

# ICP-MSによる中国産及び日本産茶の元素分析

猶原 順・山下 優人

岡山理科大学工学部生命医療工学科

(2017年10月31日受付、2017年12月4日受理)

## 1. 緒言

茶はチャノキ(チャ: *Camellia sinensis*)の葉や枝を乾燥、萎凋、揉捻などの加工を施して製造される飲料である<sup>1, 2)</sup>。我が国の茶の生産量は約9万トン前後で推移している。一世帯当たりのリーフ茶消費量は減少傾向にあるが、ペットボトル入り緑茶は増加傾向にある。茶の輸入先は84%が中国からであり、2,900トンを輸入している<sup>3)</sup>。茶の化学成分分析は古くより行われており、主にカテキン類、ポリフェノール、カフェイン、ビタミンなどが詳細に調べられている<sup>4)</sup>。無機成分についても茶の種類別や産地別、製造工程別、部位別に各元素分析が行われている<sup>5, 6)</sup>。また緑茶のカテキン類の効果は抗酸化作用、抗ガン作用、血圧上昇抑制、血糖値の上昇抑制など多岐にわたり、緑茶の消費量を急速に伸ばしている<sup>7-13)</sup>。

生体内の元素は、必須元素と有害元素に分類できる。必須元素<sup>14)</sup>(essential element)とは生物が正常な生命活動を続けていくうえで必要不可欠の元素で、有害元素<sup>15)</sup>とは、私たちの身体において正常な代謝に必要な非必須元素の事で、仮にそれらが極少量でも体内に入ると毒性を発揮する元素である。

茶の輸入先の中国では近年経済発展が著しく、それに伴って環境汚染も進行している。中国で一般に広く飲用されているお茶について有害物質の含有量や環境汚染の影響を詳細に調べている報告は少ない。そこで、本実験では、茶葉中の有害元素濃度を明らかにするため、茶葉中及び茶葉浸出液中の有害元素(Al, Fe, Cu, As, Cd, Hg, Pb)及び必須元素(Na, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As)を高周波誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)で分析し、中国産、日本産の違いを比較した。また、中国産と日本産茶葉中のB, Sr濃度及びその同位体比測定を行うことで、茶葉の産地特定を行った。

## 2. 実験方法

### 2-1 試料

本研究では市販されている日本産茶葉(静岡産)6

種類と中国産茶葉(四川省産:5種類, 山東省産:6種類)11種類を中国で購入したものを試料として用いた。

### 2-2 茶葉試料の前処理

茶葉を電子天びんを用いて約0.1g秤り取り、テフロン製分解容器に試料を入れ、マイクロペットを用いて、正確に有害金属測定用硝酸(SIGMA-ALDRICH)6mlを入れ、密閉した。マイクロウェーブ試料分解装置を用いて分解をした。

#### 分解条件

- ・最高出力: 600W
- ・最高温度: 150°C
- ・最高気圧: 10bar
- ・昇温時間: 10分
- ・分解時間: 20分
- ・冷却時間: 20分

分解した試料をテフロン製分解容器からビーカーに移し、あらかじめmilli-Q水で洗浄したシリンジと0.45µmのDISMIC(ADVANTEC)を使い、メスフラスコへろ過をした。この時、容器中の成分をなるべく残さないようにするためテフロン製分解容器の中とビーカーの中をmilli-Q水で2, 3回洗浄し、繰り返し作業を行った。ろ液は100mlメスアップをmilli-Q水を用いてメスアップし、洗浄された容器に移変えた。その後、冷蔵庫(4°C)で保管した。

### 2-3 茶葉浸出液の調整

茶葉試料をめのう乳鉢で粉碎して均一な粉末を得た後、粉末試料を電子天びんを用いて約2g秤り取り、沸騰した超純水100gを加えて5分間静置し、その後、孔径0.45µmのメンブランフィルターでろ過して試料溶液とした。

### 2-4 分析

前処理を行った試料溶液は、高周波誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS:SII製)により元素分析をした。測定した元素は、Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V、

Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, In, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, Uの31元素である。また、B, Srの同位体比も測定した。

