

エネルギー分散型蛍光 X 線分析を用いた暖地型牧草 ブラキアリアグラスのミネラル分析の検討

安里直和 島袋宏俊

I 要 約

暖地型牧草のミネラル濃度を迅速に測定するため、エネルギー分散型蛍光 X 線分析を用いて検量線を作成し、その実用性について検討を行った。試料はブラキアリアグラス 5 点を用いて、多量元素のカルシウム (Ca) およびリン (P)、微量元素の銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn) について検量線を作成した。

1. 牧草中のミネラルについて、良好な蛍光線スペクトルを得られた。また、リン (P) については、分析室の気相をヘリウムガスに置換することによって良好な蛍光線スペクトルが得られた。
2. 作成した検量線の相関係数 (r) は、Ca で 0.9967, P で 0.9177, Cu で 0.9050, Zn で 0.8825, Fe で 0.9699, Mn で 0.9968 と概ね良好な結果が得られた。

以上の結果より、エネルギー分散型蛍光 X 線分析を用いて暖地型牧草中のミネラルについて、迅速分析が可能であり、今後の試験研究および適切な飼料設計をする際の分析機器として十分活用できる結果であった。

II 緒 言

ミネラルについては生体内での含量により多量元素と微量元素に分けられ、それぞれのミネラルは特異的な機能を持つ。摂取量が不足すると欠乏症、過剰だと中毒¹⁾が発生するなど、家畜の生体維持や畜産物の生産過程において重要な役割を果たしている。日本飼養標準においては、カルシウムやリン等の多量元素および鉄や銅等の微量元素について、要求量や摂取許容限界値が示されている²⁾。一般的に、植物体のミネラル濃度は土壌のミネラル濃度と関連があり³⁾、また、土壌 pH 等⁴⁾の様々な条件により変動するため一定では無い。適切な飼料設計を行う上で、給与飼料中のミネラル含量を適切かつ迅速に把握することは重要である。

ミネラルの分析については、原子吸光法 (Ca, Fe, Cu, Zn, Mn 等) およびバナドモリブデン酸アンモニウム法 (P) 等が一般的な分析方法であるが、試料の灰化、酸分解等に時間を費やすために多くの試料を迅速に処理することが困難である。また、原子吸光光度計や分光光度計など分析機器を使用するために熟練した技術が必要となる。

エネルギー分散型蛍光 X 線分析は、試料に X 線を衝突させることによって生じる、元素特有の特性 X 線を計測する装置である。また、特別な前処理 (酸分解) 等を必要とせず、一度に多くの元素を同時に分析できるなど、多量の試料を迅速に測定する分析機器として有用である。

そこで、エネルギー分散型蛍光 X 線分析を用いて、暖地型牧草ブラキアリアグラスの多量元素 (Ca, P) および微量元素 (Cu, Zn, Fe, Mn) の検量線を作成し、その実用性を検証したので報告する。

III 材料および方法

1. 供試材料

供試材料は、沖縄県畜産研究センター圃場内で栽培されたブラキアリアグラス 5 点 (バシリスク, MG5) を供試した。試料については、刈取り後に乾燥機で 60°C・24 時間乾燥させ、その後、粉碎器にて粉碎処理を施した。ミネラルの分析は、常法に従い乾式灰化後に塩酸による酸分解を行い検液とした⁵⁾。Ca, Cu, Zn, Fe, Mn については原子吸光光度計, P についてはバナドモリブデン酸アンモニウム法で分析を行った。検量線作成に用いた各ミネラルの化学分析値を表 1 に示す。

試料名	Ca	P	Cu	Zn	Mn	Fe
No. 1 (MG5)	4808	2180	13	38	37	260
No. 2 (MG5)	3803	2293	7	35	47	100
No. 3 (MG5)	7713	2552	11	33	67	110
No. 4 (バシリスク)	3574	2138	9	34	55	130
No. 5 (バシリスク)	3803	1869	8	34	45	220

2. エネルギー分散型蛍光X線分析装置

エネルギー分散型蛍光X線分析装置については、Epsilon3XLE(AgターゲットX線管球, SDD検出器, パナリティカル社製)を使用した(写真1)。牧草粉末試料3.0gをプレス機(スペカック社製)で加圧成形(20ton)し、蛍光X線分析試料とした(写真1)。検量線の作成は全てK α (KA)線とし、各成分の分析に適したフィルターを選択した(表2)。また、軽元素であるPについては、照射エネルギーを低くし、検出感度を上げるために検出室内をヘリウムガスに置換し分析を行った。分析時間は全ての成分で120秒とした。



