

粒子線励起エックス線による簡易な高感度分析の ワインへの応用

佐藤 学*

論文要約

粒子線励起エックス線分析法は複雑な試料調整なしに高感度で非破壊でも元素分析ができる方法で青森県量子科学センターでも分析可能となった。青森県で醸造が盛んになったワインを対象に分析を試みた。大学基礎教育に導入されつつあるデータサイエンス分野のツールを用いて解析例を示した。

キーワード：放射線利用、青森県、ワイン醸造、化学分析、機械学習、データサイエンス

Application of high-sensitivity elemental analysis utilizing Particle Induced X-ray Emission to wines

Manabu SATOU*

ABSTRACT

Particle Induced X-ray Emission (PIXE) analysis is a non-destructive method of radiation utilization for elemental analysis without complicated sample pretreatment. At the Aomori Quantum Science Center, analysis can now be performed using PIXE method. I analyzed wines that have become popular in Aomori prefecture. Examples of studies were presented using tools in the field of data science that were introduced into primary education at the Hachinohe Institute of Technology.

Keywords: *radiation applications, Aomori Prefecture, winemaking, chemical analysis, machine learning, data science*

令和4年3月28日

*八戸工業大学・教授

1. 緒言

青森県には原子力エネルギー関連事業所が多数立地するとともに、量子サイエンスに関する研究開発も進められており、さらなる発展が期待される。八戸工業大学でも青森県量子科学センター(略称 QSC)のサイクロトロン加速器等を利用した研究を進めている¹⁾。研究開発テーマを「加速器を用いた簡易・高感度元素分析法のブローダーアプリケーション」とした青森県量子科学センター委託研究を2020年度から2年間実施した。多元素を同時に高感度で非破壊でも定量できる放射線を利用した分析法のひとつである粒子線励起エックス線(PIXE, Particle Induced X-ray Emission)分析法では、非破壊で1回数分間の測定で、マグネシウム以上の全ての元素をppmレベルで一度に分析が可能とされる。青森県内でPIXE分析が実施可能となることを契機に化学系分析産業の発展強化が期待される。青森県内での需要に対応できるか、一般生活試料、工業製品、環境試料、考古学試料、農産物、海産物、山菜類、キノコ類などの分析利用の商業利用の可能性を精査しようとする研究開発である。分析結果を用いた商業利用に叶う費用対効果が十分となるには少なくとも2つ要件がある。ひとつは従来の分析方法の代替である場合には、低廉・迅速・簡便等の付加価値があること、もう一つは分析結果がこれまでにない唯一無二であることである。幅広い応用の観点から、青森県内の特徴的な分析対象においては、分析結果がこれまでにない二つ目の要件に合致する可能性がある。例えば、貴重な考古学的試料に加え、県内の多様な農林水産製品(近年盛んなワイン醸造品、長年にわたって蓄積されている原子力施設の環境試料など)がある。最新の医療・診断に用いられる放射性薬剤の製造が主目的であるQSCの加速器をPIXE分析に十分な活用を進めるには様々な開発項目がある。詳細は別の報告として本稿では測定事例の一つとしてワインの分析を紹介する。多数の測定試料から得られる多元素の数値データの取り扱いでは、近年のデータサイエンス分野のツールが役立つ。放射線利用のPIXE分析データからのデータサイエンス分野ツールを解析例として紹介したい。

2. 実験方法

2.1 PIXE 分析装置と定性・定量分析の原理

QSCに設置されたサイクロトロン加速器からのエネルギー20 MeVの陽子ビームを測定試料に照射しPIXE分析を行う。照射の際に生じる特性エックス線を計測することによって元素の同定および定量ができる。特性エックス線のエネルギーは元素ごとに異なり、数 keV から数 10 keV 程度である。半導体検出器により捉えられた放射線の信号はマルチチャンネルアナライザ(Multi-Channel Analyzer, MCA)に取り込まれる。MCAでは、計測したエックス線をエネルギーごとに4096チャンネルあるいは2048チャンネルに分けてカウントする。チャンネル番号とエックス線