ICP-MSの条件

- プラズマガス流量：18.0L/min Ar
- 補助流量：1.8L/min Ar
- ネブライザーガス流量：1.0L/min Ar
- サンプル位置：6.5mm
- パワー：1.4kW
- ポンプ回転数：3rps
- 繰り返し回数：5回

この実験で使用した、器具は全て4%の硝酸に1日以上浸漬した後、水道水、蒸留水、milli-Q水の順に洗浄し、乾燥したものをを用いた。

3. 実験結果及び考察

3-1 茶葉中元素濃度

酸分解した中国産茶葉と日本産茶葉の分析結果をFig.1に示した。1000mg/kg以上の濃度を示した元素は、中国産及び日本産のMg, Caであった。100mg/kg以上

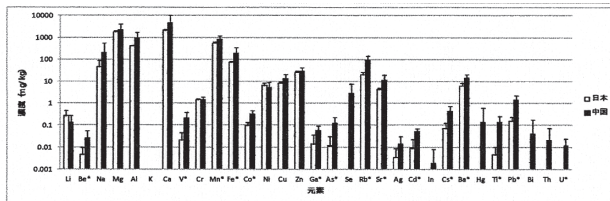


Fig.1 中国と日本茶葉中の元素濃度

の濃度を示した元素は、中国産及び日本産のAl, Mnであった。中国産のみ検出された元素はSe, In, Hg, Bi, Th, Uであった。Be, V, Mn, Fe, Co, Ga, As, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Tl, Pbは有意な差が認められ(p<0.05)、日本産よりも中国産の方が高い値を示した。Kは測定範囲を超えていた。

酸分解した中国産茶葉と日本産茶葉における有害元素による比較をFig.2に、また必須元素による比較をFig.3に示した。有害元素 (Al, Fe, Cu, As, Cd, Hg、

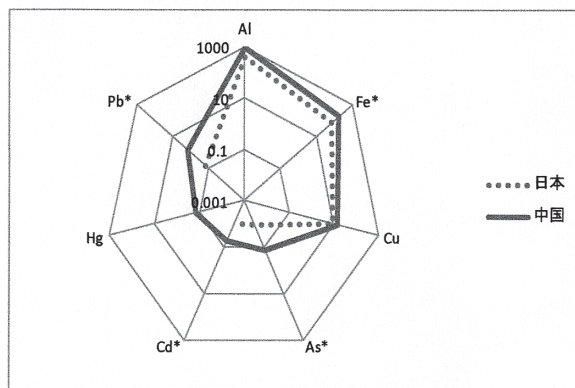


Fig.2 中国と日本茶葉中の有害元素濃度

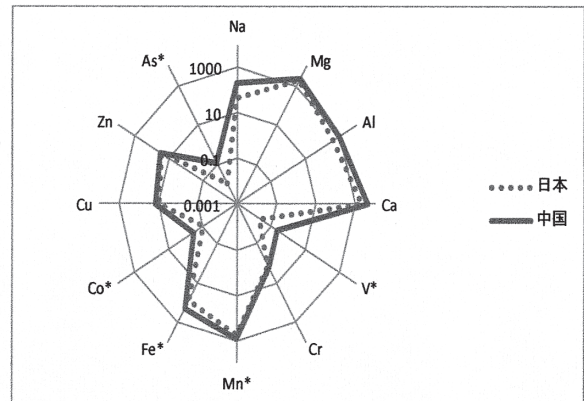


Fig.3 中国と日本茶葉中の必須元素濃度

Pb) は、日本産よりも中国産の方が高い値を示した。なおFe, As, Cd, Pbは有意な差が認められた(p<0.05)。

必須元素 (Na, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As) は、日本産よりも中国産の方が高い値を示した。なおV, Mn, Fe, Co, Asは有意な差が認められた(p<0.05)。

安田ら<sup>16)</sup>は、茶葉中の元素は、主として土壌由来であると報告しており、このことより茶葉中の元素濃度も土壌由来と考えられるが、栽培環境からの汚染も考えられるため、その原因については十分に調査する必要があると思われる。

