficult because the pellets were prone to collapse. Pellets of sufficient strength were produced when simple grinding without a sieve was examined, and it revealed a good sensitivity of X-ray intensity. In addition, heating and drying conditions were examined because the water content in the sample affects the X-ray intensity. Hence, sufficient X-ray intensity was obtained from heating temperatures of 100 °C and 130 °C for 2 hours or more and 150 °C for 0.5 hours or more.

Keywords: bromine, brown rice, X-ray fluorescence spectrometer, particle size, pellet, heat drying

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan