

シンクロトン放射光を利用した茶および 土壌の無機元素分析とその利用

○明石真幸, 宮崎秀雄, 石橋弘道
佐賀県茶業試験場

茶における新しい評価技術の検討(佐賀県茶業試験場)

一般的な無機成分分析

- 原子吸光法
- 炎光法
- プラズマ発光分光法

欠点・問題点



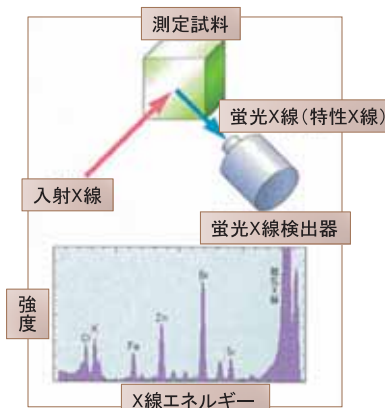
- 分析に時間がかかる。
- 煩雑な前処理が必要。
- 薬品使用による環境負荷。

茶における新しい評価技術の検討

蛍光X線分析法

(X-ray fluorescence spectrometric analysis)

非破壊であり、簡便かつ迅速性に優れる



ICP-AESによる無機元素分析



前処理

1. 風乾細土500mgを精秤。
2. 硝酸・過酸化水素水を加え、
マイクロウェーブ分解装置で分解。
3. 放冷後、ビーカーに移し、ホットプレートで乾固するまで加熱後、溶媒で適宜希釈。

処理時間
約3時間／8サンプル

分析

ICP発光分光分析装置
PerkinElmer Optima 4300で
無機元素の測定を行った。



・非破壊で簡易な手法はないか？

茶成分分析計による荒茶の成分分析

近赤外分光法を利用した茶成分分析計で測定

| サンプル | 全窒素 | 遊離アミノ酸 | テアニン | 繊維 | タンニン | カフェイン | ビタミンC |
|------|-----|--------|------|------|------|-------|-------|
| A | 7.1 | 5.1 | 2.7 | 12.1 | 11.1 | 3.3 | 0.42 |
| B | 5.3 | 2.6 | 1.4 | 18.0 | 13.3 | 2.7 | 0.31 |



全窒素・アミノ酸 …旨味

タンニン …苦渋味

中性デタージエント繊維(NDF) …茶葉熟度



一般的に高品質な程、
全窒素・アミノ酸が多く、繊維含有率が低い。

・荒茶中無機元素との関係性は？

研究課題の内容

1.計測及び解析方法の検討

- 1)分析法の検討
- 2)測定条件の検討
- 3)分析精度と再現性の確認
- 4)化学分析との比較



2.品質評価への応用

- 1)無機成分と品質との関係



3.産地判別技術への応用

1.計測及び解析方法の検討

1)分析法の検討

a)試料作成法:
荒茶を粉碎し、錠剤成形器を用いて錠剤化(3分/1サンプル)し、試料とした。



b)測定方法:
試料にシンクロトン光を300秒間照射し、発生する蛍光X線を検出器で検出。



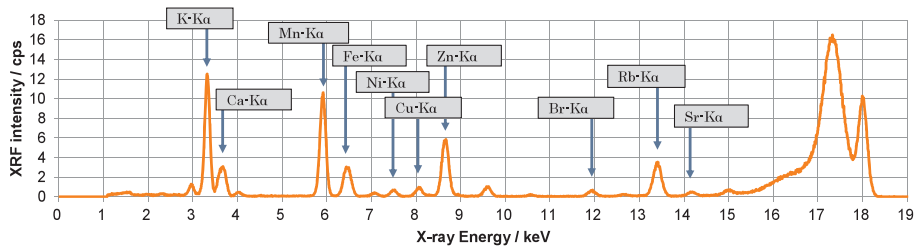
- ・試料の再錠剤化・再測定で、**高い再現性を確認**。
- ・S/N比が高く、**分析精度が良い**。

1.計測及び解析方法の検討

2)測定条件の検討

a)入射X線強度の検討

- お茶に含まれる元素の蛍光X線スペクトル(入射X線強度18keV)



- 入射X線強度12keVでは7元素(K,Ca,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn)を検出。
- 入射X線強度18keVおよび20keVでは更に3元素(Br,Rb,Sr)を検出。

