

(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

茶園土壌および茶葉について、シンクロトロン光を利用した蛍光X線分析を行い、土壌から茶葉への無機元素の動態解析に必要な基礎的な知見を得る。
今回の試験では、摘採時期および栽培方法の異なる茶葉の無機元素分析を行うとともに、茶樹根域土壌部位別の無機元素分析を行った。

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。

今回は、茶葉ペレット試料について、シンクロトロン光を利用した蛍光X線マッピング分析を行った。分析条件を検討するとともに、前処理(粉碎方法)の異なるサンプルの均一性について評価する。

また、蛍光 X 線分析に用いるペレット試料について、ペレットの厚みによる蛍光 X 線強度への影響についても調査した。

- 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線マッピング分析用ペレット試料（茶葉）

直径：10mm、厚さ：2mm

蛍光X線分析用ペレット試料（茶葉）

直径：10mm

厚さ（比較）：1.0mm 1.5mm 2.0mm 2.5mm
3.0mm 3.5mm 4.0mm



2) 蛍光X線マッピング分析

〈条件〉

入射X線強度：18keV

試料と検出器の距離：15mm

ビームサイズ：0.5x0.5mm

測定範囲：10.0x10.0mm

ステップ数：400step

計測時間：各点10秒

総測定時間：約90分

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。



〈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る。

3) 蛍光X線分析

〈条件〉

入射X線強度：18keV

試料と検出器の距離：15mm

ビームサイズ：2.0x 4.0 mm

計測時間：300秒/1サンプル

総測定時間：約12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。



解析

得られた蛍光X線強度をコンプトン散乱線強度で補正を行い、各元素のピーク面積値を示した。

4. 実験結果と考察

1) 蛍光 X 線マッピング分析による無機元素分布の可視化 (茶葉ペレット)

