食品中の非金属異物検出のための CdTe 素子センサ による透過 X 線スペクトル解析

小川幸春*・守田和夫**・田中俊一郎**・Chi N. THAI***

X-ray Spectral Analysis with CdTe Sensor for Detection of Foreign Materials in Food

Yukiharu OGAWA*, Kazuo MORITA**, Shun-ichiro TANAKA**
and Chi N. THAI***

* *United Graduate School of Agricultural Sciences, Kagoshima University,
1-21-24, Korimoto, Kagoshima, 890*

** *Faculty of Agriculture, Kagoshima University, 1-21-24, Korimoto, Kagoshima, 890*

*** *College of Agricultural & Environmental Sciences, The University of
Georgia, Athens, GA 30602-4435 U.S.A.*

The potential for detection of non-metallic foreign materials in food using X-ray spectral analysis method was discussed. X-ray measuring system with CdTe crystal sensor was developed and X-ray spectrum of food could be measured and analyzed. X-ray linear absorption coefficients (μ) at each X-ray photon energy level of various materials were calculated from X-ray spectra. As the μ value was shown a function of X-ray characteristic of material, it was considered to be valid for detection of foreign material in food. The vinyl chloride plate in distilled water was investigated as a simple model. The percentage and different type of foreign materials in uniform sample could be estimated by measurement of peak position of derivative X-ray spectrum. The X-ray spectrum measuring system was then tried to be applied for detection of foreign materials in food. Three samples of hamburger patty, one free of foreign materials and two with foreign materials (glass and vinyl chloride) were tested. Peak position of derivative X-ray spectrum at hamburger patty without foreign materials was 15.5 keV and that at hamburger patty with glass and vinyl chloride plate moved to 17.5 and 17.0 keV, respectively. These results showed that, the X-ray spectrum analysis method has potential and can be applied in detecting non-metallic foreign materials in food with a proper threshold value at derivative X-ray spectrum. However, in practical use, the effect of thickness, mixing material and unevenness of material have to be considered in the X-ray measurement. It is expected that different types of non-metallic foreign materials in various kinds of foods could be automatically detected by the X-ray spectrum measuring system with CdTe crystal sensor.

(Received May 29, 1997 ; Accepted Sep. 16, 1997)

食品の製造、加工および流通分野において、食品の品質を確保し、消費者に安全性の高い製品を供給することは重要な課題である。国内では1995年7月に施行され

た製造物責任法（PL法）や1995年4月に改正された食品衛生法など法的規制も加わり、安全対策の重要性が再認識されている。国際的にも1994年に日本の加盟が批

* 鹿児島大学大学院連合農学研究科（〒890 鹿児島市郡元 1-21-24）

** 鹿児島大学農学部（〒890 鹿児島市郡元 1-21-24）

*** ジョージア大学農業および環境学部（Athens, GA 30602-4435 U.S.A.）

准された世界貿易機関 (WTO) で製品の規格や HACCP, ISO 9000 シリーズなどによる製造工程の衛生管理対策が強く求められてきている¹⁾。

1996 年の病原性大腸菌 O-157 による食中毒は社会的問題に発展し、農産物や食品には従来以上の安全対策がより必要になってきている。農産物や食品の安全性を確保するための検査は、検出対象によって大きく微生物汚染を対象とする生物学的検査、薬品や化学添加物などを対象とする化学的検査、プラスチック片、金属片などの異物を対象とする物理学的検査の 3 種類に分類される²⁾。なかでも物理学的検査は混入する異物の種類、大きさおよび混入状態が一定でないため、統計的な手法を用いたサンプリング検査では対応できないのが現状である。したがって非破壊での全量検査が必要であることから、金属検出機やフォトダイオードアレイなどを用いた X 線検出システムが用いられている³⁾。このうち金属検出機は限られた金属異物しか検出できないという欠点を持つため⁴⁾、汎用性の高い X 線を利用した検出システムが研究、開発されている⁵⁾。しかし X 線を利用する現行の手法は透過 X 線強度の測定が主体であり、物質の分光的な X 線吸収特性の違いなどが考慮されていないため、異物の種類、特に非金属異物に対する検出感度に限界があり、より確実な検出技術の開発が望まれている⁶⁾。