- ・茶に含まれる10元素について分析が可能。
- ・入射強度によって、分析精度および測定可能元素が異なる。

1.計測及び解析方法の検討

3)分析精度と再現性の確認

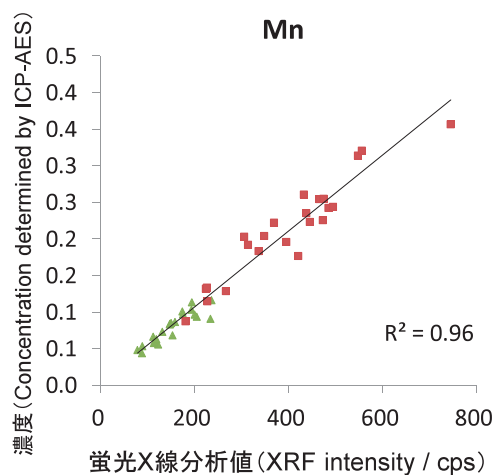
4)化学分析との比較

蛍光X線分析とICP分析の相関

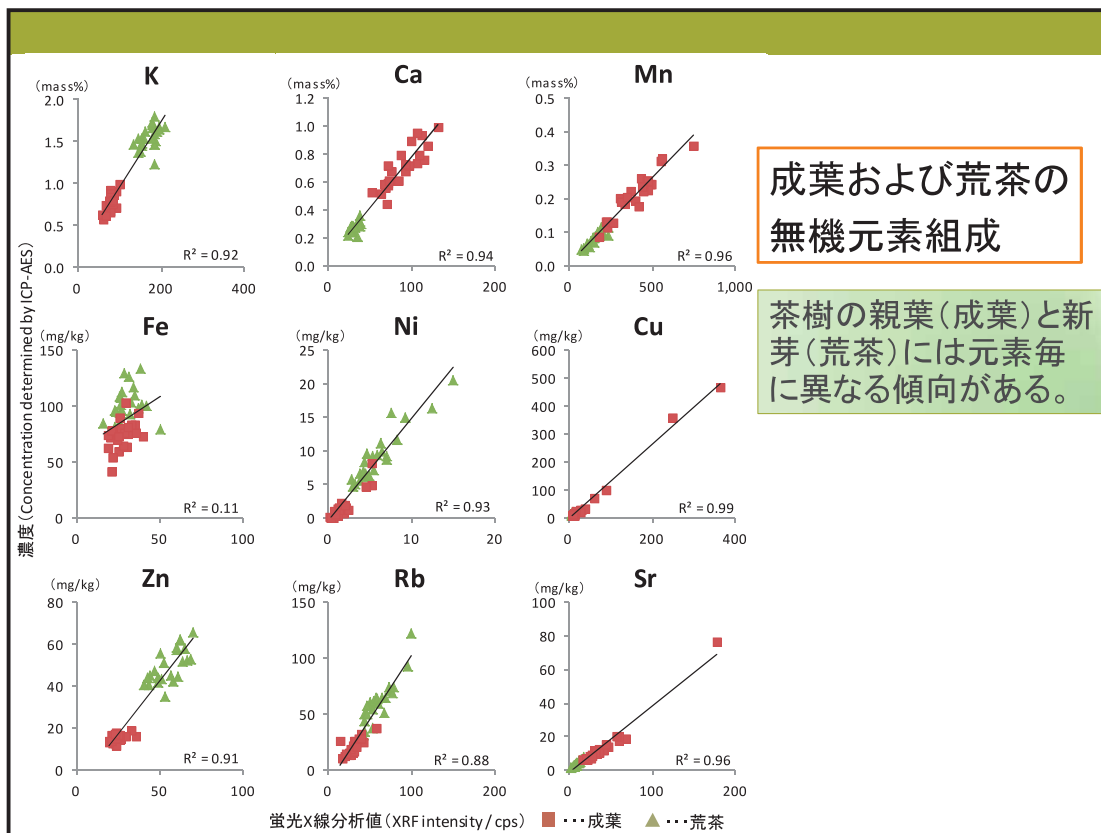
供試材料:



- ...成葉サンプル
- ▲ ...荒茶サンプル



- ・蛍光X線分析とICP分析との相関は高い(高精度)。



2.品質評価への応用

1)無機成分と品質との関係

a)供試材料:

