

PIXEによる国産のコメの分析について

杉田律子¹、村尾 智²、後藤祥子³、世良耕一郎⁴

¹ 科学警察研究所

277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1

² 産業技術総合研究所

305-0046 つくば市東 1-1-1

³ 日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター

020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

⁴ 岩手医科大学サイクロトロンセンター

020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

1 はじめに

法科学とは、科学的な知識や技術を事件などの解決のために用いる応用科学の一分野であり、化学的な知識・技術を用いるものについては法化学という名称が与えられている。犯罪捜査において、微細証拠物件は犯人と被害者や犯罪現場を結びつける重要な役割を担っている。身の回りのあらゆるものが微細証拠物件となりうるが、コメもその一つである。コメは日本人にとってもっとも身近な食糧であり、法科学的にも微細証拠物件として異同識別や産地推定などの検査が求められることがある。コメの検査では形態や DNA といった生物学的な方法と、成分分析を行う化学的な方法が考えられる。DNA 分析ではコメ一粒で品種の推定までは可能となっている^{1,2}が、産地についての情報は得られず、犯罪捜査に当たってはさらに詳細な情報による、鑑定資料と対照資料の異同識別が必要とされている。無機元素を用いた産地識別については、安井・斎藤³や石原ら⁴による研究があるが、判別に有効であるとされる元素の組合せが両者で異なっており、またいずれの研究においても使用する試料量が約 1 g または約 0.2 g と多く、法化学的な検査ではより少ない量で分析することが望ましい。

本研究では少量のコメ試料に対する高感度な分析法の開発の一環として、PIXE による元素分析を行い、識別の指標の探索を試みる。本報告はこの研究の予察的検討の結果である。

2 測定方法

2.1 分析試料

分析に用いた試料は Table 1 に示すように日本国内で収集したコメ 28 点であり、うち同一生産者の精白米と玄米の両方があるものは 7 組 14 点、精白米のみのものが 13 点、玄米のみのものが 1 点である。また、品種は原則として「コシヒカリ」としたが、北海道では「コシヒカリ」が生産されていないため「あやひめ」、「ななつぼし」、「おぼろづき」および「ゆめぴりか」を用いた。

Table 1 List of samples

Sample	Breed	Area of production	Harvest year	Procuring	Type of rice
1w	Ayahime	Naganuma-cho, Hokkaido	24	Farm stand	white rice
2w	Oborozuki	Asahikawa-shi, Hokkaido	25	Farm stand	white rice
3w	Oborozuki	Asahikawa-shi, Hokkaido	23	Farm stand	white rice
4w	Koshihikari	Nyuzen-machi, Toyama	23	Farm producer	white rice
5w	Koshihikari	Niigata Pref.	24	Farm producer	white rice
6w	Koshihikari	Kofu-cho, Tottori	24	Farm producer	white rice
7w	Koshihikari	Kazo-shi, Saitama	25	Farm stand	white rice
7b	Koshihikari	Kazo-shi, Saitama	25	Farm stand	brown rice
8w	Koshihikari	Sugito-machi, Saitama	25	Farm stand	white rice • specially cultivated
8b	Koshihikari	Sugito-machi, Saitama	25	Farm stand	brown rice • specially cultivated
9w	Koshihikari	Hanyu-shi, Saitama	25	Farm stand	white rice
9b	Koshihikari	Hanyu-shi, Saitama	25	Farm stand	brown rice
10b	Koshihikari	Saga-shi, Saga	25	Farm producer	brown rice
11w	Koshihikari	Shiga Pref.	25	A major super market	no-wash rice • specially cultivated
12w	Koshihikari	Kashiwa-shi, Chiba	25	Farm stand	white rice
12b	Koshihikari	Kashiwa-shi, Chiba	25	Farm stand	brown rice
13w	Koshihikari	Kashiwa-shi, Chiba	25	Farm stand	white rice
13b	Koshihikari	Kashiwa-shi, Chiba	25	Farm stand	brown rice
14w	Koshihikari	Kashiwa-shi, Chiba	25	Farm stand	white rice
14b	Koshihikari	Kashiwa-shi, Chiba	25	Farm stand	brown rice
15w	Koshihikari	Yaita-shi, Tochigi	25	Farm stand	white rice
15b	Koshihikari	Yaita-shi, Tochigi	25	Farm stand	brown rice
16w	Koshihikari	Katori-shi, Chiba	25	Farm producer	white rice
17b	Koshihikari	Nagano Pref.	25	Farm producer	brown rice
18w	Nanatsuboshi	Asahikawa-shi, Hokkaido	25	Farm stand	white rice
19w	Yumepirika	Naganuma-cho, Hokkaido	24	Farm stand	white rice
20w	Yumepirika	Asahikawa-shi, Hokkaido	25	Farm stand	white rice
21w	Yumepirika	Naganuma-cho, Hokkaido	25	Farm producer	white rice