本研究は、CdTe 素子センサ⁷⁾⁸⁾とマルチチャンネルアナライザを組み合わせた X 線スペクトル計測システムを構築し、対象物を透過した X 線スペクトルの測定および解析を行うことにより、今まで検出が難しいとされていた食品中に混入する非金属異物の検出の可能性について検討したものである。

X 線スペクトル計測システム構築のための基本的概念

X 線は赤外線や可視光線などと同じ電磁波であるが、波長が原子の大きさより小さいために物体を容易に透過する性質を持つ。X 線の波長域はおおよそ 10 nm から 0.01 nm で、発生の段階で単一波長の特性 X 線と連続した波長域の連続 X 線に分類されている⁹⁾。物質を透過する X 線の割合は、長波長領域より短波長領域のほうが大きいので、連続 X 線が物体を透過するとき、透過後に計測される X 線スペクトルは短波長領域の占める割合が多くなる。この現象は線質硬化現象と呼ばれており、長波長域の X 線中で顕著な現象として現れ、X 線 CT などの計測装置では測定データ補正の対象となっている¹⁰⁾。

物質を透過した X 線の強度は (1) 式によって表わさ

れ、X 線が透過する距離 (l) と物質の X 線線吸収係数 (μ) によって決定される。

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot l) \quad (1)$$

ここで、

I : 透過 X 線強度 ($\text{photon} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

I_0 : 入射 X 線強度 ($\text{photon} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

μ : X 線吸収係数 (mm^{-1})

l : X 線透過厚 (mm)

X 線線吸収係数 (μ) は (2) 式で表わされ、X 線質量吸収係数 (μ_0) と物質のかさ密度 (ρ) の関数として与えられる。

$$\mu = \mu_0 \cdot \rho \quad (2)$$

ここで、

μ : 物質の X 線線吸収係数 (mm^{-1})

μ_0 : 物質の X 線質量吸収係数 ($\text{mm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

ρ : 物質のかさ密度 ($\text{g} \cdot \text{mm}^{-3}$)

μ_0 は物質を構成する元素の原子番号に比例する固有の値であり、物質の状態によらない値として与えられる。したがって透過 X 線の強度は、透過厚さ、物質を構成する元素の原子番号および物質のかさ密度によって変化する。

X 線をエネルギーを持つ光子の集まりと考えると、その波長は (3) 式を用いてエネルギーレベル (keV) で表わされ、おおよそ 0.1 keV から 100 keV の範囲にある。

$$E = \frac{1.24}{\lambda} \quad (3)$$

ここで、

E : エネルギーレベル (keV)

λ : 波長 (nm)

本実験では、X 線光子を計測しているため、X 線の波長を (3) 式にしたがってエネルギーレベル (keV) として表した。

実験装置および方法

1. X 線発生装置および検出器

X 線発生装置は可変出力型の M-80 WE 特型 (SOFTEX CO., LTD) を使用した。X 線管球 (I-1310: SOFTEX CO., LTD) は対陰極がタングステン、放射窓は金属ベリリウム膜で、連続 X 線を発生し、空気中でおおよそ 6 keV 以上の X 線の放射が可能である。

X 線の検出には X 線光子の計測が可能な CdTe 素子センサを使用し、X 線スペクトルを測定するためにマルチチャンネルアナライザを用いた。CdTe 素子センサにより計測された X 線光子は、アナログ信号に変換され、増幅器 (CT 571 型: TOYO MEDIC CO., LTD) を用い

て増幅後、マルチチャンネルアナライザ (S 5000 MCARD: APTEC ENGINEERING LTD.) によって AD 変換され、X 線光子の持つエネルギー別に 1 024 段階のエネルギーレベルの一つに振り分けられる。X 線強度は各エネルギーレベルごとに計測された単位時間、単位面積当たりの X 線光子数で示し、測定された X 線強度をエネルギーレベルごとに連続的に表すことで X 線スペクトルを表示した。マルチチャンネルアナライザにより分割されたエネルギーレベルの校正は校正用放射線源 (Co^{57}) により行われ、構築した X 線スペクトル計測システムの各エネルギーレベルあたりの分解能は約 0.1 keV、半値幅 (FWHM) は 2.8 keV であった。

2. 測定方法

Fig. 1 は X 線計測部の概略図である。本実験に使用した X 線源は発散線源であることから、図に示すように X 線管球と CdTe 素子センサを結ぶ直線上に測定対象物を配置し、対象物を透過した X 線のみを計測できるようにした。また、本実験では CdTe 素子センサの検出面の直径は 0.2 mm を採用した。