品評会出品茶 (N=196)

b)官能審査および茶成分分析:

外観、水色、香気および滋味の審査。
全窒素、アミノ酸、繊維などの分析。

c)蛍光X線分析による無機元素分析

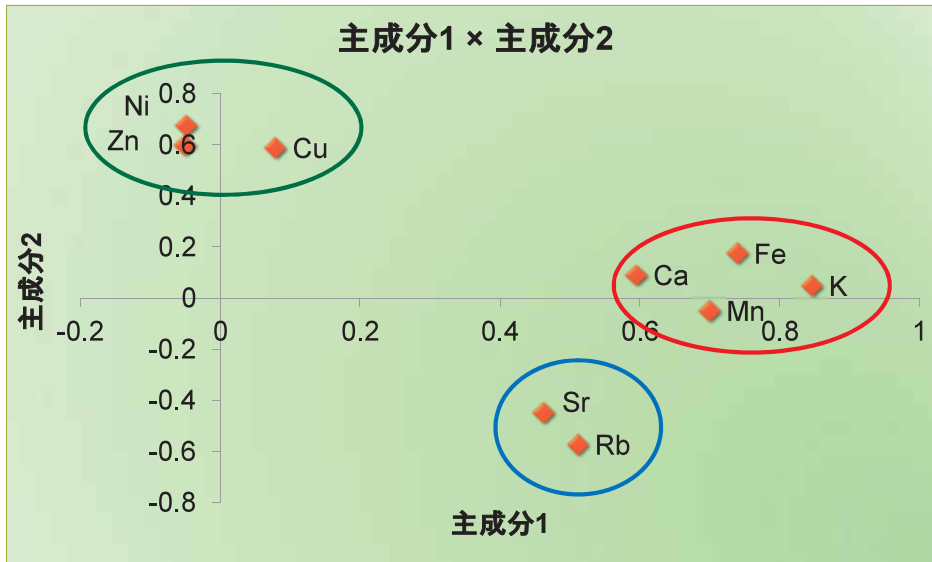


- ・無機元素分析結果について主成分分析を行う。
- ・主成分分析結果と品質および茶成分との関連性を調査。

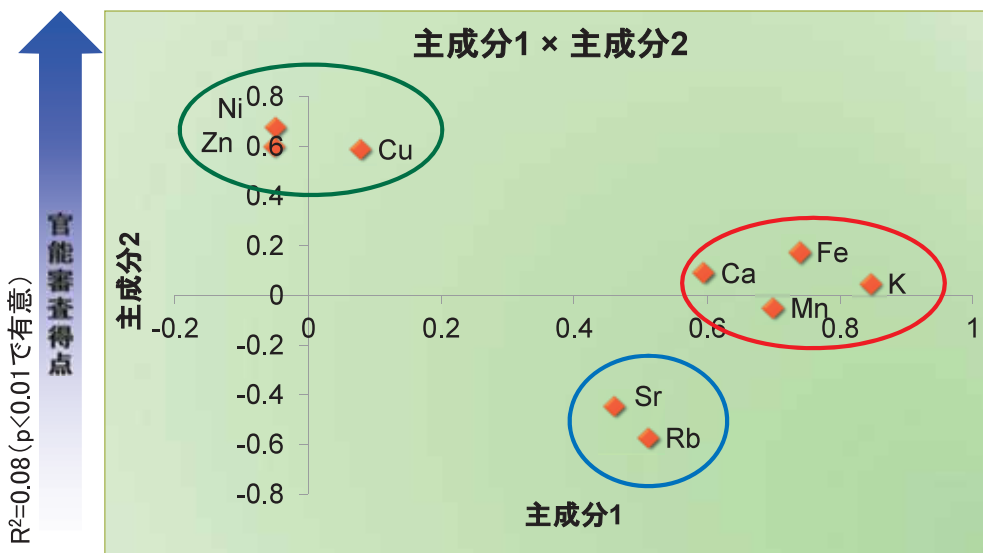
2.品質評価への応用

1)無機元素分析値を用いた主成分分析

第1-第2主成分に対する因子負荷量



2.品質評価への応用



官能審査得点
 $R^2=0.08$ ($p<0.01$ で有意)