写真1 分析機器概要 (装置全容 サンプルトレイ プレス機 分析試料)

表2 蛍光X線分析条件

ミネラル名	線種	フィルター	管球 (kV)	雰囲気	分析時間 (sec)
Ca	K α	Al-50	12	大気	120
Cu	K α	Ag	50	大気	120
Fe	K α	Al-200	20	大気	120
Mn	K α	Al-200	20	大気	120
P	K α	Ti	9	ヘリウム	120
Zn	K α	Ag	50	大気	120

IV 結果および考察

1. 蛍光X線スペクトル

各成分の蛍光X線スペクトル(試料No.1)を図1から図4に示す。蛍光X線分析は物質にX線を照射し、その際に発生する元素特有の特性X線を検出することにより分析を行う。具体的には、元素特有のエネルギー(KeV, グラフ横軸)によって定性、また、蛍光X線強度(cps, グラフ縦軸)より定量分析を行うものである。今回、分析を行った元素については、各成分とも良好なスペクトルが得られ、各成分について問題なく定性できた。また、一般的に蛍光X線で分析が難しいと言われる軽元素(P)についても、ヘリウムに置換したことにより良好な結果が得られた。

図5から図8に試料No.1からNo.5の蛍光X線スペクトル重ね合わせ結果を示す。グラフの縦軸(cps)の蛍光X線強度は、そのエネルギーを持った蛍光X線がどれだけ検出されたかを示すもので、それぞれの元素がどの程度含有しているかを表している。CuおよびZn以外のCa, Mn, Fe, Pについては、各試料の成分濃度に応じて蛍光X線強度が変動していることが、鮮明に判断できる結果であった。いっぽう、CuおよびZnについては蛍光X線強度が低く、また、バックグラウンドノイズも他の元素と比較し大きかった(図5)。バックグラウンドノイズについては、分析時間と密接な関係があり、分析時間を長くすることにより抑えることができる。今回、分析時間を120秒と設定したが、CuおよびZnについては、

更に分析時間を長くするなどの検討が必要である。また、Cu および Zn については、表 1 に示したとおり、分析値幅が他の元素と比較し狭いために、鮮明な結果が得られなかったと考えられる。