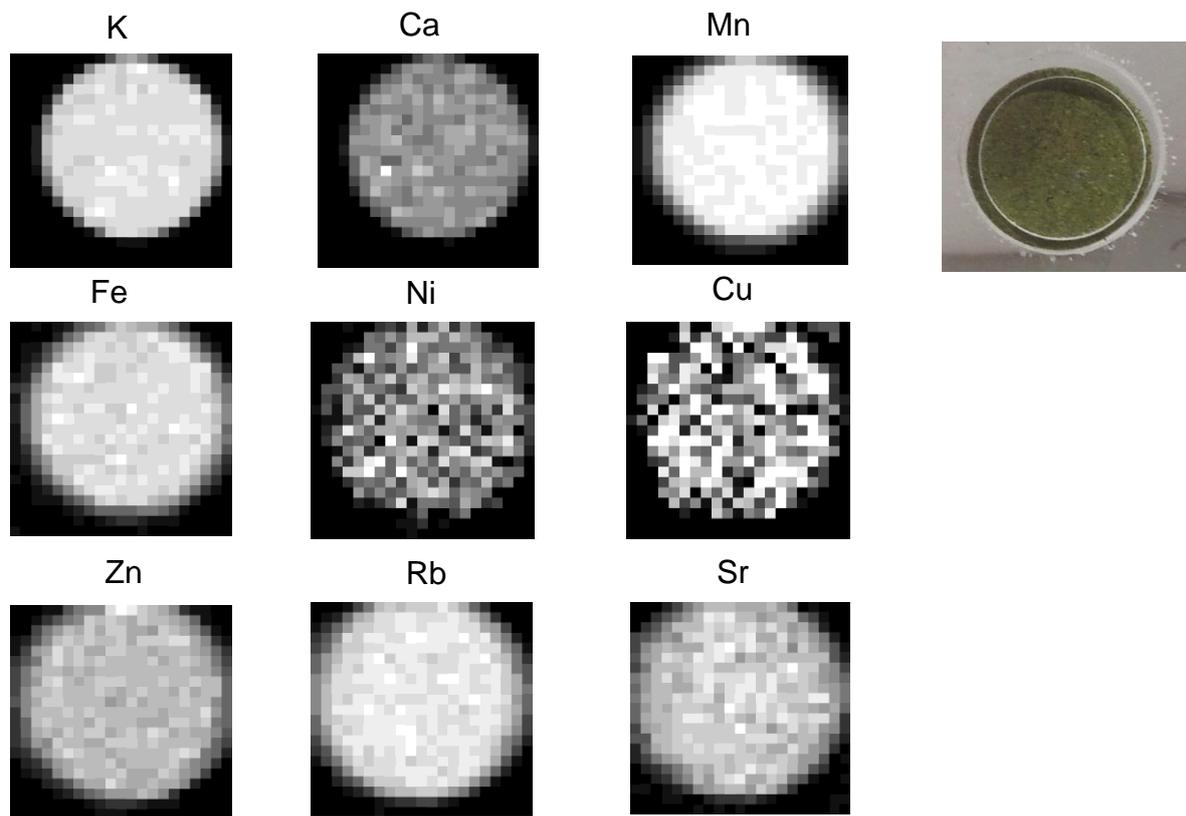


図1 茶葉ペレットの無機元素分布 (サイクロン粉砕) 右上: 実際の試料

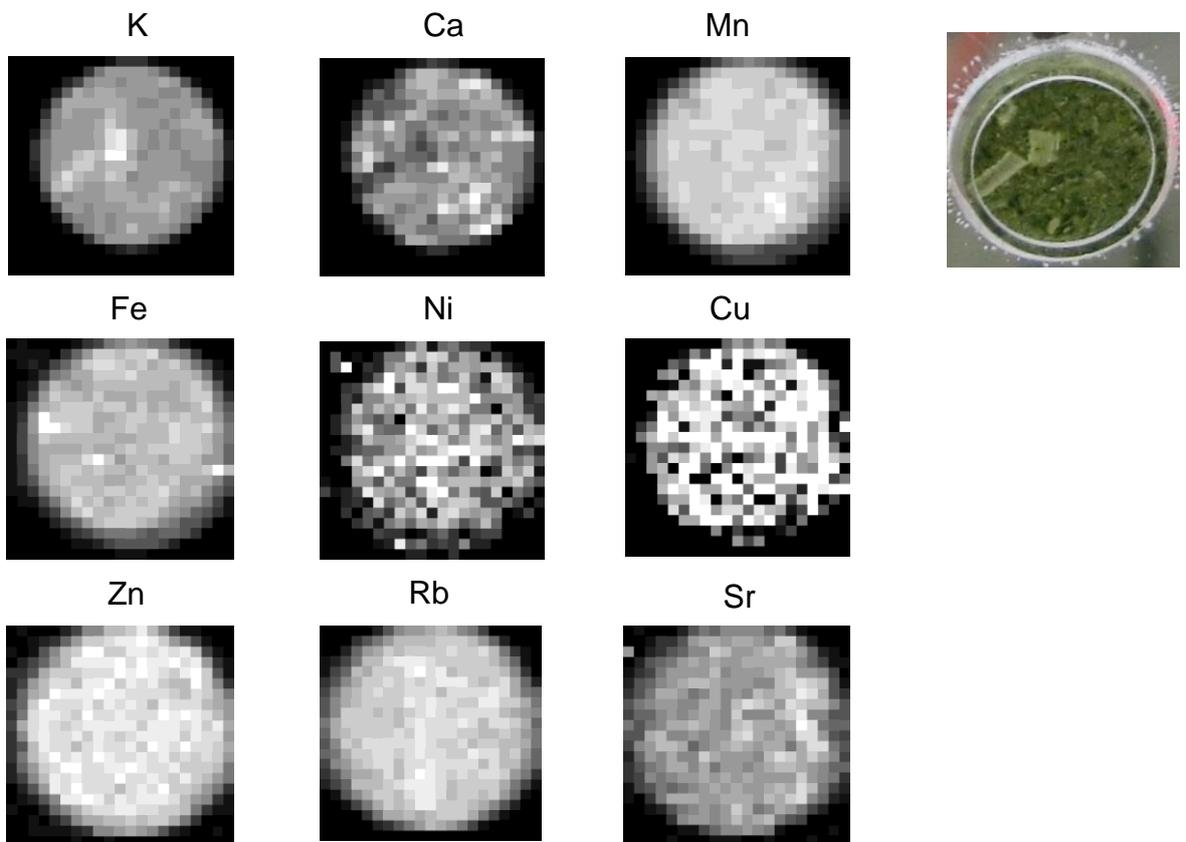


図2 茶葉ペレットの無機元素分布 (乳鉢による粉砕) 右上: 実際の試料

2) 前処理（粉砕方法）の異なるサンプルの均一性評価

前処理（粉砕方法）の異なる荒茶サンプルの蛍光 X 線マッピング分析を行った結果、サイクロンミルで粉砕しペレット化した試料より、乳鉢により粉砕しペレット化した試料で、各元素の変動係数は大きかった（表1、表2）。

表1 サイクロンミルにより粉砕した茶葉ペレット試料の各元素の蛍光X線強度(ピーク面積値)

	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr
平均	8522	2113	10517	2870	267	324	1764	2789	1585
標準偏差	302	249	205	123	61	69	113	134	166
最小値	7810	1533	9925	2604	84	148	1408	2478	1113
最大値	9558	2825	11049	3267	380	481	2033	3134	1971
変動係数	3.5%	11.8%	1.9%	4.3%	22.7%	21.2%	6.4%	4.8%	10.5%

表2 乳鉢により粉砕した茶葉ペレット試料の各元素の蛍光X線強度(ピーク面積値)

	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Sr
平均	9742	2131	11359	3053	306	354	1959	3155	1618
標準偏差	1432	429	579	241	68	79	119	210	226
最小値	8036	1098	10241	2604	101	142	1621	2711	1209
最大値	15083	3632	13816	4220	515	528	2205	3802	2161
変動係数	14.7%	20.2%	5.1%	7.9%	22.1%	22.2%	6.1%	6.6%	14.0%

また、各サンプルの変動係数の平均を比較した結果、サイクロンミルで粉砕し作成した試料の方が、良い均一性を示した（表3）。

表3 試料の均一性評価*

	平均	最大値	最小値
サイクロンミル	9.7%	22.7%	1.9%
乳鉢	13.2%	22.2%	5.1%

* 測定した元素の変動係数をもとに算出

3) ペレットの厚みによる蛍光 X 線強度への影響

同一の茶葉粉砕物を 0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4g サンプルングし、ペレット試料とした際のペレットの厚みを図3に示す。