中性デタージェント繊維

$R^2=0.22$ (危険率1%水準: $p<0.01$ で有意な相関)

2.品質評価への応用

1)無機成分と品質の関係

a)第1主成分

K、Ca、Mn、Fe、RbおよびSrの因子負荷量が正方向に高い値を示した。

b)第2主成分

Ni、CuおよびZnの因子負荷量が、正方向に高い値を示した。
RbおよびSrは負方向の値を示した。

- ・第1主成分は繊維(NDF)と有意な正の相関。
- ・第2主成分は官能審査得点と有意な正の相関。



- ・K、Ca、Mn、Fe、RbおよびSrは茶の熟度が進んだ原葉ほど、多い傾向。
- ・Ni、Cu、およびZnは官能審査得点が高いほど、多い傾向がある。

3.産地判別技術への応用

1.土壌の無機元素分析

- 1)分析法の検討
- 2)化学分析との比較
- 3)分析精度の確認



2.産地と荒茶無機元素

- 1)品評会出品茶(N=194)
佐賀県および鹿児島県産



3.産地判別技術

1.分析法の検討(茶園土壌)

佐賀県茶園共進会出品圃場(平成22年度)

採取地 佐賀県内

調査圃場数 9圃場

土壌採取方法 茶園の3カ所、深さ20~30cmより採取



分析法の検討(試料前処理)

手順

1.乳鉢で荒粉碎後、2mmふるい通し 2.試料200mgを錠剤成型器でペレット化



風乾後、2mm標準ふるい

処理時間3分/1サンプル

加圧粉碎ペレット法による錠剤化

比較試験 (ICP-AESによる無機元素分析)



前処理

1. 風乾細土500mgを精秤。
2. 塩酸・硝酸・フッ化水素水を加え、**マイクロウェーブ分解装置**で分解。
3. 放冷後、ビーカーに移し、ホットプレートで乾固するまで加熱後、溶媒で適宜希釈。

処理時間
約3時間／8サンプル

分析

ICP発光分光分析装置
PerkinElmer Optima 4300で
無機元素の測定を行った。

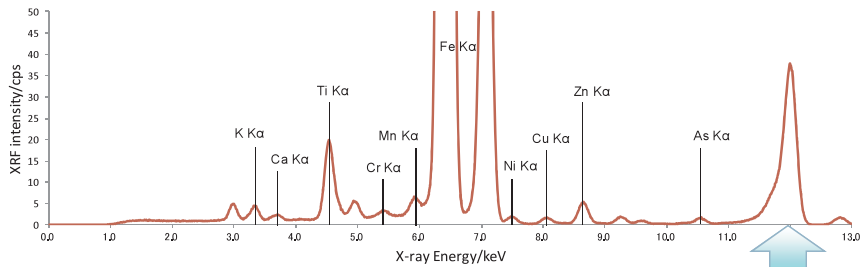


シンクロトロン放射光を利用した蛍光X線分析



蛍光X線分析／SAGA-LS BL15

スペクトル解析(ピーク強度解析による含有元素の半定量)