2.2 試料の調製

各試料につき 22–23 粒を粉末化したものから 30~50 mg を分取し、硝酸灰化した。これに内部標準としてインジウムを 1000 ppm 添加し、サンプルホルダーのバックリング膜に載せ、測定を行った。また、粉末のまま極微量を、サンプルホルダーのバックリング膜にそのまま載せ、1%に希釈したコロジオンで薄く延ばして固定して、測定を行った。

2.3 分析条件

2.9 MeV のエネルギーを持つ陽子線を試料に照射し、2 台の Si(Li)で検出した。得られた結果はプログラム SAPIX で信号を解析、定量を行った。

2.2 で調製した 2 種類の試料から得られた定量値のうち、原則として硝酸灰化によるものの分析値を採用したが、ハロゲンについては硝酸灰化法では測定できないため、粉末の測定結果の値を採用した。

3 結果

分析の結果、リン (P)、硫黄 (S)、塩素 (Cl)、カリウム (K)、カルシウム (Ca)、鉄 (Fe) および亜鉛 (Zn) は全試料から、また、マグネシウム (Mg)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、ルビジウム (Rb) および鉛 (Pb) が一部の試料から検出された。このうち、主成分として検出される元素は Mg、P、S、Cl、K、Ca であった。

7 組の玄米と精白米を生産者ごとに比較したところ、Mg、P、K、Mn、Fe は玄米に多く含まれており、S、Ca、Cu、Zn は精米の状態によらず同程度含有されていることが明らかとなった(Table 2)。

Table 2 Concentration ratio of elements (brown rice / white rice)

Sample	7	8	9	12	13	14	15	average
Mg	3.17	+	+	8.93	+	+	1.79	4.63<
P	3.86	5.67	1.95	4.19	2.01	2.73	2.12	3.22
S	1.32	1.45	0.33	1.42	0.74	0.74	0.53	0.93
Cl	1.67	2.65	0.22	0.84	0.45	1.66	0.63	1.16
K	3.17	3.31	1.25	2.22	2.17	2.13	2.11	2.34
Ca	1.94	2.11	0.96	1.58	0.98	0.23	0.91	1.24
Ti	-	-	-	0.00	0.43	-	-	0.22
Cr	-	2.41	-	+	0.41	-	1.00	1.27
Mn	4.75	5.12	1.90	3.89	+	5.12	1.97	3.79<
Fe	6.30	4.15	0.94	1.61	2.44	1.46	3.11	2.86
Cu	2.04	0.53	0.70	1.22	0.59	2.61	0.87	1.22
Zn	2.29	1.69	0.89	0.85	1.05	0.38	1.04	1.17
Pb	-	-	-	+	-	-	-	NA
Rb	+	-	-	+	-	-	-	NA

+ : detected only in brown rice, - : not detectable in brown and white rice

NA: value not available

4 考察

分析の結果、Sは主成分元素として含有され、かつ、精米や品種及び産地によらず含有量の変化が最も少なかったことから、他の元素をSでノーマライズした。その結果をFig. 1に示す。なお、Sとの含有量に大きな差がある元素についてはスケールを拡大して示す。

北海道産の試料(1w~3w および 18w~21w)は本研究では品種による差異は明らかとならなかった。また、Fig. 1aに示すように、Mg、P、K、MnおよびFeの含有量は品種や産地の相異よりも精米の有無に強く依存する傾向が明らかである。一方、Fig. 1bに示したようにCa、CuおよびZnは精米の影響が皆無とは言えないものの、試料ごとに含有率が異なっている。元素ごとの精米による影響はTable 2では同一生産者のコメを比較した。精米の影響を受けやすい元素では玄米/白米の比が2以上のものが多く、1を下回る、すなわち玄米よりも白米がより含有率が高い試料は無かった。一方、精米の影響を受けにくいと考えられる元素では、例えばCaでは0.23から2.11と、非常にばらつきが大きい。白米のみを比較すると精米の影響を受けにくい元素に加え、Mnが試料間の差異が比較的大きいことから、これらの元素では産地や栽培者による影響が大きく表れている可能性が推定される。しかし、今回の研究では測定が一回であり、試料内変動の分析は行っていないため、さらに詳細な検討が必要である。