エネルギーはほぼ線形の関係にある。既知の原子からの特性エックス線を用いれば、チャンネル番号からエックス線エネルギーへの変換ができる。

特性エックス線発生断面積 σ_x 、検出器が捉えられる立体角 $d\Omega/4\pi$ 、ビームスポットサイズ S に含まれる原子の数 N_{Am}/M (質量 m 、アボガドロ数 N_A 、質量数 M)、測定対象に照射された陽子の数 Q/e (電荷 Q 、電子素量 e)、検出器の効率や検出窓による吸収効果(eff)も考慮し、測定対象に含まれる元素からの特性エックス線のカウント数 N は(式1)で表すことができる。測定試料に含まれる当該元素の定量は、該当するチャンネル番号のカウントすなわち発生した特性エックス線の量に相当する(式1)を使って可能となる。

$$N = \sigma_x \frac{d\Omega}{4\pi} N_A \frac{m}{M} \frac{1}{S} \frac{Q}{e} eff. \quad (式1)$$

しかしながら、特性エックス線の発生には競合過程がある。原子核のまわりの電子あるいは原子核そのものの振る舞いを説明しようと量子論が議論された20世紀初めの頃から丁寧に調べられた²⁾。励起された原子からは特性エックス線以外にも電子が放出されたり、制動放射エックス線が放射されたりする。加えて、K殻軌道に電子が遷移して放出される特性エックス線にも $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線そして $K\beta$ 線がある。特に $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線のエネルギーは近接している。原子番号が隣の元素の $K\alpha_1$ 線と $K\beta$ 線のエネルギーはほぼ重なる。例えば、原子番号22のTiの $K\beta$ 線が4.931keVであるが、原子番号23のVの $K\alpha$ 線は4.949keVである。

したがって、それぞれの断面積を適切に考慮したスペクトルの解析と定量解析が必要である。GUPIX³⁾など改良が長年重ねられた定量解析コードが広く用いられている。さらに、化合物を形成した原子の近傍の電子状態は単体で存在する原子の電子状態と異なることにも場合によっては考慮が必要であるし、逆に化学状態に関する情報が含まれることから興味深い知見も得られる可能性がある。

2.2 測定試料の選択と分析用ターゲットの調整

本稿ではワインの測定事例を取り上げる。ワインは古代エジプトのナクトの墓の壁画にも醸造工程が記されるなど、紀元前の昔よりぶどう果実を醸したワインは飲用に供されている。近年、青森県内では日本産ワインの醸造が盛んである。ワインは、ぶどう果実に含まれる糖分を直接アルコール発酵し飲料とするものである。米や大麦など穀物を原料とする日本酒やビールのように醸造の際に仕込み水を用いることはない。したがって、原料ぶどう果実の特徴が加工品であるワインにも濃く現れる可能性がある。

消費する立場でのワインの分析はテイスティングとして行われる。外観、香り、味わい、余韻・後味を観察分析し総合評価する。外観は、清澄度、輝き、色調、濃淡、粘性などを観察する。科学的な手法を用いた分析には分光測色計を



図1 分析用ターゲットの外観

用いて定量評価した例などもある⁴⁾。香りは原料どうに由来する第一のアロマ、発酵段階に生まれる第二のアロマ、木樽内、あるいは瓶内での熟成中に現れる第三のアロマに分類されている。第一のアロマでは花香や果実香などがある。スミレ香は化合物としてβ-イオノン($C_{13}H_{20}O$)、柑橘類ではチオール系化合物で3-メルカプトヘキサノール($C_6H_{14}OS$)やリンゴのカプロン酸エチル($C_8H_{16}O_2$)などがアロマ化合物とされている。揮発性で極めて低い濃度でも香るものもあるが、スミレ香のように半数の人がほぼ香りを検知できないものもある。また化学式で表現すると、炭素・水素・酸素が主である。味わいは、酸味、甘味のバランスを表現したもので、赤ワインの場合は収斂性(タンニン分)も加わる。その量や強弱により「シャープな」→「さわやかな」→「なめらかな」の語彙により酸味を表現し「がっしりとした」→「力強い」→「肉厚な」→「豊潤な」とタンニン分と甘みのバランスを表現する。余韻・後味はワインの格に関わるものとされる。テイスティングは先入観や固定観念は排除するが主観的な分析である⁵⁾。

一方、PIXE分析は外観、香り、味わいとして検知できない少量の元素成分を明らかにすることになる。テイスティング項目と関連性は見出せるのか、分析結果の分類・検討がこれまでにない知見に繋がる期待をもつ。日本産ワインを含む身近に入手可能なワインを分析対象とした。