コンプトン散乱線・・・X線が物質中に入射すると、物質中に含有される元素からの蛍光X線以外に放出される散乱線

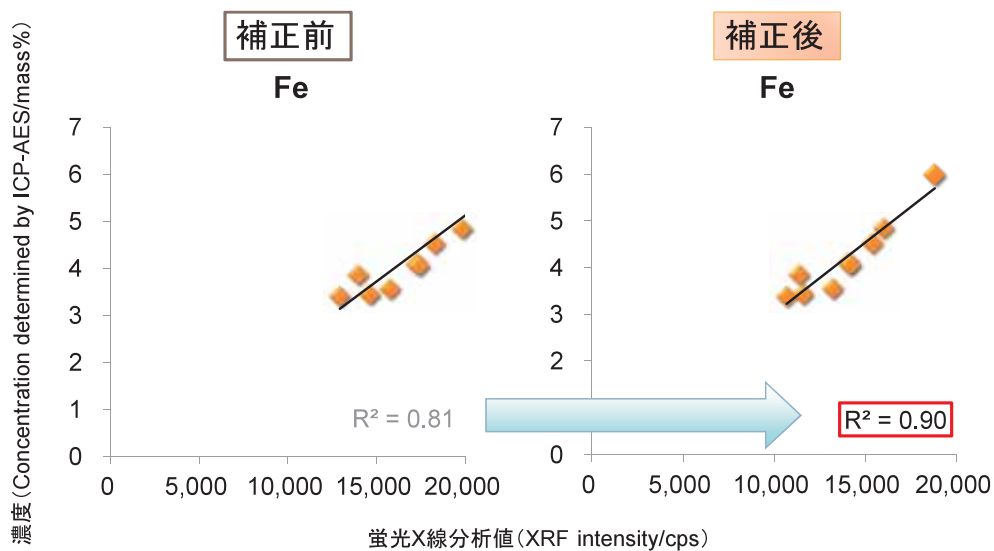
目的; 加圧粉末ペレット法の弱点を補う

加圧粉末ペレット法は、マトリックス組成、粒径分布、充填密度等に違いが生じる。

方法; コンプトン散乱線補正

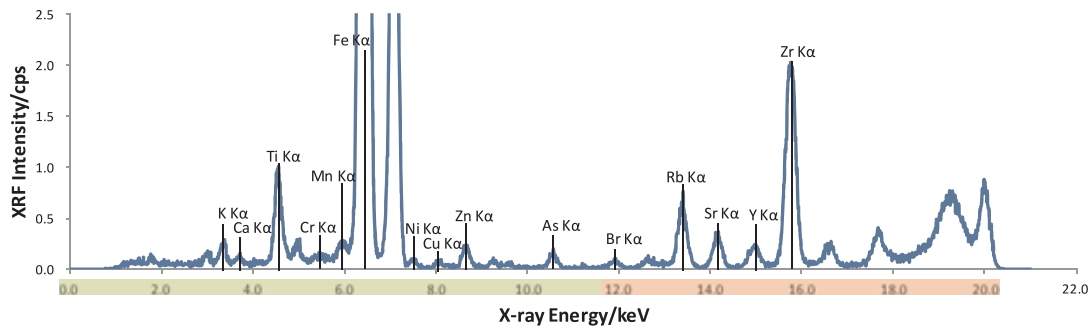
コンプトン散乱線を内部標準に用い、目的元素の蛍光X線強度との比を用いることで補正する。

蛍光X線分析の精度(コンプトン散乱線補正の効果)



・分析精度の向上が図れる

放射光蛍光X線分析で得られたスペクトル(入射X線強度20keV)



12keV測定時は、

▪ 10元素を検出。(K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As)

20keV測定時は、12keV測定時に加え、

▪ 4元素を新たに検出。(Br, Rb, Sr, Y)

1.分析法の検討(茶園土壌)

- 化学分析であるICP-AES法による分析結果と、良い一致を示した(数%〜数ppmオーダー)。→コンプトン散乱線による補正により、精度が向上。
- 前処理が簡便かつ安全でかつ短時間で分析できる。→化学薬品等は一切使用しない。→前処理時間3分(錠剤化)、分析時間5分/1サンプル
- 入射強度を20keVとすることで、土壌無機元素14元素を検出。(K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y)

3.産地判別技術への応用

1)産地と無機元素

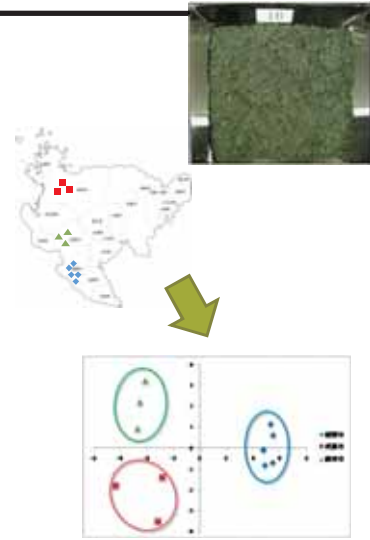
a)供試材料:

品評会出品茶(N=194)

