

食品衛生基準科学研究費補助金(食品安全科学研究事業)
既存添加物の品質確保に資する分析法開発のための研究
(23KA1012)

令和7年度 研究分担報告書
分析法及び試験法の開発に関する研究
食品添加物中の鉛及びヒ素のスクリーニング法への
エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX) の適用
研究分担者 阿部 裕 国立医薬品食品衛生研究所 食品添加物部 第二室長

研究要旨

食品添加物中の鉛 (Pb) 及びヒ素 (As) のスクリーニング法について、前処理が不要で測定が簡便なエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX) を用いて検討した。対照用標準溶液との比較により、試料に添加した量が検出可能かどうか調べた。添加試料の調製は溶液又はあらかじめ Pb 及び As を含むように調製したセルロース粉末を添加した。測定後のデータは散乱線内標準補正によって精度が向上することを確認した。一方、臭素 (Br) を含む試料においては、Br の分析線と As の分析線の一部が重複してしまい、誤判定 (False Positive) となるケースがあったが、プロファイルを確認することで改善されることを確認した。また、平均原子番号が大きい試料では含量が多いものを少ないと判断してしまう場合があった。しかしいずれの場合においても、規格値の 1/2 濃度の対照用標準溶液と比較することで、Pb 及び As を規格値相当濃度含まれる試料を確実に選抜することができ、また、これらを含まない試料は全て正しく判定することができた。スクリーニング法において最も重要なことは、含有しているものを確実に選抜することと、迅速かつ簡便に行えることである。したがって、本法は Pb 及び As のスクリーニング法として非常に有用であると期待された。

研究協力者
石附京子 国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

我が国では、原則として厚生労働大臣が使用を認めた食品添加物しか使用できないこととされている。また、その安全性及び品質を確保するため成分規格や保存基準等の規格基準が設定され¹⁾、表示基準と合わせて食品添加物公定書 (公定書)²⁾に収載される。

現在、公定書は第 10 版まで発出されており、この中の D 成分規格・保存基準各条には約 720 品目の食品添加物が収載されている。成分規格には、各食品添加物に応じて、定義、含量、性状、確認試験、純度試験等の項目が定められている。このうち純度試験は食品添加物中の不純物の試験であり、その不純物の限度値

やその試験法が規定されている。純度試験の項目には、酸価、塩化物、鉛 (Pb)、ヒ素 (As)、残留溶媒等がある。これらの項目のうち、Pb 及び As については、非常に多くの食品添加物に設定されている。

Pb 及び As の試験法は B 一般試験法に規定されている。Pb の場合は、試料を灰化等によって分解して検液を調製したのち、原子吸光光度計を用いて測定し、規格値相当の比較液の吸光度と比較して判定される。As の場合は、検液を調製した後、亜ヒ酸をヒ化水素として揮発させ、ヒ化水素吸収液に吸収させて発色した色を、同様に反応させた標準液の色と比較して判定される。いずれも、古くから用いられてきた方法であるが、灰化等に長時間を要する場合があったり、As の場合には有害試薬であるピリジンを用いたり、試験者や環境

への負担が大きい試験法である。

物質に X 線を照射すると、物質内の原子から固有の X 線が発生し試料外に放出される。この放出された X 線は蛍光 X 線と呼ばれ、各元素固有の波長（エネルギー）をもつため、蛍光 X 線分析装置（XRF）を用いて蛍光 X 線のエネルギーを測定することで、含有されている元素が同定でき、また、その強度から物質中の各元素の量を計算することができる。多元素同時分析・非破壊分析が可能となえ、様々な形態の試料の測定も可能であり、検量線を用いた定量及びファンダメンタルパラメーター（FP）法による定量も可能である。

我々は令和 5 年度の本研究において、装置が小型かつ安価で操作が簡便なエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（EDX）を用いて、標準添加法により添加物を試料として用いた、Pb 及び As の定量法を検討した³⁾。その結果、試料調製が煩雑であること、また試料によっては適用できないことなどが示唆された。そこで本年度は、食品添加物中の Pb 及び As のスクリーニング法への適用が可能かどうか検証した。

B. 研究方法

B-1) 試薬及び標準原液

① 試薬

水：ピューリック Ω（オルガノ株式会社製）で製造した超純水

セルロース粉末：MP Biomedicals 社製（CN：191499, Lot：YD01017）<22400031>

L-アルギニン：Caca（CN：58050-17, 食品添加物グレード, Lot：602K1408）<22400037>

② 標準原液

Pb 標準原液：Lead Standard for ICP, 1000 mg/L, SIGMA-ALDRICH 製（CN：41318, Lot：BCCD0986）<32200739>

As 標準原液：Arsenic Standard for ICP, 1000

mg/L, SIGMA-ALDRICH 製（CN：01969, Lot：BCCC2631）<32100283>

ただし、<>は当部管理番号を示す。

B-2) 試料

本研究に用いた添加物試料を Pb 及び As の規格値、添加試料調製法、平均原子番号、主成分とともに表 1 に示した。なお、試料は平均原子番号順とした。これらは一般社団法人日本食品添加物協会（日添協）を通じて市場流通品を入手した。なお、「卵殻焼成カルシウム」以外は Pb 及び As の含量が規格値以下であることが確認されたものを用いた。