簡便に分析用ターゲットを作製する手順についても工夫調整した。液体試料の場合、耐熱性に優れたポリイミド(カプトン)薄膜に滴下し乾燥・固化し用いた。3Dプリンタで出力した約30 x 30 mmのターゲット板にカプトン膜を貼り付けホルダに取り付ける。図1は10個のターゲットがホルダに取り付けられた様子を示す。赤ワインを滴下し固化した大小5つの赤黒点を確認できる。最左の大きな赤黒点は200μL、小さい赤黒点は40μLのワインを滴下したものである。陽子ビームの照射位置やビームプロファイルを最右の硫化亜鉛(ZnS)の発光作用を用いて確認する。ビーム径と同一となるよう小さい赤黒点の径、すなわちワイン滴下量を調整している。滴下と乾燥を繰り返すと径を保ったまま滴下量を増やすこともできる。右側の3つの赤黒点は粘着カプトンテープを用いて、貼り付け作業を容易にした。白ワインも5カ所に滴下している。白ワインが透明なので視認が難しい。滴下位置が明らかになるようテープ幅を狭くして試料位置とビーム照射位置のずれが生じないようにした。乾燥時に表面張力により移動したり収縮したり、またカプトン膜が湾曲したりする場合がある。乾燥温度条件など適切な選択が必要である。

2.3 解析方法

測定試料に陽子ビーム照射することによって発生させた特性エックス線を半導体検出器で計測した。検出器に接続したMCAのカウンタ数データを用いて解析を行った。図2はチャンネルごとのカウンタ数を示す典型的な特性エックス線スペクトルである。該当するチャンネルに元素記号を付した。データサイエンス分野のツール群としてPython3, NumPy, pandas, Matplotlib, scikit-learnを主に用いてデータ解析を行った⁶⁾。非線形最小二乗法を用いたモデルフィットのツールであるlmfit⁷⁾を用いて、正規分布を仮定したピークフィッティングを図3のように行った。丸点で示された各チャンネルのカウンタ数に対して点線で示したフィッティング曲線を求めている。特性エックス線のカウンタ数は図4に示すように赤線で示した中央値から標準偏差σとしてピークチャンネルから±2σの範囲をピーク部分として各カウンタを積算しバックグラウンドを差し引いた。

3. 実験結果

3.1 PIXE 分析測定結果

これまでに100種類程度のワイン試料を準備し、50件程度のワインのPIXE分析を実施した。図2に例示したように、主要なピークはカリウム(K)が最も強く、りん(P)や硫黄(S)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)が特徴的である。アルゴン(Ar)のピークも認められる。アルゴンは大気中に含まれ窒素酸素に次いで3番目に多い。カリウムに隣接し計測の妨げとなるので測定用チャンバー内をヘリウムガスで置換し、アルゴンの量をなるべく少なくしているが一定程度許容している。10個のターゲット板をセットしたホルダーを測定用チャンバーに取り付けた後は、遠隔で操作する。一つの測定試料の計測にはおよそ10分間を要している。

3.2 PIXE 分析解析結果

測定データファイルには検出器の条件や計測開始時間等の情報も書き込まれている。測定データファイルの書式を読み取り、特定の文字列を用いて書き込まれたチャンネルごとのカウンタ数やファイル名、測定開始時刻を抽出する。これらを用いて図2に例示したスペクトルを書き出した。一連の手続きを行うPythonのスクリプトを作成した。またワインごと元素ごとのピークカウンタもlmfitによるピークフィッティングののち、

