

(様式第4号)

実施課題名 蛍光 X 線分析による茶葉中無機元素の測定 (I)
The inorganic elemental measurement in a tea leaf by the fluorescence X-rays analysis

著者氏名 宮崎秀雄・明石真幸・石橋弘道
Hideo Miyazaki, Sadayuki Akaishi and Hiromichi Ishibashi
著者所属 佐賀県茶業試験場
Saga Tea Experiment Station

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

永年作物である「茶」を用いて、シンクロトロン光利用による産地判別の可能性について検討した。本実験では、蛍光 X 線分析の測定条件による分析感度の比較を行った。

(English)

The possibility of the quality evaluation by the synchrotron light use was examined by using "Cha" that was perennial crops. In this research, the analysis sensitivity was compared according to the measurement condition of the fluorescent X-ray analysis.

2. 背景と研究目的：

<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⁾。

本研究ではシンクロトロン光の特性を活用して新しい評価技術を開発することにより、農産物(茶)の高品質化ならびに流通面での高付加価値化に資する。

その一つとして、シンクロトロン光を利用した蛍光 X 線分析を行う。これまで行われてきた湿式灰化分析と比較すると、試料の前処理において劇物等の薬品使用がない為、分析従事者にとって安全に処理することができ、また、環境負荷の軽減が図られる。また、分析に要する時間も大幅に削減することが可能となり、短時間に数多くの試料を分析することができる。

これらのメリットを活かし、蛍光 X 線分析による茶および土壌の無機元素組成解析によって産地判別や品質評価技術への応用を図る為、各種分析手法との関連性を調査するとともに、シンクロトロン光を用いた分析手法の特徴を調査する。

- 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、実験方法の説明)

分析には、県内茶園から採取した土壌 9 サンプルを用いた。

試験 1. シンクロトロン放射光を利用した蛍光 X 線分析法

試料の調整は、加圧粉末ペレット法により行った。風乾細土 (2mm 標準ふるいを通した) 300mg を精秤した後、錠剤成形器 (日本分光) を用いて錠剤化 (3 分/サンプル) し、測定に供試した。

測定は、SAGA-LS ビームライン (BL15) において、シンクロトロン放射光 (入射 X 線強度 12keV および 20keV) を 300 秒間照射し、発生する蛍光 X 線を Si マルチカソード X 線検出器で検出しスペクトルを得た (図 1、図 2)。



図 1 分析手順 (左図: 茶園 中図: ペレット化 右図: 測定)

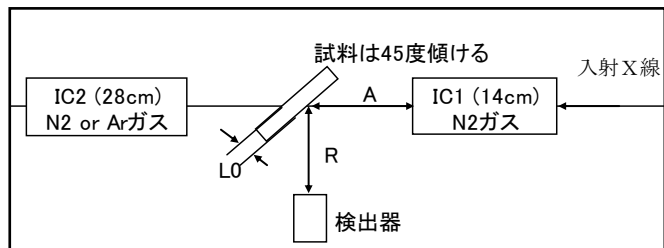
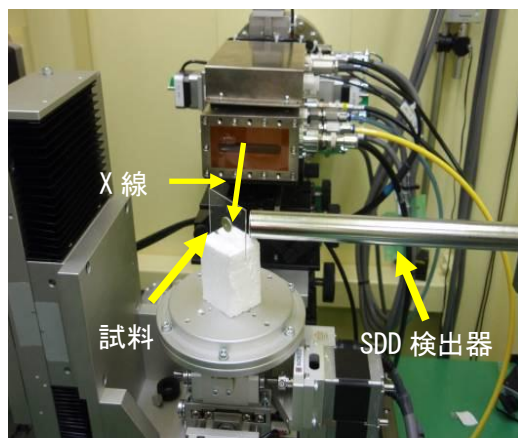


図 2 蛍光 X 線分析の様子

- ・ 検出器との距離は入射 X 線強度 12keV 時は 55mm、20keV 時は 15mm とした。
- ・ Exp スリットサイズは H1mm×W4mm とし、IC1 出口と試料との距離は 15cm とした。
- ・ サンプルは土壌ペレット。
- ・ 測定は上記写真のように試料ホルダーにセットし行う。
- ・ 測定時間は 1 サンプルあたり 300 秒とした。
- ・ 1 サンプルあたり、試料の交換時間を含めて、約 6 分程度である。

試験 2. 定量分析に向けた予備実験 (市販試薬の分析)