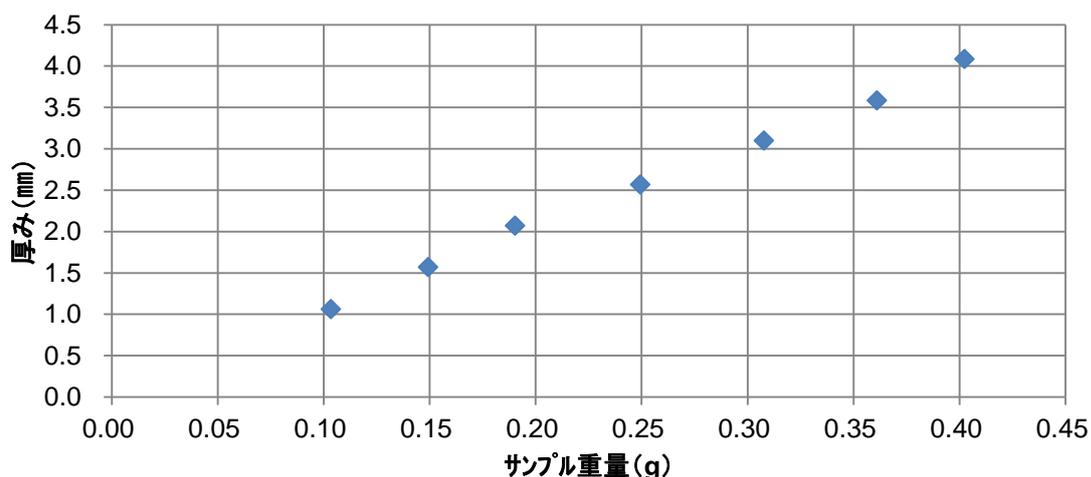


図3 ペレット試料に用いる茶葉粉砕物の重量(g)と厚み(mm) : N=3

上記の茶葉ペレット試料を蛍光 X 線分析の際に得られた蛍光 X 線強度について評価した（図4）。

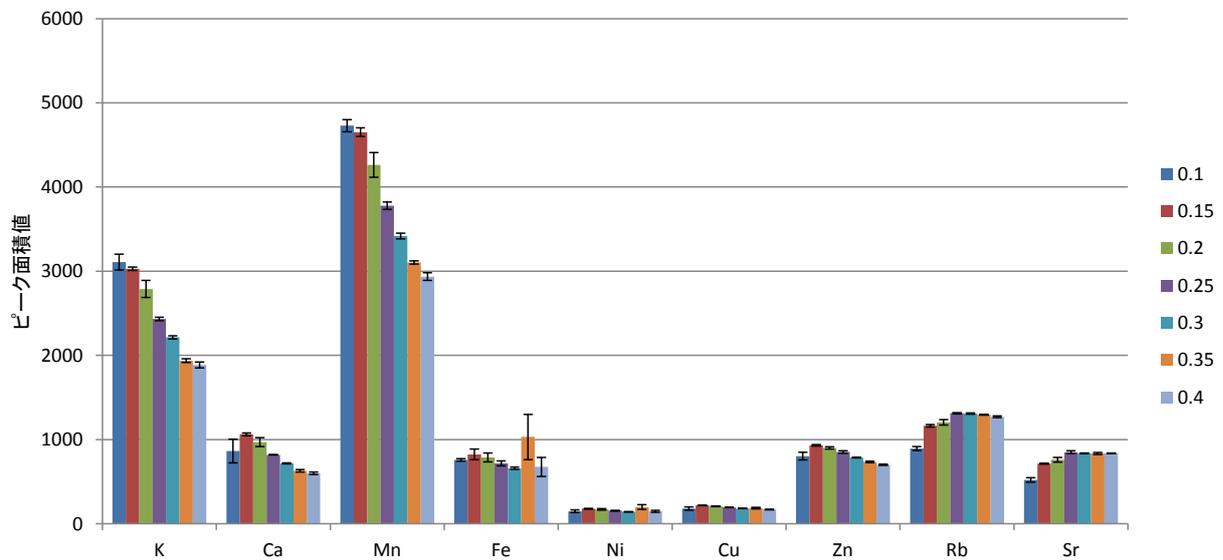


図4 厚みの異なる茶葉ペレット試料の蛍光 X 線分析結果

分析により得られた蛍光 X 線強度は K、Ca および Mn では、サンプルが厚くなるにつれ減少し、Rb および Sr では、0.1g から 0.25g までは徐々に増加後、一定となった。Fe、Ni、Cu および Zn では、ほとんど厚みの影響は認められなかった。

5. 今後の課題

今回の蛍光 X 線マッピング分析では、茶葉ペレット試料の均一性について評価した。結果、マイクロミにより粉碎しペレット化した試料については均一性が比較的良く、茶葉粉碎物の粒度の大きさや均一性が重要であることを改めて確認することができた。今後も、できるだけ均一化した試料を分析に用いるようにしたい。

また今回、マッピング分析によって詳細な無機元素の分布を把握ができることを確認できたため、今後は茶樹中の各部位の無機元素との比較を行うことで、無機元素の動態について調査し、無機元素と茶の生育および品質への影響の解明に繋げたい。

6. 参考文献

- [1] 明石ら：茶業研究報告,114 (別) .120~121.2012
- [2] 明石ら：茶業研究報告,112 (別) .84~85.2011
- [3] 宮崎ら：茶業研究報告,112 (別) .86~87.2011
- [4] 明石ら：茶業研究報告,110 (別) .50~51.2010
- [5] 宮崎ら：茶業研究報告,110 (別) .52~53.2010
- [6] 明石ら：茶業研究報告,108 (別) .134~135.2009
- [7] 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)

茶 土壌 無機元素 蛍光 X 線分析