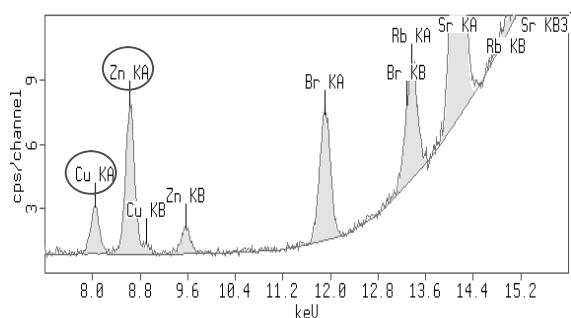


図 1 Cu, Zn の蛍光スペクトル

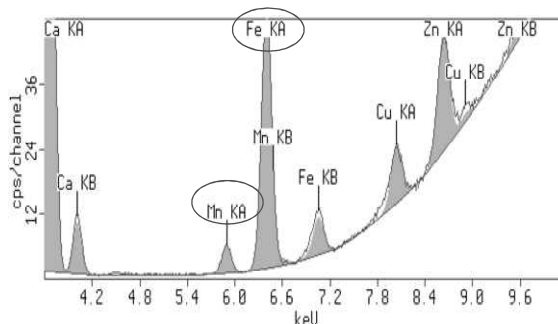


図 2 Mn, Fe の蛍光スペクトル

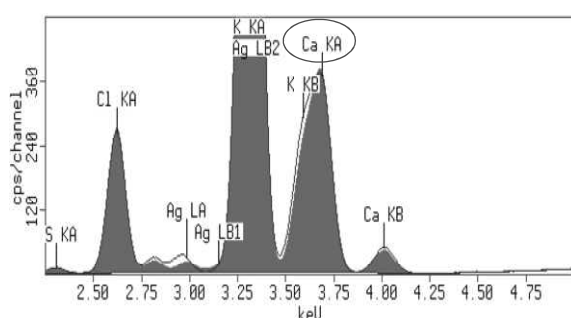


図 3 Ca の蛍光スペクトル

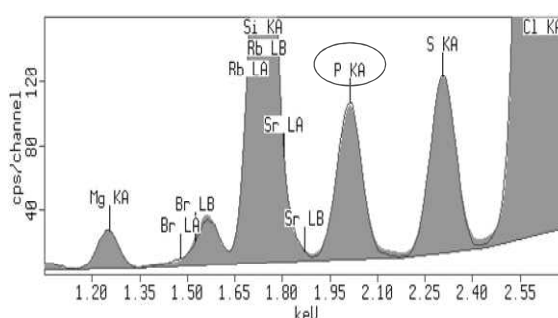


図 4 P の蛍光スペクトル

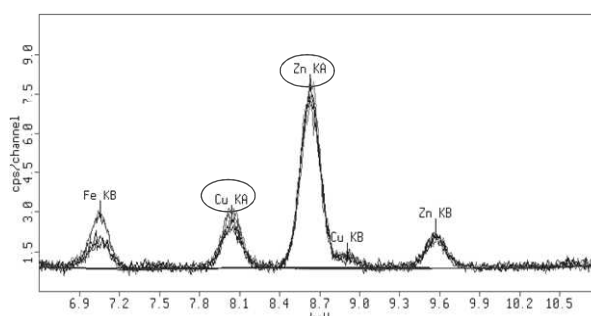


図 5 Cu, Zn の蛍光スペクトル (試料 No. 1~5)

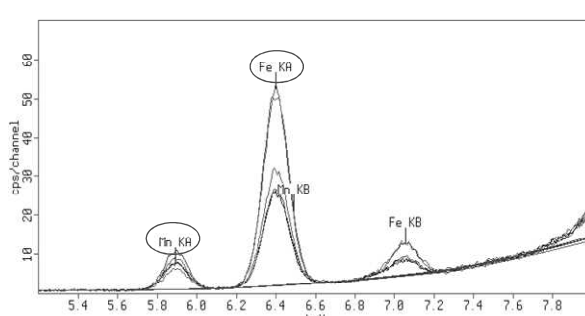


図 6 Mn, Fe の蛍光スペクトル (試料 No. 1~5)

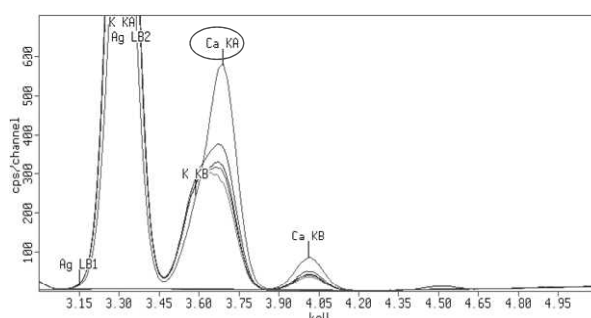


図 7 Ca の蛍光スペクトル (試料 No. 1~5)

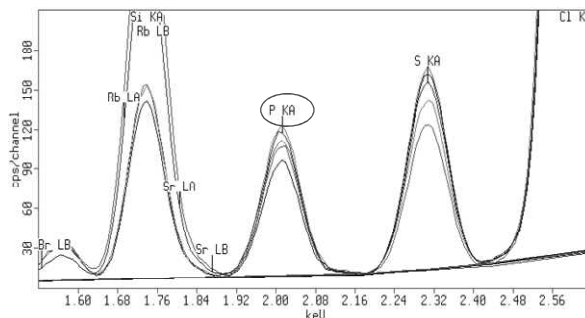


図 8 P の蛍光スペクトル (試料 No. 1~5)

1. 検量線

図 1 から図 8 に示す通り蛍光 X 線については、 $K\alpha$ (KA) 線と $K\beta$ (KB) 線が検出されたが、検量線作成には $K\alpha$ (KA) 線の蛍光線強度を用いた。作成した各成分の検量線を図 9 から図 14 に示す。また、各成分の検量線値と化学分析値の差を表 3 から表 9 に示す。

