

(様式第5号)

蛍光 X 線分析による茶の無機元素の動態解析 The Behavior of inorganic elements in tea plants by the fluorescence X-rays analysis.

宮崎秀雄・明石真幸・徳重憲治
Hideo Miyazaki, Sadayuki Akaishi, Kenji Tokushige

佐賀県茶業試験場
Saga Tea Experiment Station

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

1. 概要

茶葉および茶園土壌について、シンクロトロン光を利用した無機元素分布の可視化(マッピング)データにより、詳細な茶葉中無機元素および土壌中微量元素の存在形態解析データを得るため、蛍光X線マッピング分析法について検討を行なった。

今回の試験では、これまで蛍光X線分析に用いたペレット試料を用いてマッピング分析を行い、分析条件の検討とペレット試料の均一性の評価を行った。

その結果、茶葉粉碎物については、均一な試料であることを確認することができたが、土壌ペレット試料については、局所的に存在する元素が認められた。

2. 背景と目的

シンクロトロン光は高輝度且つ幅広いスペクトルを持ち、測定手法が確立できれば、対象物の成分等を迅速かつ詳細に分析可能であることから、今後、農産物ならびに食品の評価手法としての活用が期待できる。一方で、緑茶においては品質の客観的かつ迅速な評価手法として、近赤外分光分析法の利用によるアミノ酸含有率の測定が行われているが十分とは言えず、人間の官能に依存する部分が多いのが現状である。

茶の産地判別技術においては、湿式灰化分析である ICP 分析法を用いた茶葉中および土壌中の無機元素の関係性を調査され、土壌の違いによる茶葉中無機元素組成の違いが確認されている(1。また、製茶工程別、葉位別の無機元素含有量についても調査がなされ、産地判別において製茶工程別、葉位別の無機元素の重要性が示唆されている(2)。

また、平成 20~23 年度に実施した研究において、茶葉中無機元素の計測ならびに解析方法および産地判別等に必要な条件を明らかにしたが、高品質茶生産技術への応用については、より詳細な茶樹の栄養状態の把握が必要である。そこで、本研究では、これまでの茶葉および土壌中無機元素分析を踏まえ、シンクロトロン光を活用して樹体の元素の動態や各器官における元素の分布を把握することで、茶の高品質安定生産に必要な新しい情報を検索する。

茶葉および茶園土壌について、シンクロトロン光を利用した無機元素分布の可視化(マッピング)データにより、より詳細な茶葉中無機元素および土壌中微量元素の存在形態解析データを得るため、蛍光X線マッピング分析について検討を行なう。

今回は、これまで蛍光X線分析に用いたペレット試料を用いてマッピング分析を行い、分析条件の検討とペレット試料の均一性の評価を行う。

- 1) 茶葉中無機元素組成による土壌の母材ごとの産地判別(茶研報,103:51~60,2007)
- 2) 煎茶製造工程別および葉位別無機元素含有量の変化(茶研報,99:31~36,2005)

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

1) 試料

蛍光X線分析用ペレット試料 (茶葉および土壌)

直径 : 10mm

厚さ : 2mm

2) 蛍光X線マッピング分析条件

入射X線強度 : 20keV

試料と検出器の距離 : 15mm

ビームサイズ : 1.0x 1.0 mm

測定範囲 : 10.0x10.0mm

ステップ数 : 100step

計測時間 : 各点10秒

総測定時間 : 約1.5時間

測定元素 : K、Ca、Ti、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr

試料の位置合わせ : 試料後方からのレーザーを使用。



3) 解析

得られた蛍光X線強度を入射X線強度で補正を行い、各元素のピーク面積値を示した。最高強度を白、最低強度を黒とし、256段階のスケールで強度を表し、測定範囲の二次元元素分布図を得た。

4. 実験結果と考察

蛍光 X 線分析用ペレット試料の均一性の評価

これまで蛍光 X 線分析に用いてきたペレット試料の均一性について評価する為、試料の蛍光 X 線マッピング分析を行った。茶葉ペレットでは K、Ca、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Rb および Sr の 9 元素、土壌ペレットでは K、Ca、Ti、Mn、Fe、Cu、Zn、Rb および Sr の 9 元素について二次元の元素分布図を得た (図 1)。