B-3) 装置・器具

① 装置

EDX 装置 EDX-8100（ターレット付き）
（（株）島津製作所製）

② 器具

EDX 試料容器、一般用フタなし P/N 219-85000-55（島津製作所製）、容量 10mL

ポリプロピレン（PP）フィルム P/N 219-82019-05（島津製作所製）、厚さ 5μm

マイクロポラスフィルム CAT.No.325（Chemplex 社製）、気孔率 55%

メノウ乳鉢・乳棒 SBU-110（外径 110×内径 90×深さ 40）（野中理化）

B-4) 対照用標準溶液

Pb 標準原液及び As 標準原液を混合し、以下の濃度になるように水で希釈した。

① Pb・As：1.0 μg/mL・1.5 μg/mL

② 2.0 μg/mL・3.0 μg/mL

③ 3.0 μg/mL・4.5 μg/mL

④ 4.0 μg/mL・6.0 μg/mL

B-5) 添加試料の調製

(1) 溶液を添加する場合

試料を PP 製遠沈管に量りとり、目標濃度と

なるようできるだけ少量の PbAs 混合標準液を加えた。本研究で用いた試料の Pb と As の規格値はほぼ全てがそれぞれ 2 及び 3 $\mu\text{g/g}$ であったことから、目標濃度は Pb・As が 1・1.5 $\mu\text{g/g}$ (0.5 倍), 2・3 (1 倍), 2.4・3.6 $\mu\text{g/g}$ (1.2 倍) 又は 3・4.5 $\mu\text{g/g}$ (1.5 倍) とした。ただし、L-アルギニンと「卵殻焼成カルシウム」は、Pb・As が 1・1.5 $\mu\text{g/g}$ (0.5 倍), 2・3 (1 倍), 3・4.5 $\mu\text{g/g}$ (1.5 倍) 又は 4・6 $\mu\text{g/g}$ (2.0 倍) とした。例えば、試料量が 6g 必要な場合は、試料 6g に PbAs 混合標準液 (Pb:100 $\mu\text{g/mL}$ ・As : 150 $\mu\text{g/mL}$) を 0.06, 0.144, 0.18 μL を加えた。その後、ドラフト内で蓋を開けた状態で 40 $^{\circ}\text{C}$ (As が揮散する可能性を考慮し 40 $^{\circ}\text{C}$ とした) で約 4 時間乾燥して水分を除いたのち、メノウ製乳鉢を用いてすり潰しながら混ぜ、均一化した。

(2) 標準粉末を添加する場合 (カロブبینガム及びグァーガム)

標準粉末は、セルロース粉末 3g を PP 製遠沈管に量りとり、Pb 及び As 標準原液 (各 1000 $\mu\text{g/mL}$) を Pb 0.18mL, As 0.27mL 添加したのち、40 $^{\circ}\text{C}$ で約 4 時間加温し水分を飛ばした。メノウ乳鉢で搗り混ぜて均一化し、標準粉末 (Pb : 60, As : 90 $\mu\text{g/g}$) を調製した。

添加試料の調製は、対象とする試料を PP 製遠沈管に量りとり、その量を 95%相当とし、それに対して標準粉末とセルロース粉末を合わせて 5%相当になるように加えて、メノウ乳鉢で均一化した。例えば、試料量が 6g 必要な場合は、試料 5.7g に PbAs 標準粉末 (Pb : 60, As : 90 $\mu\text{g/g}$) とセルロース粉末を、(0.1g+0.2g), (0.24g+0.06g), (0.3g+0g) 加え、0.5 倍, 1.2 倍, 1.5 倍の添加試料を調製した。

B-6) 測定サンプルの調製

(1) 溶液の試料を測定する場合

PP フィルムを張った EDX 試料容器に試料を 8mL いれ、蒸発防止のため上部も PP フィルム

を張った。

(2) 粉末の試料を測定する場合

EDX 試料容器の底部に PP フィルムを張り、その上に試料を入れ、タッピングにより表面を押し詰め、厚さ 1cm 程度に詰めた。上部には飛散防止のためマイクロポラスフィルムを張った。

B-7) EDX 測定条件

測定条件は表 2 にまとめた。なお、散乱線内標準補正をするかしないかは、解析時に選択した。

C. 結果及び考察

C-1) 添加試料の調製法の検討

添加試料の調製は操作が簡便な溶液を添加する方法検討した。

試料に少量の混合標準液を添加し、40 $^{\circ}\text{C}$ で約 4 時間乾燥させた。その結果、ほとんどの試料は図 1 の「5.L-ロイシン」のようになり、標準液を滴下した部分は乳鉢で触れるだけで簡単に崩れるような状態であり、その後の操作も容易であった。一方、多糖類である「14.グァーガム」、「16.カロブبینガム」、「1.キサンタンガム」及び「17.カラヤガム」は強固に固まってしまい (図 1)、メノウ乳鉢ですりつぶせなかったり、跳ねて飛びだしてしまったりした。また、メノウ乳鉢ですり混ぜたあとは、大部分は図 2 の「19.卵殻焼成カルシウム」のように乳鉢からきれいに回収することができたが、L-アルギニン、「18.L-シスチン」、「6.ウコン色素」などは乳鉢に固着しまい、物理的に剥離できないものもあった。

また、予備的な測定結果において多糖類についてはデータに不備が見られたため、「14.グァーガム」及び「16.カロブبینガム」の 2 製品のみは代表として標準粉末を用いて添加試料を調製した。

一方「2.カルナウバロウ」及び「1.カンデリ

ラロウ」はロウであるためその性質から溶液やセルロース粉末を添加しても均一化は不可能であると考えられたため無添加試料のみを対象とした。また、「4.マリーゴールド色素」及び「3.トウガラシ色素」はロウほどではなかったが粘土のように固く、また疎水性であったことから、これらも無添加試料のみとした。

C-2) Pb 及び As のプロファイルの確認

Pb と As のプロファイルを図 3 に示した。Pb 及び As の XRF 分析においては、Pb の $L\alpha$ 線と As の $K\alpha$ 線が重複するが、Pb は $L\beta$ 線及び As は $K\beta$ 線を測定することで分別測定可能であることが確認できた。

C-3) 散乱線内標準補正の有無の比較

EDX における測定においては、主成分の違い、X 線源の強度変動、表面の凹凸等の影響を補正する内標準補正が効果的であることが知られている。一般的な内標準補正は試料に内標準物質を添加する方法があるが、EDX の場合、X 線管球から照射された X 線が試料に当たって発生する散乱線（バックグラウンド）を用いた補正が可能である。そこで、散乱線内標準補正（以降、BG 補正とする）の効果を検証するため、対照用標準溶液及び試薬の L-アルギニンを用いて添加試料を調製し、BG 補正の有無での強度（ただし BG 補正の場合は強度比）を比較した。なお、標準溶液は 5 回繰り返し測定し、添加試料は 3 ロット調製し各 3 回繰り返し測定した。