各成分の相関係数(r)については、Ca で 0.9967, P で 0.9177, Cu で 0.9050, Zn で 0.8825, Mn で 0.9968,

Fe で 0.9699 となった。Ca および Mn については、0.99 以上の相関が得られ非常に良好な検量線が作成できた。いっぽう、P, Cu, Zn については、相関係数 (r) は 0.9 前後の結果となった。その原因として Cu および Zn については前述したとおり、分析時間が短くノイズが大きかったことや、試料の分析値幅が狭いことに起因すると考えられる。分析時間や試料の分析値幅を改善することに加えて、試料点数を増やすことによって、更に精度を向上させることが可能と考えられる。いっぽう、P に関しては分析値幅も広く、良好な蛍光線スペクトルを得られていることから、蛍光 X 線の分析自体に問題は無いと考えられ、化学分析値の再試験および試料点数を増やすことで精度の向上を検討する。

今回、エネルギー分散型蛍光 X 線分析を用いて、暖地型牧草ブラキアリアグラスのミネラル成分について検討を行った結果、Ca および Mn については概ね良好な検量線が作成でき、牧草中のミネラル含量を適切に評価することが可能となった。いっぽう、P, Cu および Zn については、更なる精度向上にむけて取り組む必要がある。

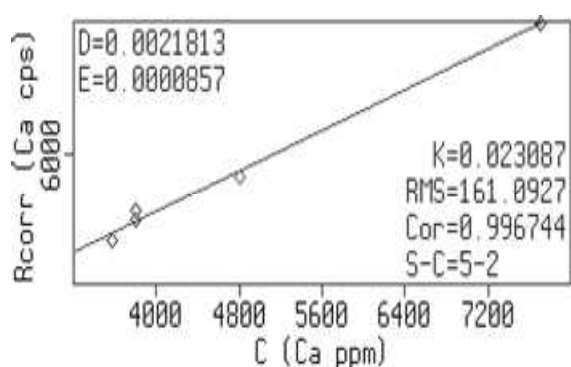


図 9 Ca の検量線

表 3 検量線の詳細 (Ca)

試料名	X線強度 I (cps)	計算濃度 Calc (ppm)	入力濃度 Chem (ppm)	濃度差 (ppm)
No.1	5462.28	4702.0	4808	-341.5
No.2	4436.20	3822.8	3803	19.8
No.3	8964.79	7703.0	7713	-10.0
No.4	3985.72	3436.8	3574	-137.2
No.5	4666.91	4020.5	3803	217.5

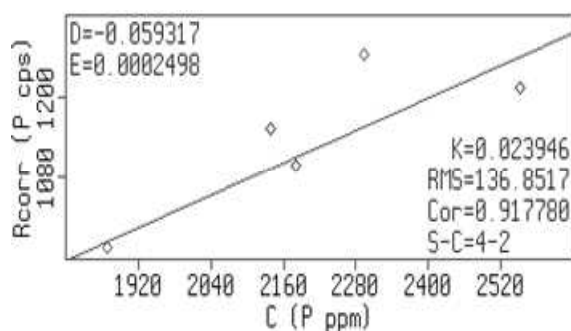


図 10 P の検量線

表 4 検量線の詳細 (P)

試料名	X線強度 I (cps)	計算濃度 Calc (ppm)	入力濃度 Chem (ppm)	濃度差 (ppm)
No.1	1099.27	2152.9	2180	-27.1
No.2	1263.67	2563.6	2293	270.6
No.3	1213.48	2438.2	2552	-113.8
No.4	1154.34	2290.4	2138	152.4
No.5	976.43	1846.0	1869	-23.0

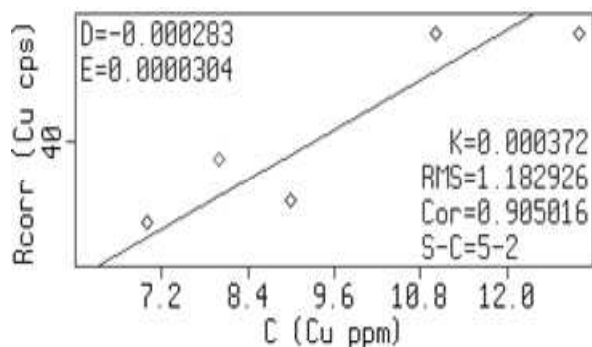


図 11 Cu の検量線

表 5 検量線の詳細 (Cu)

試料名	X線強度 I (cps)	計算濃度 Calc (ppm)	入力濃度 Chem (ppm)	濃度差 (ppm)
No.1	48.38	11.9	13	-1.1
No.2	33.54	7.4	7	0.4
No.3	48.46	11.9	11	0.9
No.4	35.26	7.9	9	-1.1
No.5	38.49	8.9	8	0.9