3. 測定対象物

X 線スペクトル計測システムの基礎特性を調べるため、アクリル樹脂、ガラス、塩化ビニルのプレートおよび蒸留水を測定対象物として実験を行った。また、食品中の異物検出の可能性を調べるため、加工食品に対する異物混入のモデルとして、市販のハンバーグに異物としてガラスおよび塩化ビニルのプレートを挿入し、検出を試みた。使用した X 線測定対象物の密度および化学式は Table 1 に示す。

実験結果および考察

1. X 線スペクトル

X 線計測システムの測定条件および安定性を検討するために空気中での X 線スペクトルの計測を行った。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Fig. 2 は X 線源と CdTe 素子センサの距離を 360 mm に固定し、X 線源出力を変化させたときの X 線スペクトルを示したものである。横軸は X 線のエネルギーレベル、縦軸は X 線強度を表している。X 線のエネルギーレベルが 10 keV から 20 keV の範囲では、X 線源の出力電圧を上げるにつれて X 線強度は増大し、X 線スペクトルも全体的に上昇した。Fig. 3 は X 線源出力を管電圧 20 kV、管電流 0.5 mA に固定し、X 線源と CdTe 素子センサの距離を変化させた場合の X 線スペクトルを示したものである。X 線源と CdTe 素子センサ間の距離が長くなるにつれて X 線強度は減少し、X 線スペクトルは全体的に下降した。これらの現象は X 線管球の電圧すなわち加速電子速度の違いにより、タングステンから放出される X 線光子の持つエネルギーの分布が異なるため、また、空気層による X 線の減衰のために起こるものである。このように、計測された X 線スペクトルは X 線源の出力や X 線源と CdTe 素子センサの距離によって

Table 1 Density and chemical formula for tested materials

Material	Density, g/ml	Chemical formula
Glass plate	2.81	SiO_2
Acrylic plate	1.26	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_n$
Vinyl chloride plate	1.25	$[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$
Distilled water	1.00	H_2O
Hamburger patty	1.19	—

Fig. 2 Spectra for different power level of continuous X-ray at the distance of 360 mm between X-ray source and detector

変化するため、本実験では X 線源出力を管電圧 20 kV、管電流 0.5 mA、X 線源と CdTe 素子センサの距離を 360 mm に固定した一定条件下で行った。また、繰り返し測定を行っても X 線スペクトルの形状および X 線強度に大きな変化は見られなかったため、本計測システムは安定性および再現性の高いものと判断された。

2. 異なる素材の X 線線吸収係数

X 線の透過特性を検討するため、異なる材質の対象物を使って透過 X 線スペクトルを測定し、エネルギーレベルごとの X 線線吸収係数を求めた。Fig. 4 はガラス、アクリル、塩化ビニルのプレートおよび蒸留水を対象物と

Fig. 3 Spectra for different distance between X-ray source and detector at X-ray condition of 20 kV, 0.5 mA

Fig. 4 Calculated X-ray linear absorption coefficients (μ value) at each energy levels for different types of material

して透過 X 線スペクトルの計測を行い、エネルギーレベルごとの線吸収係数 μ の変化を計算したものである。計算にはエネルギーレベルごとに (1) 式を用いて μ 値を算出し、図は横軸にエネルギーレベル、縦軸に μ 値を示した。Table 1 の化学式に示したように塩化ビニルプレートは比較的原子番号の大きい塩素 (Cl)、ガラスプレートはけい素 (Si) を含むことから μ 値も他の対象物に比べて大きな値を示した。全体的な傾向としてエネルギーレベルが大きくなるほど各対象物の μ 値は減少した。すなわち、X 線線吸収係数の推移は対象物固有の X 線吸収特性を示し、透過 X 線スペクトルから見て、エネルギーレベルが小さくなるほどその変化が大きく異なっていることがわかる。

このように、 μ 値から見て測定対象物の X 線吸収特性は構成原子、かさ密度の違いにより異なるので、この性質を利用することにより異物検出が可能であると考えられる。しかし、実際の食品は複合材料が混在しているので、食品を透過した X 線の吸収特性は全ての素材の μ 値が重なって計測される。食品に含まれる異物の検出に X 線を適用するためには、様々な物質が混在した複合状態での X 線の吸収特性を検討することが必要である。