参考文献

- 1) 吉川ひとみ、板宮裕実、杉田律子 (2015) 市販品種識別キットによるコメの品種識別. 分析化学 (印刷中) .
- 2) 板宮裕実、吉川ひとみ、杉田律子 (2015) コメの品種識別キットを用いた法科学的検査法の検討. 分析化学 (印刷中) .
- 3) 安井明美、新藤久美子 (2000) 玄米中の無機元素組成による産地判別. 分析化学, 49, 405-410
- 4) 石原健吾・森田恭古・柳沢信子・藪芳志江・福谷洋子・安本教傳 (2005) 無機元素組成による玄米の産地判別. 日本栄養・食糧学会誌, 58, 65-68.

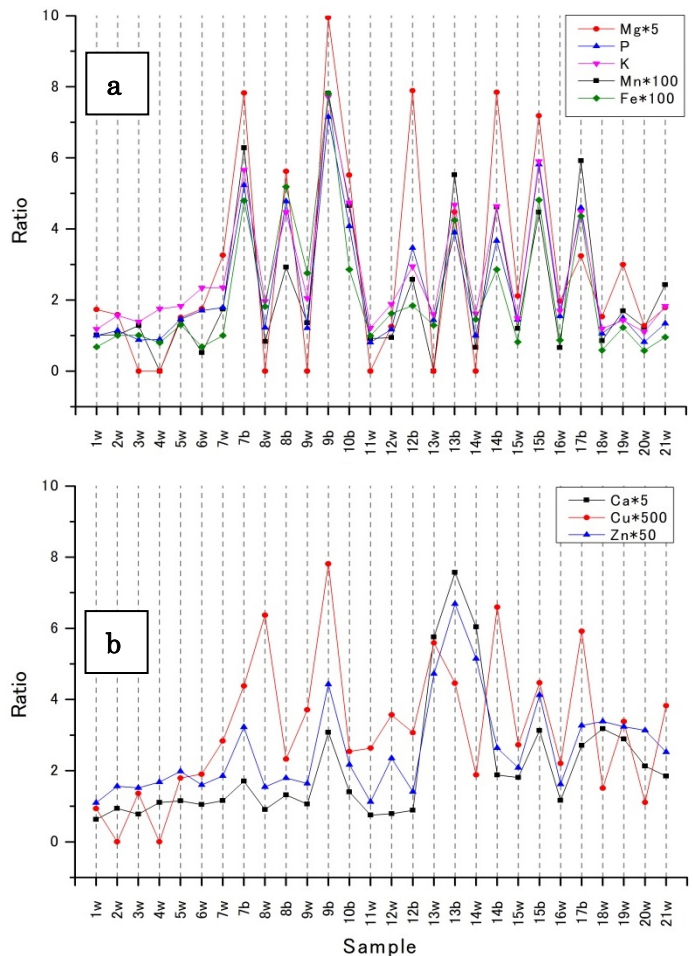


Fig. 1 Normalized value of content of elements in rice grains by sulphur. Values of ratios are enhanced by the numbers indicated in legends. a: Elements showing strong relation to polishing. b: Elements showing less affected by polishing.

Analysis of rice grains harvested in Japan by PIXE

R. Sugita¹, S. Murao², S. Goto³ and K. Sera⁴

¹ National Research Institute of Police Science
6-3-1 Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-0882, Japan

² The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
1-1-1 Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0046, Japan

³Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

⁴Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

Abstract

Rice (*Oryza Sativa* L.) is staple diet in Japan, and discrimination of rice grains can be required in the course of crime investigation. Elemental analysis is expected to contribute to development of both discrimination and estimation of origin for the forensic purpose. Preliminary analysis by PIXE on 21 rice samples collected in Japan was performed. As the result, elements are classified into two groups, which obviously affected by polishing (Mg, P, K, Mn, Fe) or not (Ca, Cu, Zn). Elements that were not affected by polishing and Mn showed difference in content among samples. Relation to region of harvest and/or agricultural methods is presumed as the reason of difference.