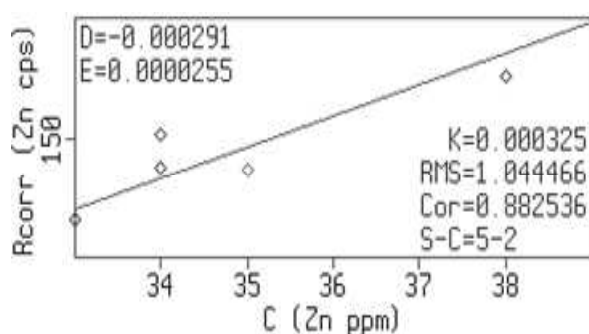


図 1 2 Zn の検量線

表 7 検量線の詳細 (Zn)

試料名	X線強度 I (cps)	計算濃度 Calc (ppm)	入力濃度 Chem (ppm)	濃度差 (ppm)
No.1	157.89	37.2	38	-0.8
No.2	146.38	34.3	35	-0.7
No.3	139.89	32.7	33	-0.3
No.4	146.49	34.3	34	0.3
No.5	150.79	35.4	34	1.4

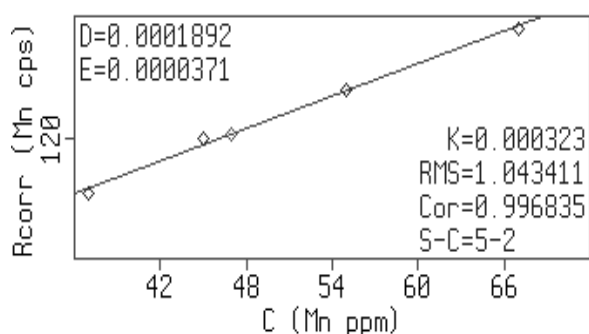


図 1 3 Mn の検量線

表 7 検量線の詳細 (Mn)

試料名	X線強度 I (cps)	計算濃度 Calc (ppm)	入力濃度 Chem (ppm)	濃度差 (ppm)
No.1	92.07	36.1	37	-0.9
No.2	121.25	46.9	47	-0.1
No.3	173.76	66.4	67	-0.6
No.4	143.83	55.3	55	0.3
No.5	119.89	46.4	45	1.4

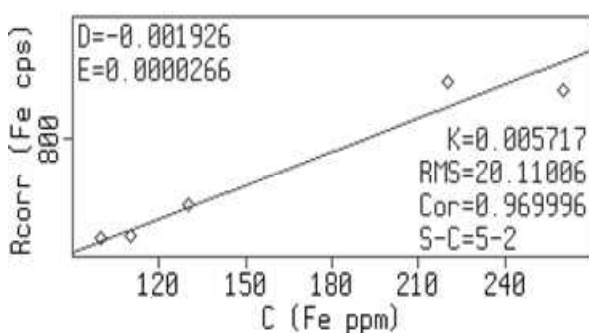


図 1 4 Fe の検量線

表 8 検量線の詳細 (Fe)

試料名	X線強度 I (cps)	計算濃度 Calc (ppm)	入力濃度 Chem (ppm)	濃度差 (ppm)
No.1	953.39	234.4	260	-25.6
No.2	461.02	103.5	100	3.5
No.3	468.84	105.5	110	-4.5
No.4	571.68	132.9	130	2.9
No.5	984.67	242.7	220	22.7

謝 辞

本研究を実施するにあたって、機器の使用及び分析技術の指導に多大なご支援を賜りました、スペクトリス社パナリティカル事業部の松田利也氏および山路功氏に感謝申し上げます。

V 引用文献

- 1) Animal Nutrition 4th(1988), Longman Scientific&Technical, 90-116.
- 2) 中央畜産会 (2009) 日本飼養標準肉用牛, 54
- 3) 山崎傳 (1967) 微量元素と多量元素, 土壌・作物の診断・対策, 博交社
- 4) 櫃田木世子・田中明 (1983) 作物栄養学的にみた酸性土壌の化学特性, 北大農邦文紀要, 3, 485-493.
- 5) 社団法人日本草地畜産種子協会 (2001) 改訂粗飼料の品質評価ガイドブック, 20.