3. 複合モデル中の X 線吸収特性

食品を構成する物質のなかで、最も多く含まれているものは水分である。簡単のために均質な材料中の異物を検出することを目的に、食品のモデルとして蒸留水、異物のモデルとして塩化ビニルプレートを用いて基本的な X 線吸収特性に関するモデル実験を行った。実験は Fig. 5 に示すように X 線が材料を透過する厚さを常に一定に保ち、蒸留水中の塩化ビニルプレートの存在比率を変化させたときの透過 X 線スペクトルの変化を測定した。X 線が透過する厚さは 5.0 mm で塩化ビニルプレート 1 枚の厚さは 0.5 mm であり、蒸留水中の塩化ビニルプレートの存在比率は 10% ずつ変化させている。Fig. 6 は塩化ビニルプレートが蒸留水中に占める割合を変化させたときの透過 X 線スペクトルの一部を示したものである。塩化ビニルプレートの存在比率が増すにつれて、透過 X 線スペクトル全体にわたり、透過 X 線強度が低下していくのがわかる。また、蒸留水 100% ではエネルギーレベルが 14.5 keV 付近でピークを示しているが、塩化ビニルプレートが 10% 存在する場合は、16.5 keV 付近、20% になると 17.5 keV 付近にピークが移動している。さらにエネルギーレベルごとの X 線強度を比較すると、高エネルギーレベルより低エネルギーレベルの減少割合

Fig. 5 Schematic diagram of measuring method for the detection of transmitted X-rays through vinyl chloride plates in distilled water

Fig. 6 Transition of spectra of transmitted X-rays through vinyl chloride plates in distilled water

が増大していることがわかる。透過 X 線スペクトルのピークが高エネルギーレベル側に向かって移動することは線質硬化現象と呼ばれ、X 線の吸収性の高い軟 X 線領域、すなわち低エネルギーレベルにおける特徴的な変化である。透過 X 線強度の変化とピークの移動を測定することにより、蒸留水中の塩化ビニルプレートの検出は可能と考えられる。

4. 異物検出への透過 X 線スペクトルの利用

蒸留水と塩化ビニルプレートのモデル実験から、蒸留

水中に塩化ビニルプレートが混入する割合の違いにより透過 X 線スペクトルのピークは高エネルギーレベル側に移動していくことが判明した。この透過 X 線スペクトルのピークの移動と透過 X 線強度の変化を異物検出に適用することを検討した。Fig. 7 は、Fig. 6 の透過 X 線スペクトルを一次微分した微分スペクトルである。一次微分することにより、Fig. 6 における透過 X 線スペクトルのピークが微分値 0 として表われ、より明確な変化として表すことが可能になった。すなわち、蒸留水の微分スペクトルで微分値 0 のエネルギーレベル前後で異物検出のためのしきい値を設定すれば、異物モデルである塩化ビニルプレートの検出が可能になる。

次に、透過 X 線スペクトルによる異物混入割合の検出を検討するため、透過 X 線スペクトルの移動したピークでの透過 X 線強度を説明変数に、蒸留水中の塩化ビニルの存在比率を目的変数として重回帰分析を行った。その結果、重回帰係数は 0.9993 となり、分散分析より重回帰式は有為水準 1% で精度良く判定が可能であった。同様の手法で、蒸留水中のガラスプレート、アクリルプレートのモデル実験を行い、重回帰分析を行った結果、重回帰係数はそれぞれ、0.9860、0.9764 となり、いずれも分散分析より重回帰式は有為水準 1% で精度良く異物モデルの混入割合の推定が可能であった。これらのモデル実験のように均質材料内の単一異物モデルでは微分スペクトルの微分値 0 および透過 X 線強度から含まれる異物の割合をも推定が可能である。