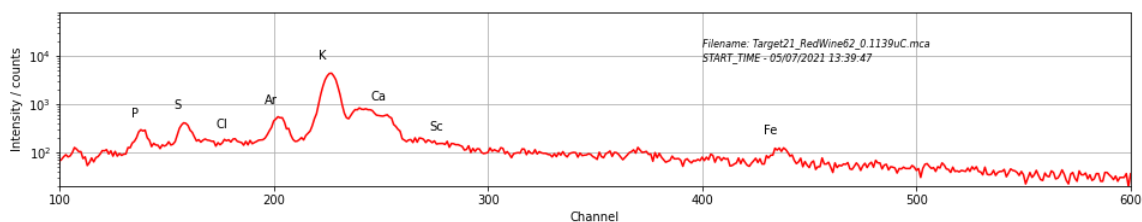


図 2 ワインの特性엑ス線スペクトルの例

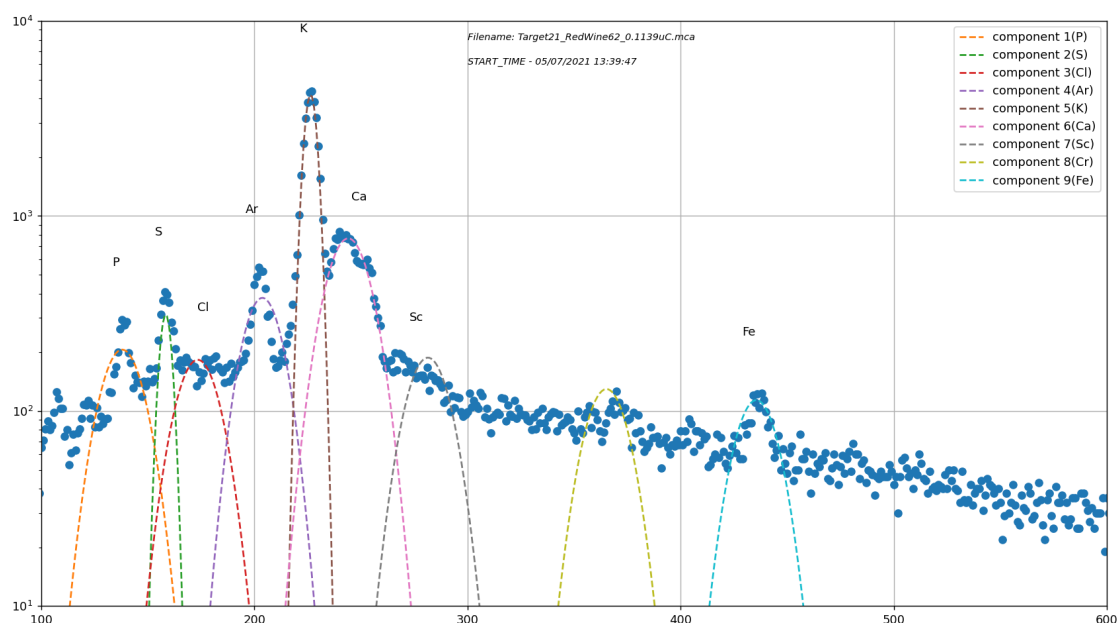


図 3 非線形最小二乗法によるピークの同定の例

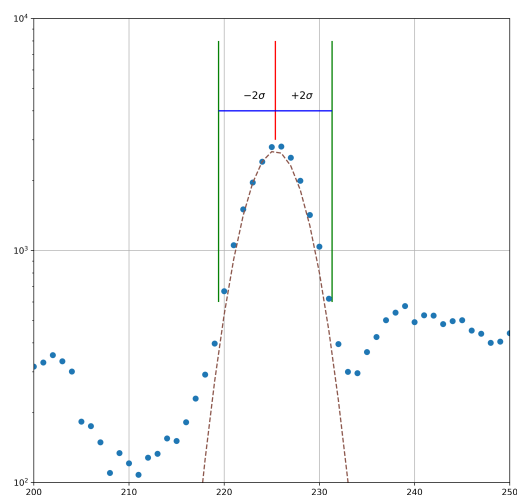


図 4 ピークカウントの評価

DataFrame として格納した。これは Python のライブラリである pandas の 2 次元のデータに対応するデータ構造⁶⁾で、機械学習のためのデータセットとした。これを用いて元素ごとのカウントデータ間の相関を確認するため、図 5 に示した散布図行列を作成した。主な元素としてリン(P)、硫黄(S)、塩素(Cl)、アルゴン(Ar)、カリウム

(K)、カルシウム(Ca)、スカンジウム(Sc)、クロム(Cr)、鉄(Fe)に着目した。9 x 9 の枠に散布図と棒グラフでそれぞれの元素に対応する相関が示されている。元素ごとに相関関係が見出される可能性があるのは棒グラフで広がりのあるリン、硫黄、カリウム、鉄である。