その結果を図 4 に示した。BG 補正がない場合、特に規格値相当（Pb : 2, As : $3\mu\text{g/g}$ ）以上の濃度において Pb 及び As の両元素とも対照用標準溶液に比べ強度が大きくなる場合が多かった。一方 BG 補正有の場合、両元素とも対照用標準溶液とほぼ同等の数字が得られた。

以上の結果から、本研究においては BG 補正を行うこととした。

C-4) 試料の測定

BG 補正ありで測定した結果を図 5 に示した。ただし、L-アルギニンは C-3) の結果を再掲した。

Pb では、規格値相当である三角・緑色（▲, Pb : $2\mu\text{g/g}$ ）のラインを丸・黄緑色（●, Pb : $2.4\mu\text{g/g}$ ）及び丸・赤色（●, Pb : $3\mu\text{g/g}$ ）が「卵殻焼成カルシウム」を除いて全て上回り、かつ、丸・紫色（●, Pb : 無添加）が全て下回っていることが確認された。さらに、丸・薄オレンジ色（●, Pb : $1\mu\text{g/g}$ ）も全て下回っていた。つまり、標準溶液を基準として、Pb の含有量がそれを上回るか下回るか概ね判断可能であることが示された。

As においても、ほとんどの試料において規格値相当である三角・緑色（▲, As : $3\mu\text{g/g}$ ）のラインを丸・黄緑色（●, As : $3.6\mu\text{g/g}$ ）、丸・赤色（●, As : $4.5\mu\text{g/g}$ ）が上回り、かつ、丸・紫色（●, As : 無添加）が全て下回っていることが確認され、さらに、丸・薄オレンジ色（●, As : $1.5\mu\text{g/g}$ ）も全て下回っていた。以上の結果から、As の含有量についても標準溶液を基準としてそれを上回るか下回るか概ね判断可能であることが示された。一方、「ブドウ果皮色素」及び「グァーガム」においては、無添加の丸・紫色（●）においても三角・赤色（▲, As : $4.5\mu\text{g/mL}$ ）を大きく超えた。反対に、「卵殻焼成カルシウム」については、As だけではなく Pb においても規格値の 1.5 倍添加の丸・赤色（●, Pb : $3\mu\text{g/g}$ & As : $4.5\mu\text{g/g}$ ）において三角・緑色（▲, As : $3\mu\text{g/g}$ ）のラインを下回ることがあった。また、Pb においては、2 倍添加の丸・青（●, Pb : $4\mu\text{g/g}$ & As : $6\mu\text{g/g}$ ）の一部も下回っていた。

そこで、これらの原因を次項において考察した。

C-5) プロファイルの確認

C-4) の As において「10.ブドウ果皮色素」及び「14.グァーガム」の無添加試料が規格値のラインを超えたことから、全ての無添加試料の 9.5~15keV のプロファイルを確認した(図 6-1~4)。

無添加試料が規格値のラインを超えた「10.ブドウ果皮色素」及び「14.グァーガム」のうち、「14.グァーガム」については、Br の $K\alpha$ 線(約 11.9keV)と $K\beta$ 線(約 13.3keV)の位置におよそ 5:1 のピークが確認された。 $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線の強度比はおおよそ 5:1 であることが知られていること、Pb $L\beta$ 線及び As $K\alpha$ +Pb $L\alpha$ 線の位置にピークが検出されていないことから、これらは As ではなく Br に由来するピークであると考えられた。つまり、本研究で用いた「14.グァーガム」は Br を含んでおり、この Br の $K\alpha$ 線を As の $K\beta$ 線として誤って検出された可能性が考えられた。一方、「10.ブドウ果皮色素」においても Br の影響によると考えられた。Pb の $L\beta$ 線及び As $K\alpha$ +Pb $L\alpha$ 線の位置にピークが検出されていないことから、As 由来ではないと考えられる。しかし、Br の $K\beta$ 線と $K\alpha$ 線のピーク強度は約 1:1 で検出されたことから、Br の $K\beta$ 線の位置に検出されているピークには他の元素に由来するピークが重なっており、本来はもう少し小さいと考えられた。ルビジウム(Rb)の $K\alpha$ 線が約 13.4keV に検出されるため、本研究で用いた「ブドウ果皮色素」は Rb を含む可能性もあった。

また、無添加試料における As の強度比がわずかに原点付近を超えた「1.カンデリラロウ」、「2.カルナウバロウ」及び「3.トウガラシ色素」についても、わずかではあったが Br の $K\alpha$ 線付近(約 11.9keV)においてピークが検出されていたため、これらについても Br の影響で As と誤判定されたと考えられた。「4.マリーゴールド色素」については、As $K\alpha$ +Pb $L\alpha$ の位置にピークがあり、As の $K\beta$ 線にわずかにピークが見られた。一方、Pb の $L\beta$ 線及び Br の K

β 線にピークが検出されなかったことから、規格値未満で As が含有されている可能性が示唆された。

さらに Pb の強度比が原点付近を超えた「18.L-シスチン」については、Se の $K\alpha$ 線(約 11.2keV)の位置にわずかにピークが検出された。Se の $K\beta$ 線と Pb の $L\beta$ 線(約 12.6keV)は近接して検出されることから、これは Se の影響であると考えられた。

このように、プロファイルを確認することで、他の元素の影響を受けているかどうかをある程度判断可能であることが示唆され、判定精度を高めることができると考えられた。

また、他に As や Pb のプロファイルを妨害する可能性がある元素として、Ga ($K\beta$: 約 10.3keV), Cr ($K\alpha$ + $K\alpha$ (SUM) : 約 10.8keV), Bi ($L\alpha$: 約 10.8keV), Mn ($K\alpha$ + $K\alpha$ (SUM) : 11.8keV) などが考えられたため、これらが共存する可能性がある場合はプロファイルによる確認が必要である。