佐賀県3地区ならびに鹿児島県5地区

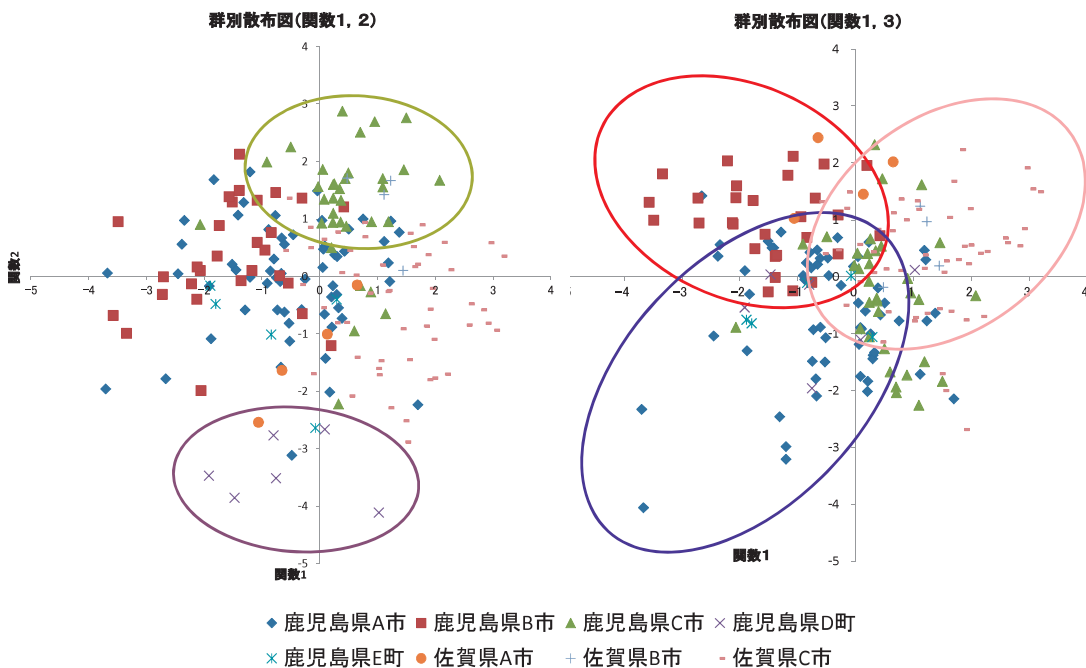
b)蛍光X線分析による荒茶の無機元素分析

検出した無機元素を説明変数として、判別関数を導き、得られた判別得点よりグラフ化。



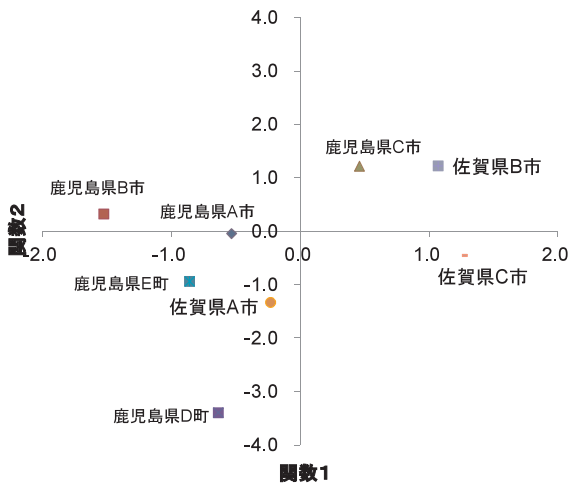
- ・荒茶中の無機元素分析結果をもとに正準化判別分析を行う。
- ・産地と無機元素との関連性を調査。

3.産地と無機元素の関連性(正準判別分析)



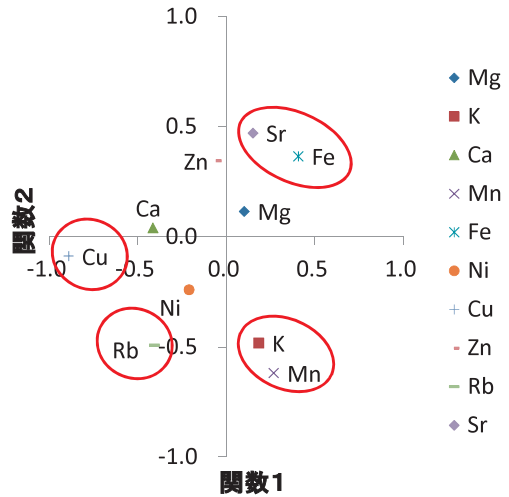
3.産地と無機元素の関連性(判別分析)

