

(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 (Ⅱ)
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)

1) シンクロトロン放射光を利用した茶園土壌の無機元素分析法 (点滴法)

- (1) 測定場所：SAGA-LS ビームライン 07
- (2) 供試試料：県内茶園土壌
- (3) 試料作成法：風乾細土 (2mm 標準ふるいを通した) 5g に酢酸アンモニウム 50ml を加え、1 時間振とう後、ろ過し抽出液とした (酢安抽出法)。この溶液 200 μ l をウルトラキャリアイト (RIGAKU) に滴下し乾燥させ、試験に供試した。
- (4) 試験方法：蛍光 X 線分析法：SAGA-LS ビームライン (BL07) において、シンクロトロン放射光 (入射 X 線強度 12keV) を試料に 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。
- (5) 検討内容：シンクロトロン放射光を利用した蛍光 X 線分析法による、土壌抽出物の無機元素分析法について検討する。



図1 ウルトラキャリアイトを用いた試料作成法



図2 シンクロトロン放射光による蛍光 X 線分析の様子

2) シンクロトロン放射光を利用した茶園土壌の無機元素分析の感度 (点滴法)

- (1) 測定場所・供試試料・試料作成法：試験 1 に同じ
- (2) 試験方法
 - a) 蛍光 X 線分析法：SAGA-LS ビームライン (BL07) において、シンクロトロン放射光 (入射 X 線強度 12keV) を試料に 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。
 - b) 原子吸光法：上記酢安抽出法により得た抽出液を試料とし、原子吸光分析装置 (AA-880) を用いて、交換性塩基 K および Ca について測定した。
- (3) 検討内容：①シンクロトロン放射光を利用した蛍光 X 線分析の分析再現性について、異なる 3 つのサンプル (A, B および C) について、2 反復測定を行うことで検討する。②シンクロトロン放射光を利用した蛍光 X 線分析による茶園土壌の無機元素分析感度を化学分析 (AAS) との比較により検討する。

4. 実験結果と考察

1) 結果 1

- (1) ウルトラキャリアイトへの滴定後、溶液が完全に乾燥するまでの時間は、約 1 時間要した (温風乾燥 70 度条件下) (図 1)。
- (2) ウルトラキャリアイトに抽出液である酢酸アンモニウムのみを滴下したサンプル (BL) を蛍光 X 線分析により測定した結果、X 線エネルギー約 3keV に強度のピークが確認され、その他のエネルギー帯でもバックグラウンドを確認した (図 2 : 黒色破線)。
- (3) 分析で得たスペクトル (青色破線) からブランク試料より検出された不純物のピーク (黒色破線) を除き、試料由来のスペクトル (赤色実線) を抽出した結果、入射 X 線強度を 12keV として測定した際には、7 元素 (P, S, K, Ca, Mn, Fe および Cu) を検出した (図 3)。

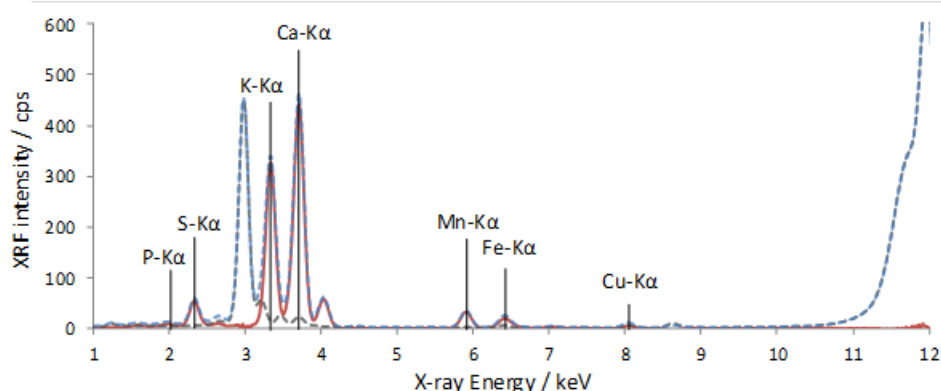


図 3 放射光蛍光 X 線分析で得られたスペクトル (入射 X 線強度 12keV)

2) 結果 2

- (1) 再現性を評価した結果、K および Ca における蛍光 X 線強度の変動係数は 2 ~ 9 % と低く、比較的高い分析再現性を示した (図 4)。
- (2) 蛍光 X 線分析により得られた K および Ca の蛍光 X 線強度と原子吸光分析値を比較した結果、相関は K で寄与率 0.89、Ca で寄与率 0.86 であった (図 5)。

図 4 反復測定による分析再現性

	サンプル A			サンプル B			サンプル C		
	平均値/cps	標準偏差	変動係数	平均値/cps	標準偏差	変動係数	平均値/cps	標準偏差	変動係数
K-Kα	3047	69.8	2%	3061	88.4	3%	1904	128.9	7%
Ca-Kα	5171	116.8	2%	2017	50.6	3%	2335	203.1	9%

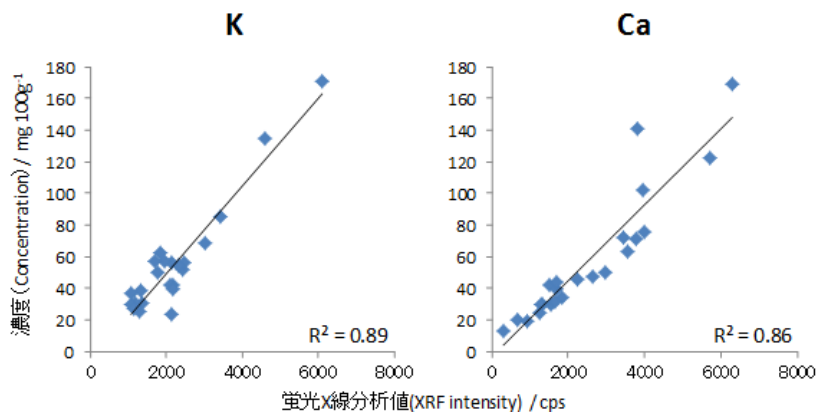


図 5 放射光蛍光 X 線測定値と原子吸光分析結果の相関 (R^2 : 寄与率)

5. 今後の課題：

今回、シンクロトロン光を利用した蛍光 X 線分析による茶園土壌抽出物の多元素同時分析法について検討した。無機元素分析結果については、今後、成葉および荒茶の分析に加え、今回の茶園土壌分析をもとに、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,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

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
- ・ 土壌