C-6) 隣接ピーク分離

EDX 分析においては解析ソフトが自動的にカーブフィッティングを行い、重複しているピークを分離してそれぞれ別々のピークとして認識する。いわゆるデコンボリューションのような処理が行われている。今回用いた装置でも自動でピーク分離する機能があり、「10.ブドウ果皮色素」(無添加試料)における自動フィッティングによるピーク分離例を図 7-1) に示した。As の $K\beta$ 線(約 11.7keV)と Br の $K\alpha$ 線(約 11.9keV)を分離し、As の $K\beta$ 線として認識していることが分かる。しかし、本来「10.ブドウ果皮色素」には As が含有されていないが、その強度比から推定される含量は 6 μ g/g 相当と高い値であった(図 8)。これは機械的に処理しただけであり As と Br を特に認識したものではなく、そこまで正確に分離ができていなかったためと考えられた。そこで、

As と Br をそれぞれ認識して分離するような設定を加えて改めて隣接ピーク分離を行ったところ、図 7 2)のようになり、またピーク強度比は機械的な処理に比べて 1/3 以下まで低減した(図 8)。しかしそれでも強度比はゼロにはならなかった。これは、As と Br を無理やり認識してしまったためと考えられた。このように、カーブフィッティングによってピーク認識の精度を高めることができる可能性が示唆されたが、それだけでは十分ではなく、前項で示したようにプロファイルの確認結果と合わせて本当に含有されているかされていないかを判断すべきだと考えられた。

C-7)「卵殻焼成カルシウム」における強度低減の要因の推定

続いて、「19.卵殻焼成カルシウム」において、Pb と As のいずれにおいても規格値の 1.5 倍又は 2 倍の含量のものが規格値の対照用標準溶液の強度比よりも小さい値になった理由を考察した。

マトリックスが無機物の場合、試料中の Pb・As から発生した蛍光 X 線はマトリックス(無機物)に一部吸収される。一方、本研究では対照用標準溶液は水を用いて調製しており、この場合蛍光 X 線はマトリックスにほとんど吸収されない。つまり、「19.卵殻焼成カルシウム」における Pb と As の強度比が対照用標準溶液よりも小さい値となっていたのはマトリックスの影響であったと考えられた。坂本らによれば、平均原子番号*が 9.0 を下回る有機物であれば、水溶液検量線の適用が可能であるとしている⁴⁾。「19.卵殻焼成カルシウム」は酸化カルシウム(CaO)であり、その平均原子

番号は 16.58 となり、9.0 を大きく上回った。

また、本研究で対象とした添加物の平均原子番号を表 1 に示した。ただし、既存添加物は混合物であるため平均原子番号の計算は主成分を用いた。平均原子番号が 9.0 を超えたのは「18.L-シスチン」のみであり、9.07 であった。図 5 の「18.L-シスチン」の添加試料の測定結果を改めて確認すると、As の K β 線の結果において、対象用標準溶液の強度を下回る傾向が確認された。なお、Pb の L β 線の結果は対照用標準溶液よりも高めに出来ていたが、これは C-5) で述べたとおり Se の影響によるものであった。

一方、規格値の 1/2 相当(丸・薄オレンジ色(●))の試料は「19.卵殻焼成カルシウム」及び「18.L-シスチン」のいずれにおいても原点を超えて検出されており、入っているかいないか、という確認は可能であると考えられた。

C-8) 最適なスクリーニング条件の検討

スクリーニングにおいて最も重要なことは、対象物質を含む試料を見逃さないことである。つまり、偽陰性(False negative、実際には含有しているのに含有していないと判定されること)と判断してはならない。一方で、その判断基準を厳しくし過ぎると、偽陽性(False positive、実際には含有していないのに含有していると判定されること)と判断される試料が増えることとなり、スクリーニングをする意味がなくなってしまう。そこでこれまでの結果を踏まえ、適切なスクリーニング条件を検討した。

図 5 に示した無添加試料(●)を対象に、対照用標準溶液の Pb 及び As : 0 μ g/mL(▲)を基準とした場合、偽陽性と判定されたのは Pb

*平均原子番号とは 2 種類以上の元素からなる化合物の平均的な原子番号であり、 Z_{av} はそれぞれの元素の原子番号を Z_i 、質量濃度を C_i ($0 < C_i < 1$) とすると、 $Z_{av} = \sum C_i Z_i$ で表される。例えば H_2O の場合は、次式によって表される。

H_2O の分子量 = 18.015

H_2O のうち H の重量比 = $1.0080 \times 2 / 18.015 = 0.11191$

H_2O のうち O の重量比 = $15.999 \times 1 / 18.015 = 0.88809$

H_2O の平均原子番号 = {H の原子番号 (1) $\times$ 0.11191} + {O の原子番号 (12) $\times$ 0.88809} = 7.2166 となる。

及び As で約 20 検体あった。つまりおよそ半分は含有されていると誤って判断されてしまい、スクリーニング効果は得られなかった。続いて、対照用標準溶液の Pb : 1, As : 1.5µg/mL (▲) を基準とした場合、Pb においては全て含有していないと正しく判定された (いわゆる True negative)。一方、As においては Br の影響があった「10.ブドウ果皮色素」及び「14.グァーガム」を除き含有していないと正しく判定された (True negative)。ただし、「10.ブドウ果皮色素」及び「グァーガム」についてもプロファイルを確認すれば As を含有していないと正しく判断できた。

次に規格値相当含有している試料 (●又は●) を対象とした。Pb 及び As : 0µg/mL (▲) と Pb : 1, As : 1.5µg/mL (▲) の強度比が一番高い値を基準とした場合、Pb 及び As のいずれも含有している試料であると正しく判定された (いわゆる True positive)。しかし、規格値相当の対照用標準溶液 Pb : 2, As : 3µg/mL (▲) を基準とした場合、特に平均原子番号が高い試料において偽陽性と判定される場合があった。

以上の結果から、規格値の 1/2 相当 (▲, Pb : 1 及び As : 1.5µg/mL) の対照用標準溶液を基準とすることで、Pb 及び As を規格値相当濃度含有する試料を確実に選抜することができ、また Pb 及び As を含有しない試料を含有すると判断することもほとんどないと考えられ、スクリーニング法として適用可能であると期待された。