塩化カリウム試薬 (和光特級) を BN (窒化ほう素) によって希釈 (1%、5%、10%) し、加圧ペレット法により錠剤化したものについて、蛍光 X 線分析を行った。

- ・ 入射 X 線強度は 12keV。検出器との距離は 50mm とした。
- ・ Exp スリットサイズは H1mm×W4mm とし、IC1 出口と試料との距離は 10.5cm とした。
- ・ 測定は上記写真のように試料ホルダーにセットし行う。
- ・ 測定時間は 1 サンプルあたり 300 秒とした。

4. 実験結果と考察

結果1. 蛍光 X 線スペクトルを解析した結果、入射 X 線強度を 12keV として測定した際は 10 元素 (K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As) を検出した (図3)。また、入射 X 線強度を 20keV として測定した場合、5 元素 (Br、Rb、Sr、Y、Zr) を新たに検出した (図4)。

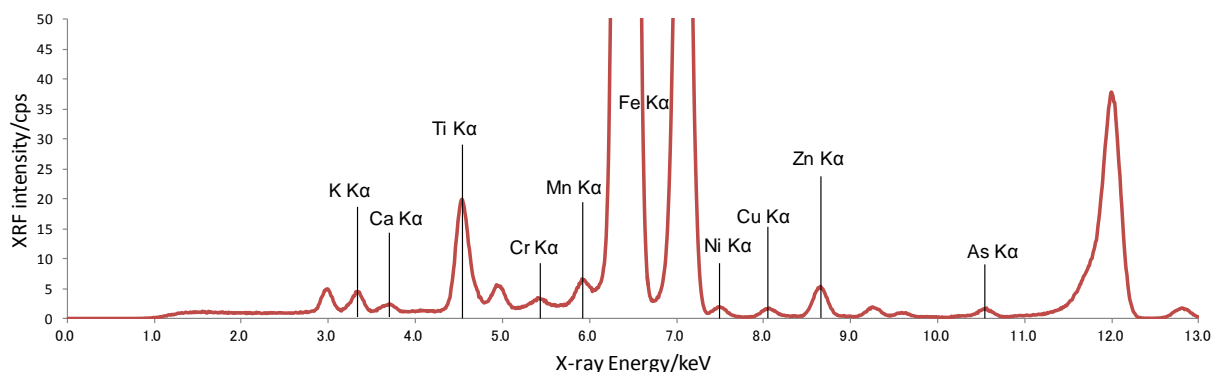


図3 得られた蛍光 X 線スペクトル (入射 X 線強度 18keV)

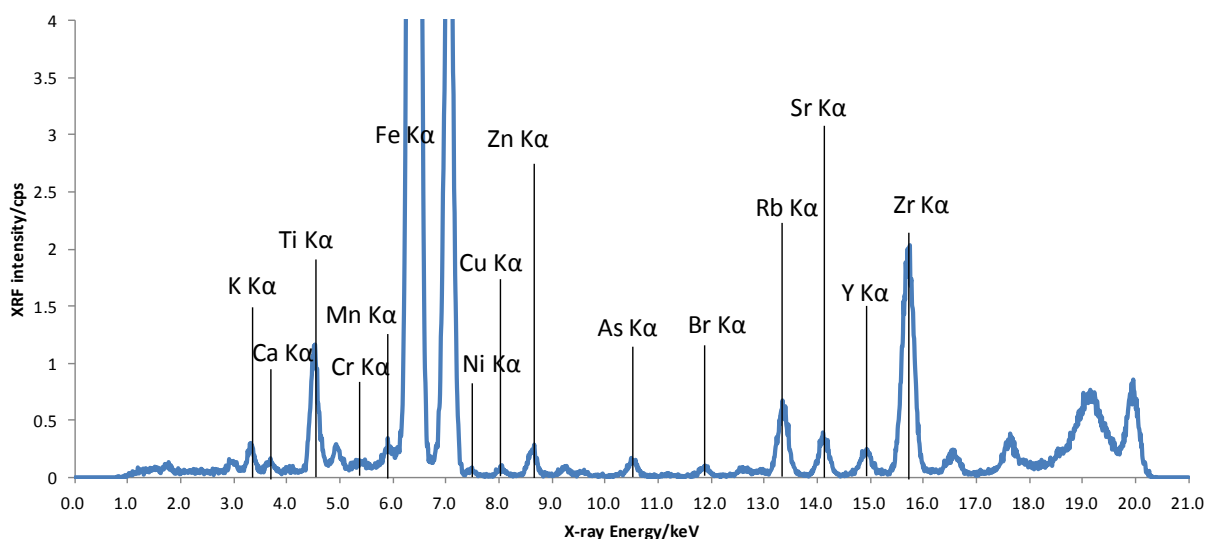


図4 得られた蛍光 X 線スペクトル (入射 X 線強度 20keV)