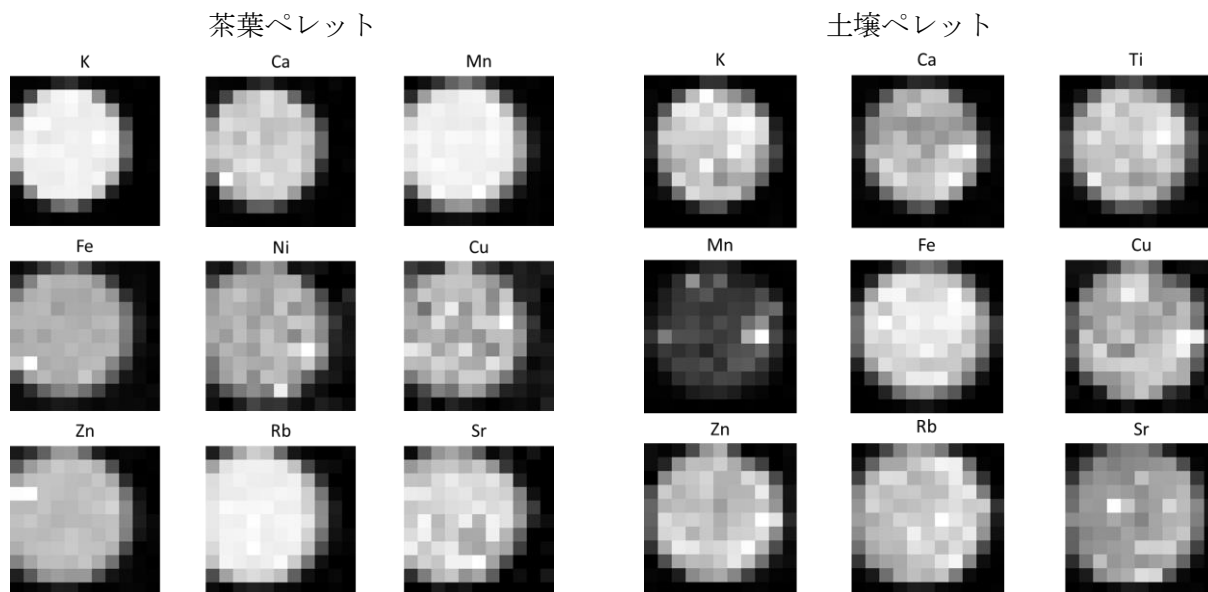


図 1 茶葉および土壌ペレット試料の蛍光 X 線マッピング

得られた蛍光 X 線マッピング結果のうち、照射するビームが完全にあたらない試料の輪郭部を除いた 36 プロットにおける各元素の蛍光 X 線強度について評価した (表 1、表 2)。

茶葉ペレットについては、得られた強度が低い Cu、Ni および Sr についてはばらつき (変動係数) が大きい傾向があったが、その他の元素については試料の均一性は比較的高いと思われた。

一方、土壌ペレットについては、主成分である Fe については、ばらつきが比較的小さかったが、その他の元素については、変動係数が 9% 以上と高い傾向にあった。また、元素によっては局所的に存在していることを確認した。

表1 茶葉試料中(36プロット)における各元素の蛍光X線強度(ピーク面積値)

	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr
最大値	16624	4727	10905	5585	1211	1124	6523	7812	1996
最小値	14711	3425	10076	3455	759	542	4608	7226	1329
平均	15747	3919	10479	3940	982	867	4961	7448	1720
標準偏差	396	265	223	320	95	136	302	156	184
変動係数	2.5%	6.7%	2.1%	8.1%	9.7%	15.7%	6.1%	2.1%	10.7%

表2 土壌試料中(36プロット)における各元素の蛍光X線強度(ピーク面積値)

	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Sr
最大値	3876	3944	6060	6930	332621	2441	4759	16864	12190
最小値	2185	2246	3593	1453	257551	1319	2993	11700	6326
平均	3214	2908	4884	2809	297724	1837	3757	13704	8054
標準偏差	398	411	522	891	22674	261	380	1232	1255
変動係数	12.4%	14.1%	10.7%	31.7%	7.6%	14.2%	10.1%	9.0%	15.6%

茶葉ペレットと土壌ペレットでは、均一性が異なり、土壌ペレットでは茶葉ペレットに比べると均一性が低かった(表3)。

表3 試料の均一性評価*

	平均	最大値	最小値
茶葉	7.1%	15.7%	2.1%
土壌	13.9%	31.7%	7.6%

* 測定した全元素の変動係数をもとに算出

考察

これまで蛍光 X 線分析に供試してきたペレット試料について、茶葉粉砕物を利用したペレット試料については、変動係数 10% 以下と、比較的均一性がある試料であることを確認した。得られるピーク強度が低い(含有量が少ない)元素についてはプロット毎のばらつきはやや大きいものの、明確に局所的に多いことはなかった。このことから、茶葉の蛍光 X 線分析の際に行ってきた前処理については、適当であると思われる。

土壌ペレット試料については、局所的に多く存在する元素が認められ、また、茶葉ペレットと比較するとばらつきが大きかった。このことは、試料への有機物の混入や、用いる土壌サンプルの粒子の大きさに影響していることが考えられる。

5. 今後の課題

これまで土壌ペレット試料は、用いる採取土壌について前処理時に有機物の除去や乳鉢による微粉砕化を行ってきた。しかし、今回供試した土壌ペレット試料については、試料中に局所的に存在する元素が認められ、今後、土壌の蛍光 X 線分析を行うにあたっては、前処理手法の改良が必要である。今回の結果は、茶葉、土壌サンプル共に 1 点ずつを評価した結果であり、今後も、茶葉および荒茶サンプルならびに土壌サンプルについて、調査を行い、再現性を確認していく。

また、蛍光 X 線マッピング分析については、茶樹中の各部位の無機元素の分布を把握することに有効であると考えられるため、今後、茶葉、芽、枝および根のサンプルについて調査を試みたい。

6. 参考文献

- [1] 明石ら：茶業研究報告,112 (別) .84~85.2011
- [2] 宮崎ら：茶業研究報告,112 (別) .86~87.2011
- [3] 明石ら：茶業研究報告,110 (別) .50~51.2010
- [4] 宮崎ら：茶業研究報告,110 (別) .52~53.2010
- [5] 明石ら：茶業研究報告,108 (別) .134~135.2009
- [6] 宮崎ら：日本食品科学工学会西日本支部等合同学会要旨集,81.2009

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

蛍光 X 線マッピング 茶 土壌

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

① 論文(査読付)発表の報告	(報告時期：	年	月)
② 研究成果公報の原稿提出	(提出時期：	年	月)