D. 結論

EDX を公定書における食品添加物中の鉛 (Pb) 及びヒ素 (As) のスクリーニング法へ適用できるかどうかを検討した。

初めに散乱線内標準補正の有無による効果を検証した。その結果、散乱線内標準補正を行うことで対照液の強度との比較判定をより

正確に行うことができ、ある程度含量の予想も可能であることが示された。また、臭素 (Br) などの共存元素の影響によって、含量を多く見積もってしまう場合があったが、プロファイルを確認したり、ピーク分離処理を行うことで実際に含有しているのか含有していないのか正しく判断が可能であった。一方、平均原子番号が 9.0 を超える試料や主成分が無機物である試料においては蛍光 X 線の感度が低下するため、水で調製した対象用標準溶液の強度比よりも低く見積もられる可能性があった。しかし、規格値の 1/2 の濃度の対照用標準溶液を基準として用いることで、規格値相当濃度含まれる Pb や As を見逃すことなく確実に選抜することができるうえ、これらを含有しない試料を誤って判定する可能性を低減できることがわかった。

以上のように EDX を用いて Pb 及び As を規格値相当含有するかどうかのスクリーニングは可能であることが示された。EDX による分析は試薬を使用しないうえ、前処理は不要でさらに測定時間も短い。つまり環境や試験者への負荷も小さい分析法である。今後さらなる対象拡大へ向けて引き続き検討を行う予定である。

E. 参考文献

- 1) 食品、添加物等の規格基準 第 2 添加物、厚生省告示第 370 号 (昭和 34 年)
- 2) 第 10 版食品添加物公定書、厚生労働省、消費者庁 (2024)
- 3) 阿部 裕, 令和 5 年度 厚生労働科学研究費補助金 既存添加物の品質確保に資する分析法開発のための研究 研究分担報告書 分析法及び試験法の開発に関する研究 エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX) を用いた食品添加物中の鉛及びヒ素の定量法の検討 (2024)
- 4) 坂本 知昭, 寺下 衛作, 鈴木 桂次郎, 正田

卓司, 大田 昌弘: 令和 5 年度「日本薬局方の試験法等に関する研究」研究報告 EDXRF による ICH-Q3D 元素不純物分析 (第 3 報) —ICH-Q3D に基づく日本薬局方医薬品の元素不純物管理の効率化を目指した蛍光 X 線分析法を用いた元素不純物スクリーニング手法の標準化に関する研究—, 医薬品医療機器レギュラトリーサイエンス, OMDRS, 56, 251-265 (2025)

F. 研究業績

1. 学会発表等
なし
2. 論文発表等
なし

G. 知的財産権の出願, 登録状況

なし

表1 試料情報

番号	添加物	規格値(μg/g)		添加試料調製法*	平均原子番号	主成分	食添部 管理番 号
		Pb	As				
1	「カンデリラロウ」	2	3	添加なし	5.26	ヘントリアコンタンとして	C2351
2	「カルナウバロウ」	2	3	添加なし	5.39	セロチン酸ミリシルとして	C2350
3	「トウガラシ色素」	2	3	添加なし	5.68	カプサンチンとして	C2292
4	「マリーゴールド色素」	3	3	添加なし	5.78	アスタキサンチンとして	C2288
5	「L-ロイシン」	2	3	溶液	6.10	L-ロイシン	C2358
6	「ウコン色素」	2	3	溶液	6.25	クルクミンとして	C2291
7	「L-プロリン」	2	3	溶液	6.28	L-プロリン	C2259
8	「L-チロシン」	2	3	溶液	6.30	L-チロシン	C2260
9	「L-ヒスチジン」	2	3	溶液	6.39	L-ヒスチジン	C2255
10	「ブドウ果皮色素」	2	3	溶液	6.48	シアニジンとして	C2374
11	「L-グルタミン」	2	3	溶液	6.50	L-グルタミン	C2257
12	「微結晶セルロース」	2	3	溶液	6.68	セルロース	C2345
13	「L-セリン」	2	3	溶液	6.71	L-セリン	C2258
14	「グァーガム」	2	3	粉末	6.73	グルコースとして	C23881
15	「キサンタンガム」	2	3	溶液	6.73	グルコースとして	C2387
16	「カロブベーンガム」	2	3	粉末	6.73	グルコースとして	C2389
17	「カラヤガム」	2	3	溶液	6.73	グルコースとして	C2312
18	「L-シスチン」	2	3	溶液	9.07	L-シスチン	C2390
19	「卵殻焼成カルシウム」	2	3	溶液	16.58	酸化カルシウム	C2346

*添加なしは試料との相性が悪いため添加しなかったもの、溶液は標準溶液、粉末は標準粉末を添加したことを示す。

表2 EDX 測定条件

X 線管球	Rh ターゲット
管電圧	50 [kV]
管電流	最大 100 [μ A]、自動
デッドタイム	30 [%]
コリメータ	10 [mm ϕ]
スピン	なし
雰囲気	大気
検出器	SSD
測定元素	Pb、As
処理	定量
1 次フィルタ	#4
積分時間	1800 [秒]
エネルギー範囲	PbLb1 12.38-12.88keV AsKa+PbLa 10.30-10.80keV AsKb 11.48-11.98 keV
測定元素	BG
処理	補正
1 次フィルタ	なし
積分時間	100 [秒]
エネルギー範囲	13-14 keV