郡別散布図(関数1・関数2)



判別得点の散布図

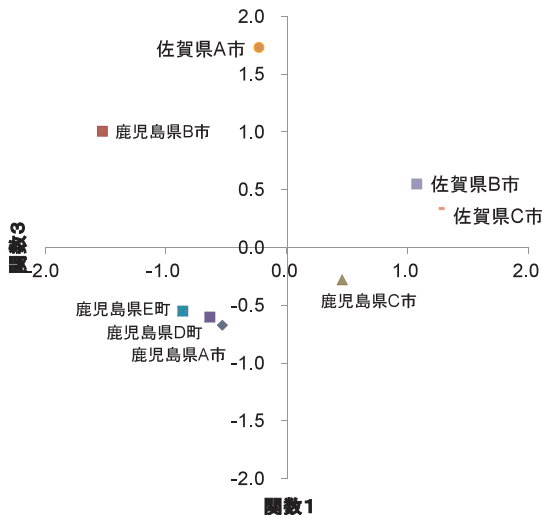
標準化判別係数(関数1, 2)



判別分析に及ぼす寄与の大きさと方向性

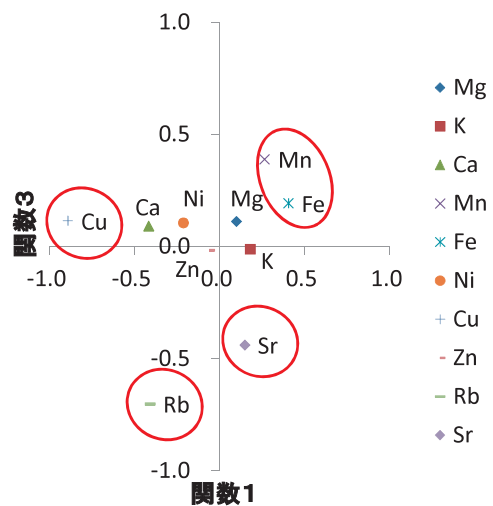
3.産地と無機元素の関連性(判別分析)

郡別散布図(関数1・関数3)



判別得点の散布図

標準化判別係数(関数1, 3)



判別分析に及ぼす寄与の大きさと方向性

3.産地と無機元素の関連性

1) 荒茶中無機元素含有量による判別分析

a) 判別分析結果

| 判別結果 観測値 | 予測値 | | | | | | | | |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|--------|
| | 鹿児島県 A市 | 鹿児島県 B市 | 鹿児島県 C市 | 鹿児島県 D町 | 鹿児島県 E町 | 佐賀県 A市 | 佐賀県 B市 | 佐賀県 C市 | 判別の中率 |
| 鹿児島県A市 | 27 | 10 | 9 | 0 | 5 | 3 | 1 | 5 | 45.0% |
| 鹿児島県B市 | 0 | 21 | 3 | 0 | 0 | 4 | 1 | 0 | 72.4% |
| 鹿児島県C市 | 2 | 0 | 24 | 0 | 1 | 1 | 5 | 1 | 70.6% |
| 鹿児島県D町 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100.0% |
| 鹿児島県E町 | 0 | 0 | 0 | 1 | 4 | 0 | 0 | 0 | 80.0% |
| 佐賀県A市 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 100.0% |
| 佐賀県B市 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 1 | 75.0% |
| 佐賀県C市 | 3 | 2 | 9 | 0 | 1 | 2 | 5 | 30 | 57.7% |
| | | | | | | | | 全体 | 61.3% |

b) 判別における寄与が大きい元素 Mn、Fe、Cu、RbおよびSr



・土壤中無機元素との関連性が大きい。

まとめ

- シンクロトロン光を用いた蛍光X線分析は、化学分析であるICP-AES法による無機元素分析との相関が高く、**短時間で精度が良い分析**が可能。
- 茶の品質・成分と無機元素について関連性があることを確認。
- 茶の産地判別技術に重要な元素を推定。

今後の課題

- ・ 茶および土壌の抽出物に関する分析法の確立と実利用。
- ・ 茶における蛍光イメージング分析法の確立。

ご清聴ありがとうございました



天然記念物 うれしの大茶樹