Fig. 7 First derivative spectra of vinyl chloride plates in distilled water

5. 食品中の非金属異物の検出への適用

実際の食品中に異物を挿入してX線スペクトル計測システムによる異物検出の可能性について検討した。食品には市販のハンバーグ、異物には厚さ0.65 mmのガラスプレートおよび厚さ0.5 mmの塩化ビニルプレートを用いて透過X線スペクトルの測定を行った。市販のハンバーグは厚さが10 mmほどあったので、透過X線強度の調整が必要であった。ここではX線源出力は管電圧40 kV、管電流1.5 mAに変更した。計測された透過X線スペクトルをFig. 8に、微分スペクトルをFig. 9に示した。ハンバーグのみの場合は、エネルギーレベルが15.5 keV付近でピークを示し、ガラスプレートをハンバーグに挿入した場合は、17.5 keV付近、塩化ビニルプレートの場合は17.0 keV付近でピークを示した。したがって、今回の実験ではエネルギーレベルが15 keVから16 keV付近でしきい値を設定することにより、ハンバーグ内に挿入したガラスプレートおよび塩化ビニルプレートは微分スペクトルから異物として検出することが可能である。実用的には試料厚さが透過X線強度に及ぼす影響や材料の混合状態の違いによる透過X線スペクトルの変動などを食品素材や異物の種類、大きさに応じて詳細に検討しなければ、しきい値の決定は難しい。しかし、測定する食品が比較的均質で厚さも一定であれば、微分スペクトルから適当なエネルギーレベルでしきい値を設定することにより、非金属異物に対しても検出が可能であると考えられる。

以上のように、透過X線スペクトル手法は食品中の

Fig. 8 Spectra of transmitted X-rays through hamburger patty without and with different types of foreign materials

Fig. 9 First derivative spectra of transmitted X-rays through hamburger patty without and with different types of foreign materials

異物検出の有効な手段の一つとして考えられ、この計測システムを適用したラインセンサおよび専用ソフトウェアを構築することにより、X線吸収特性の異なる食品中の非金属異物の自動検出の可能性が示された。

要 約

透過X線スペクトルを利用した食品中の非金属異物の検出の可能性を検討し、以下の知見を得た。

(1) CdTe素子センサを使ったX線スペクトル計測システムを構築し、透過X線スペクトルの計測および解析が可能になった。

(2) 透過X線スペクトルからエネルギーレベルごとのX線吸収係数 μ の変化が求められ、 μ 値の違いを利用することにより、異物検出の可能性が示唆された。

(3) 蒸留水と塩化ビニルプレートの複合モデルの透過X線スペクトルおよび微分スペクトルを求め、透過X線強度とピークの移動から蒸留水中の塩化ビニルプレートの検出および混入割合の推定が可能となった。

(4) 実際の食品中の異物検出に適用した結果、ハンバーグの微分スペクトルのピークは15.5 keV、ガラスプレートが混入すると17.5 keV、塩化ビニルプレートが混入すると17.0 keVとなり、計測する対象物に合わせたしきい値を設定すれば、異物検出に適用できることが明らかになった。しかし、実用的には試料厚さの影響や材料の混合状態の変動などを考慮しなければならない。

(5) 透過X線スペクトル手法は、X線吸収特性の異

なる食品中の異物検出の有効な手段の一つと考えられ、専用ソフトウェアの構築により、非金属異物に対する自動検出の可能性が示された。

本研究の一部は財団法人食品産業センターの平成 6, 7 年度食品安全性向上技術開発事業の研究助成により行われた。ここに記して謝意を表する。

文 献

- 1) 鈴木 進：食品工業，38，25 (1995)。
- 2) MORITA, K., TANAKA, S., OGAWA, Y., SETOGUCHI, K. and THAI, C.N.: ASAE paper No. 966058, Phoenix (1996)。
- 3) 剣持庸一：センサ技術，12，54 (1992)。
- 4) 竹之内靖方：センサ技術，12，61 (1992)。
- 5) 篠原八郎：冷凍，70，1207 (1995)。
- 6) MORITA, K., TANAKA, S., OGAWA, Y. and THAI, C. N.: ASAE paper No. 966059, Phoenix (1996)。
- 7) OHMORI, M., IWASE, Y. and OHNO, R.: *Materials Science and Engineering*, B 16, 283 (1993)。
- 8) IWASE, Y., TAKAMURA, H., URATA, K. and OHMORI, M.: *Sensors and Actuators*, A 34, 31 (1992)。
- 9) 菊田星志：X 線回折・散乱技術 (上)，初版 (東京大学出版会，東京)，p. 35 (1992)。
- 10) 藤井正司・宇山喜一郎：非破壊検査，43，273 (1994)。

(平成 9 年 5 月 29 日受付，平成 9 年 9 月 16 日受理)