図1 標準液滴下、乾燥後の試料の様子



図2 乳鉢ですり混ぜた後の様子

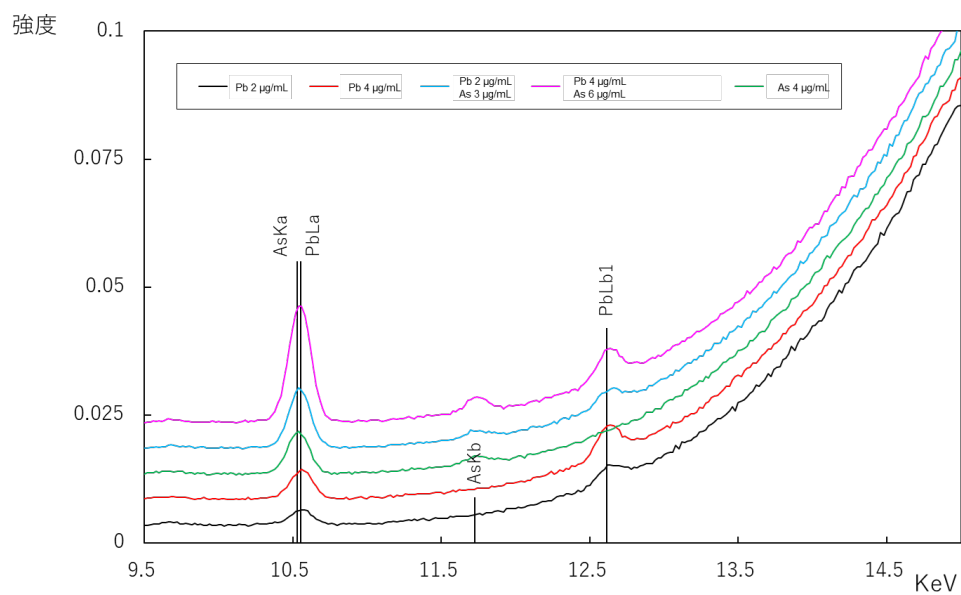


図3 Pb 及び As 標準溶液の EDX プロファイル

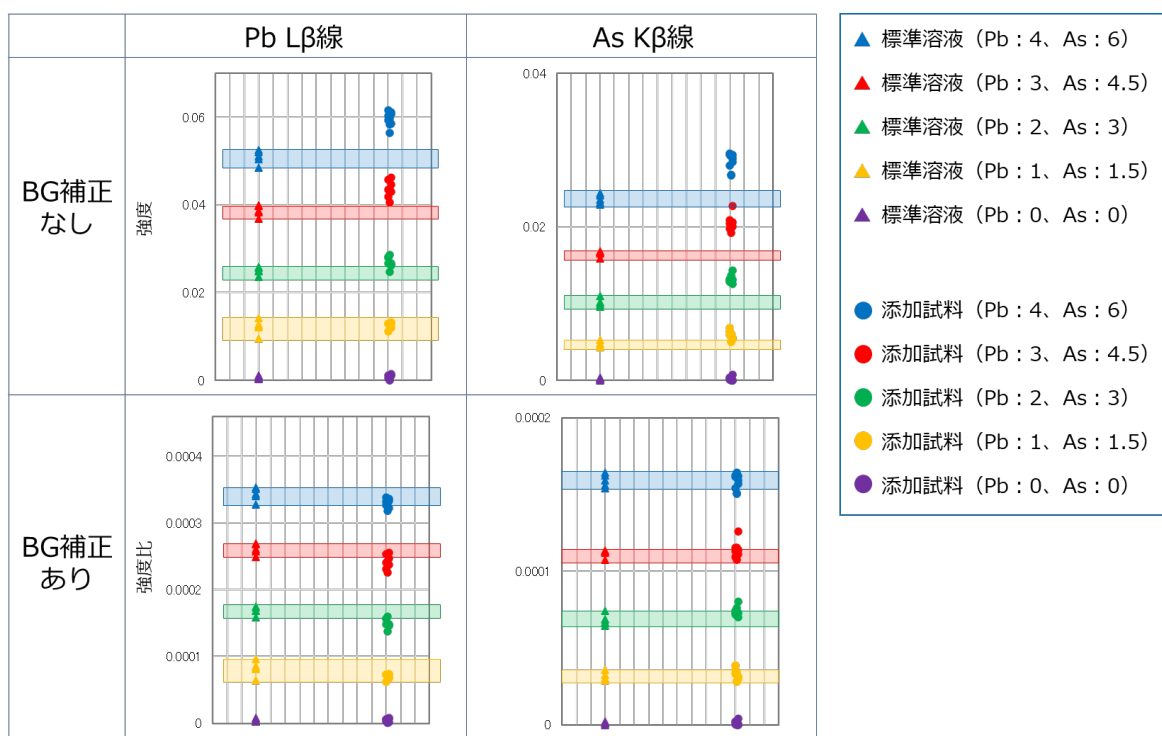


図4 BG補正有無における強度（強度比）の比較

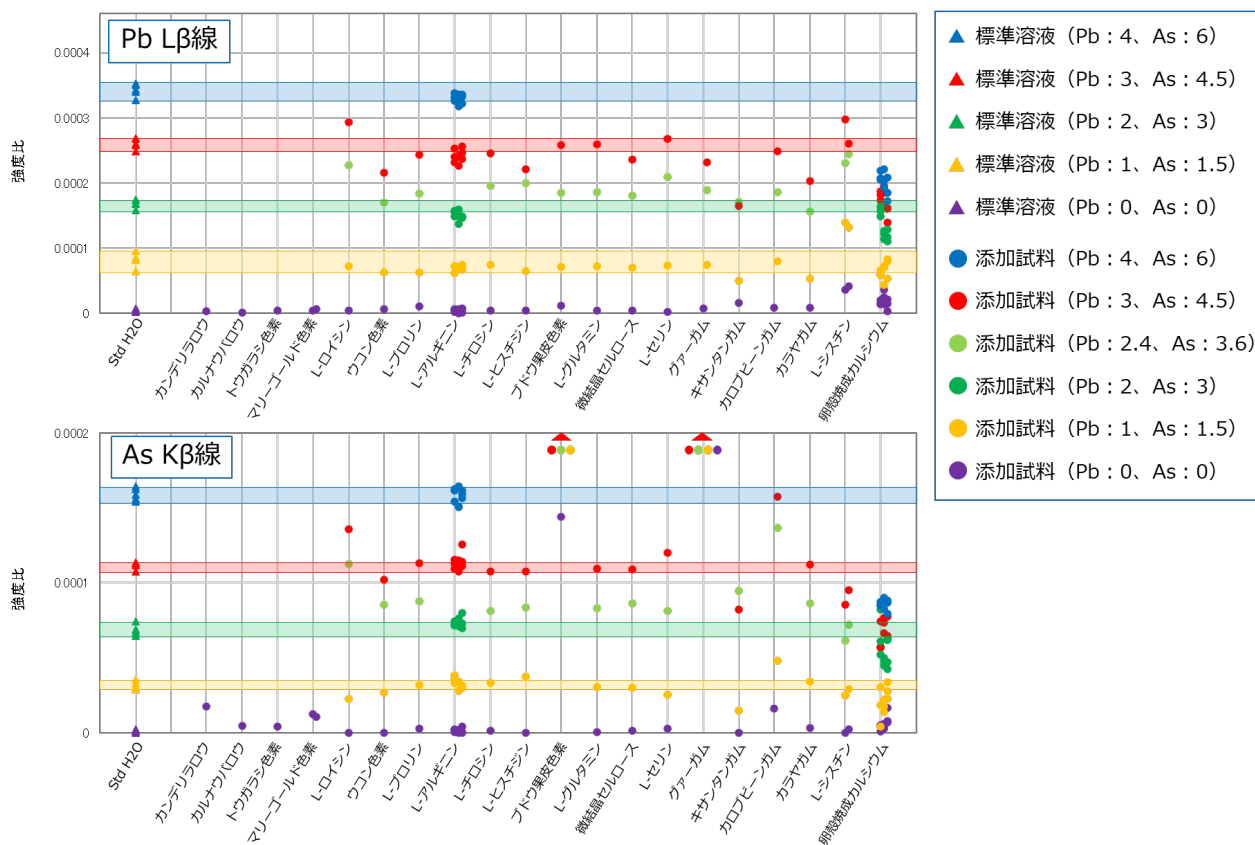