3-2 茶葉浸出液中元素濃度

中国産茶葉と日本産茶葉浸出液の分析結果をFig.4に示した。100mg/kg以上の濃度を示した元素は、中国産及び日本産のMgであった。Li, Be, Mg, Co, Cu, Ga, As, Rb, Cs, Tl, Pb, Thは有意な差が認められ(p<0.05)、この中で日本産よりも中国産の方が高い値を示した元素はBe, Co, Cu, Ga, As, Rb, Cs, Tl, Pbであった。Kは測定範囲を超えていたため表示しなかつた。

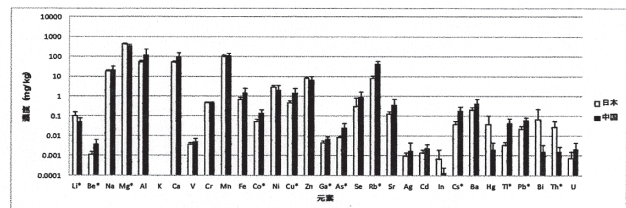


Fig.4 中国と日本茶葉浸出液中の元素濃度

中国産茶葉と日本産茶葉浸出液における有害元素による比較をFig.5に、また必須元素による比較をFig.6に示した。Al, Fe, Cu, As, Cd, Pbにおいて日本産よりも中国産の方が高い値を示した。なおCu, As, Pbは有意な差が認められた(p<0.05)。

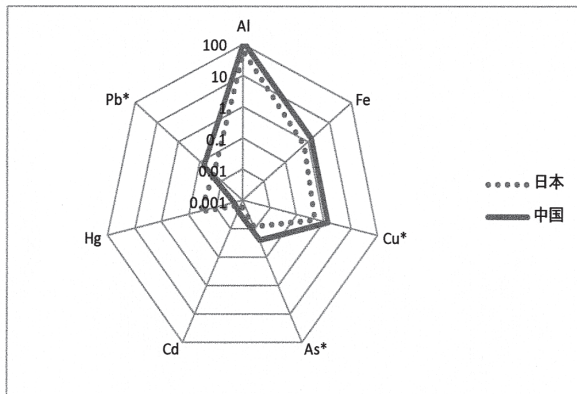


Fig.5 中国と日本茶葉浸出液中の有害元素濃度

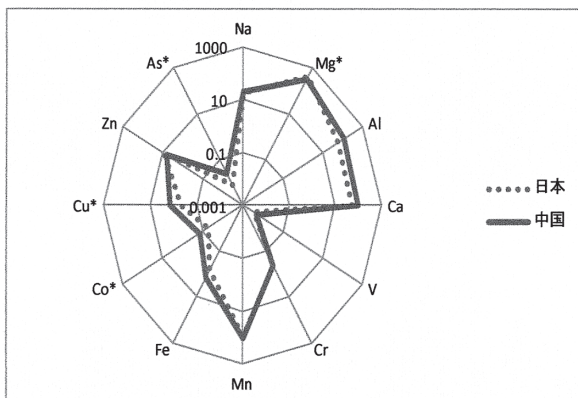


Fig.6 中国と日本茶葉浸出液中の必須元素濃度

Na, Al, Ca, V, Mn, Fe, Co, Cu, Asにおいて日本産よりも中国産の方が高い値を示した。なおCo, Cu, Asは有意な差が認められた(p < 0.05)。

稲荷田<sup>17)</sup>は、茶葉中の含有量について報告しており、人工的な要因すなわち肥料や土壌改良剤、除草剤などにより大きな変化を受け、さらに、茶の製法によっても含有量に差が出できたものと考えられる。