3.3 ワインの特徴分類

本測定と解析におけるワイン中の元素の特徴を分類するため、類似のものをまとめる手法であるクラスタリングを適用した。教師なしの機械学習モデルのひとつの k 平均法(k-Means 法)を適用する。このクラスタリングアルゴリズムは scikit-learn に含まれている⁶⁾。特徴的な元素リン、硫黄、カリウム、鉄のデータを用いた結果を示す。

3 つのクラスタに分類し緑赤青色のマーカーで示した。図中の X 印は各クラスタの中心を表している。図 6 から図 8 の色に関連はない。リンと硫黄に着目した場合を図 6 に示す。硫黄に相当するピークのカウント数が多くなればリンに相当するピークのカウント数も多くなる結果である。図 7 は硫黄と鉄に着目した場合である。硫黄が多い、赤で示されたクラスタは分類されているが、緑と青のクラスタには重なりが見られる。図 8 はカリウ

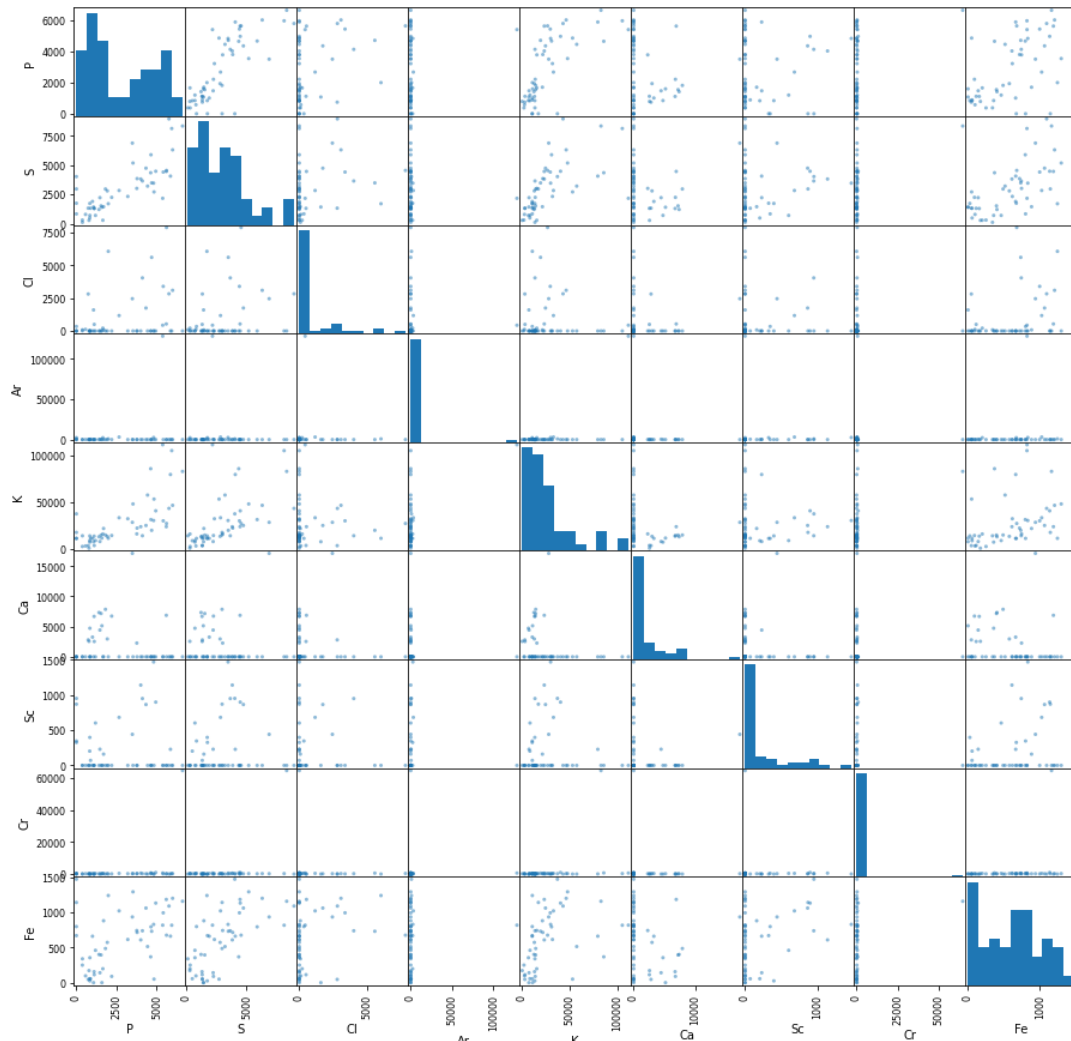


図 5 分析したワインの元素ごとのピークカウントとの相関図

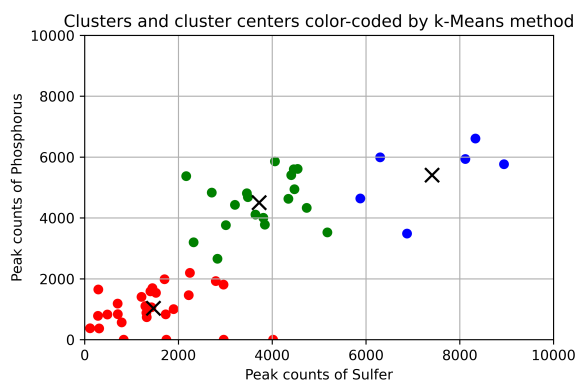


図 6 分析したワインの分類例（硫黄とリンに着目）

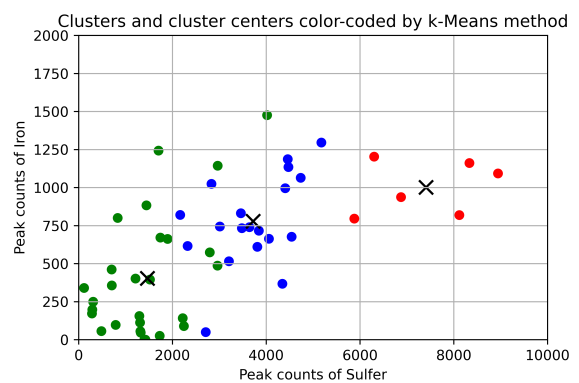


図 7 分析したワインの分類例（硫黄と鉄に着目）

ムと硫黄に着目している。カリウムが多い、緑で示されたクラスタが分類されている。

4. 結言

一連の PIXE 分析によるワインの成分元素のデータを元に、最近のデータサイエンス・機械学習のツールを用