図5 試料の測定結果（BG補正あり）

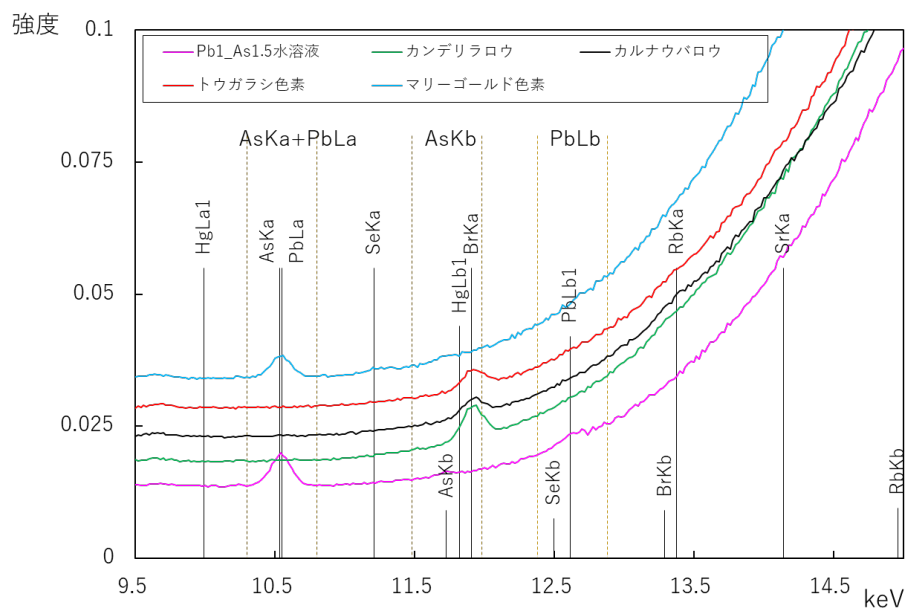


図6-1 各試料のプロファイル (9.5~15.0keV)

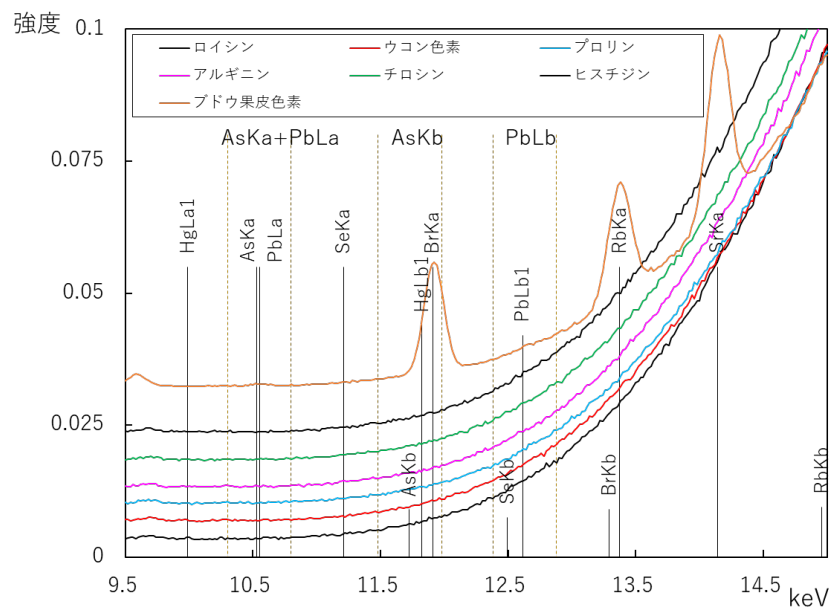


図6-2 各試料のプロファイル (9.5~15.0keV)

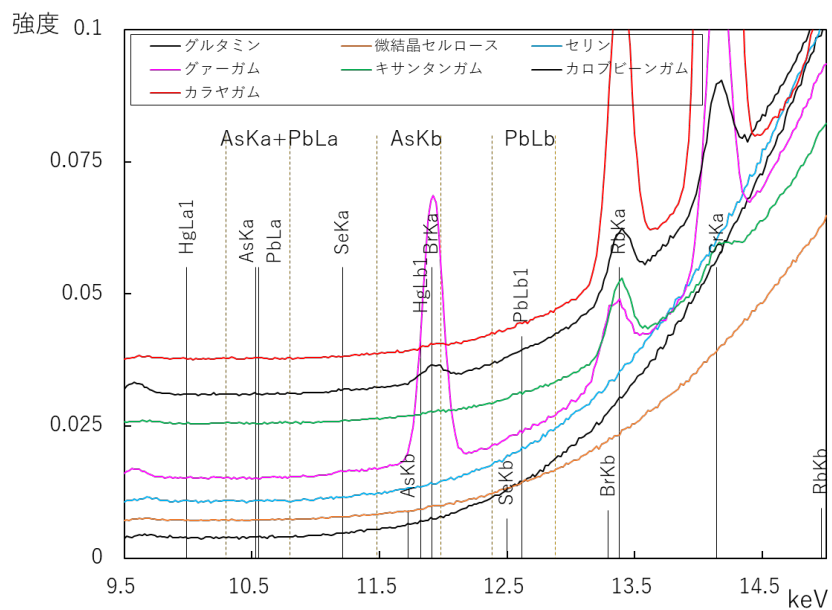


図6-3 各試料のプロファイル (9.5~15.0keV)