結果2. 塩化カリウム試薬 (和光特級) を BN (窒化ほう素) によって希釈 (1%、5%、10%) したもののについて蛍光 X 線スペクトルを解析した (図5)。これより得られた検量線は、寄与率 0.99 となり、今回の試薬濃度については高精度に定量分析が可能であることが確認できた。

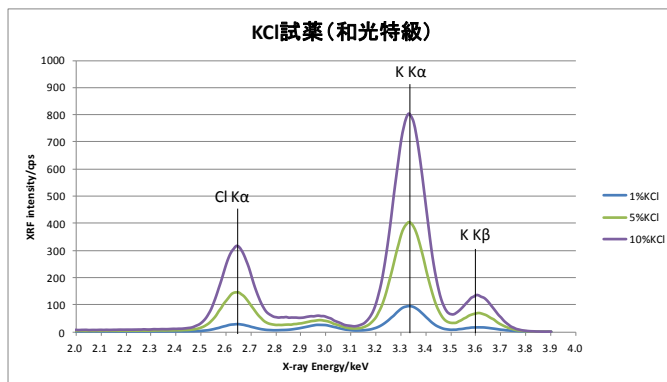


図5 得られた蛍光 X 線スペクトル (入射 X 線強度 12keV)

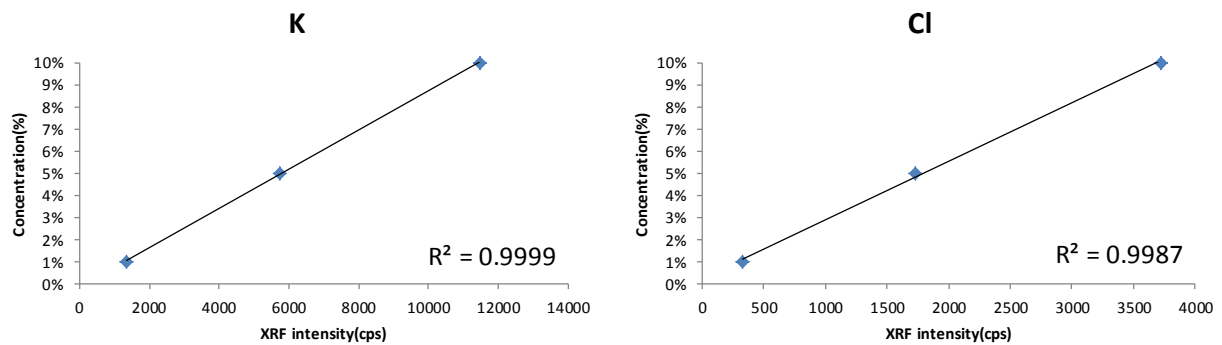


図6 KCl 試薬の分析より得られた検量線（蛍光 X 線分析）

5. 今後の課題：

以上の結果から、シンクロトロン光を利用した蛍光 X 線分析は、入射 X 線強度 12keV 測定では 10 元素、20keV 測定では 15 元素について分析できる可能性が示唆され、今回、6 元素については化学分析との比較から分析精度の確認ができた。今後は、他の元素についても分析精度を確認するとともに、有機酸などにより抽出した土壤抽出物の多元素同時分析法について検討する。また、標準試薬等の分析を行い、検量線法による定量分析への利用を合わせて検討する。

シンクロトロン放射光による蛍光 X 線分析を利用した産地判別および品質評価については、成葉および荒茶の分析に加え、今回の茶園土壌分析を行うことで、無機元素の動態や樹勢および品質との関係性を調査する。

6. 論文発表状況・特許状況

7. 参考文献

- [1] 明石ら：茶業研究報告,110（別）.50~51.2010
- [2] 宮崎ら：茶業研究報告,110（別）.52~53.2010
- [3] 明石ら：茶業研究報告,108（別）.134~135.2009
- [4] 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

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

- ・ 蛍光 X 線分析
- ・ 茶
- ・ 永年生植物