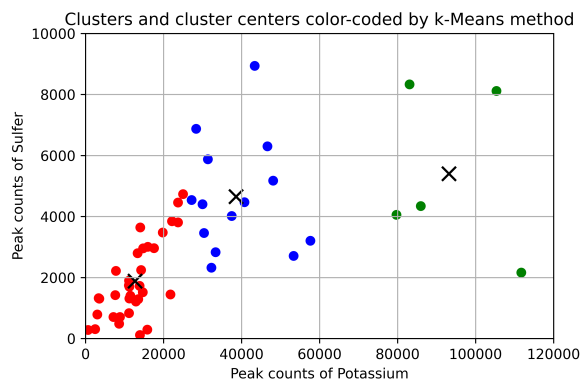


図8 分析したワインの分類例（カリウムと硫黄に着目）

いた解析を行った。比較的大きな数値データセットを取り扱い機械学習のアルゴリズムを適用してワインを分類する手順を確認した。放射線を利用した簡易・高感度元素分析法の幅広い応用に必要な測定作業に加え、解析作業についても、近年のデータサイエンス分野の進展を有効に活用できる。

謝辞

本稿は、令和3年度青森県量子科学センター委託研究（加速器を用いた簡易・高感度元素分析法のブローダーアプリケーション）として実施したものを含む。関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 佐藤ほか, 八戸工業大学地域産業総合研究所紀要 **19**, 13 (2021)
- 2) WALTER BAMBYNEK, et.al., Rev. Mod. Phys. **44**, 716 (1972)
- 3) J.L.Campbell, et.al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **499**, 77(2021)
- 4) 豊田ほか, 日本色彩学会誌, **41**, 12 (2017)
- 5) 日本ソムリエ協会教本 2021
- 6) 参考となる文献は多数ある、例えば「Python データサイエンスハンドブック」オライリージャパン
- 7) <https://lmfit.github.io/lmfit-py/>