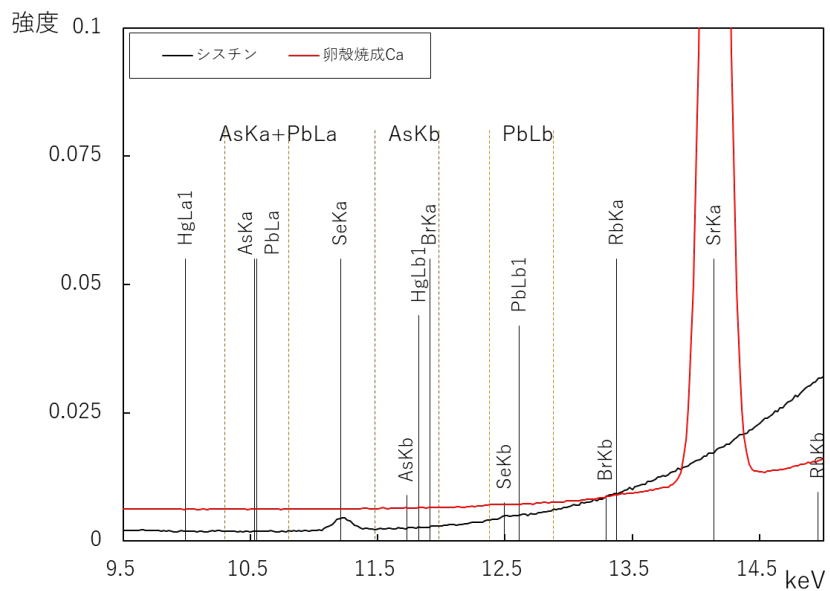


図6-4 各試料のプロファイル (9.5~15.0keV)

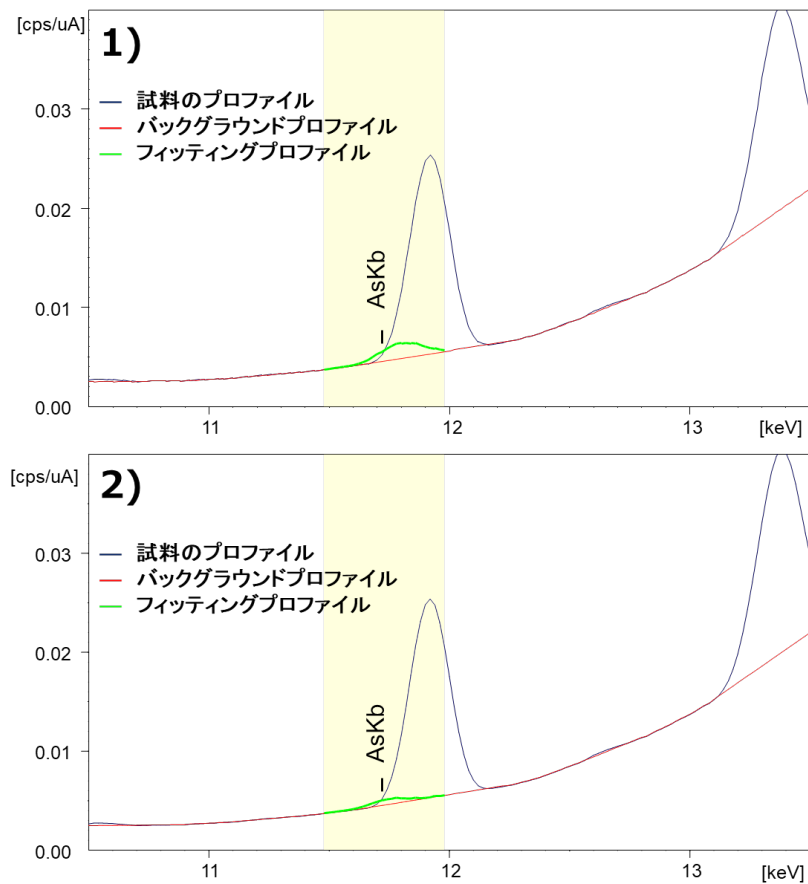


図7 「ブドウ果皮色素」を用いたカーブフィッティングの例

1) 自動カーブフィッティングの例

2) AsとBrを認識して分離するように設定したカーブフィッティングの例

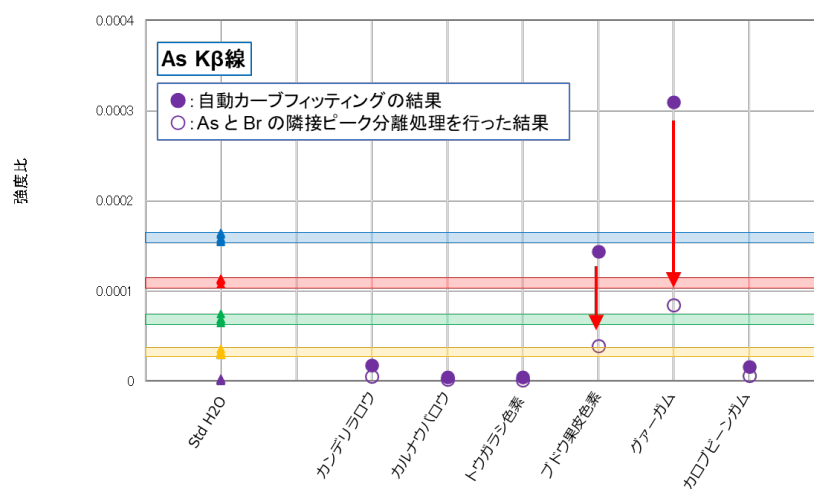


図8 隣接ピーク分離による補正効果