### 3-3 B、Srによる産地の比較

中国産茶葉と日本産茶葉中のBで、B濃度及びその同位体比による比較を行った結果をFig.7に示した。

<sup>11</sup>B/<sup>10</sup>Bの同位体比に大きな差はみられなかった。また、濃度もそれぞれ異なっていた。

武田<sup>18)</sup>は、中国茶について、広大な国土、そして様々

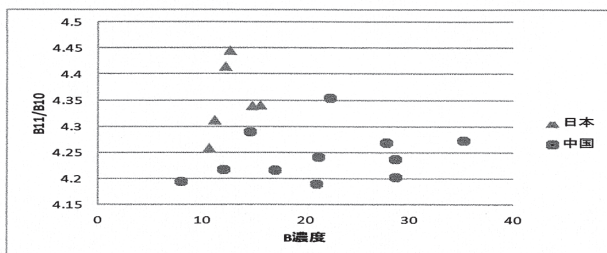


Fig.7 中国と日本茶葉中のB濃度及びその同位体比測定

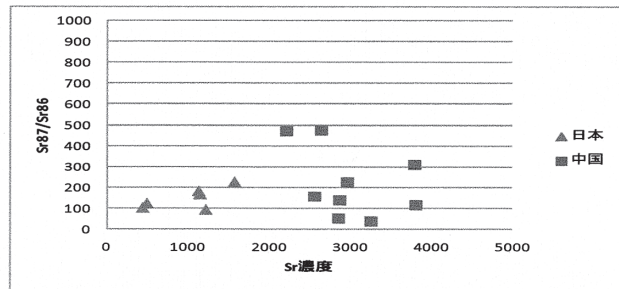


Fig.8 中国と日本茶葉中のSr濃度及びその同位体比測定

な食習慣と風俗を持つ多民族国家の中国では、各地で多種多様な茶が生産されていると報告しており、このことより同位体比と濃度に差が生じたと考えられる。

中国産茶葉と日本産茶葉のSrで、Sr濃度及びその同位体比による比較を行った結果をFig.8に示した。

<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Srの同位体比に大きな差はみられなかったが、Sr濃度は異なり、産地による差がみられた。

坂本<sup>19)</sup>は、中国の現状について報告しており、本実験でも特に四川省が中国の中で最も酸性雨による影響が強い地域であるため、生育した茶葉にも酸性雨による影響が顕著にでたものとする。

### 3-4 溶出割合の比較

Fig.1に示した茶葉中元素の全濃度とFig.4に示した茶葉浸出液中元素濃度の比から、元素の浸出率(%)を求め、結果をFig.9に示した。茶葉中元素を浸出率により、50%以上、20~50%、20%以下の3つの元素群に分類した。

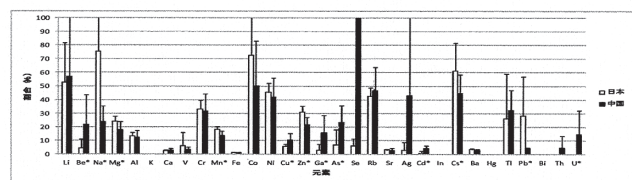


Fig.9 中国と日本茶葉中の浸出率

#### (a) 浸出率が50%以上の元素

中国 : Li, Co, Se

日本 : Li, Na, Co, Cs

#### (b) 浸出率が20~50%以上の元素

中国 : Be, Cr, Ni, Zn, As, Rb, Ag, Cs, Tl

日本 : Mg, Cr, Ni, Zn, Rb, Tl, Pb

#### (c) 浸出率が20%以下の元素

中国 : Mg, Al, Ca, V, Fe, Cu, Ga, Sr, Cd, Ba, Pb, Th, U

日本 : Be, Al, Ca, V, Mn, Fe, Cu, Ga, As, Se, Sr, Ag, Cd, Ba

有害元素の浸出率をFig.10に示した。As, Pbのよう

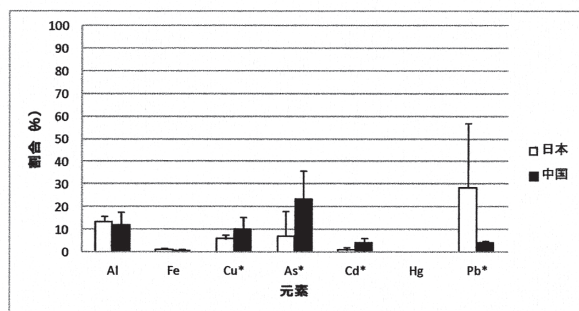


Fig.10 中国と日本茶葉中有害元素浸出率

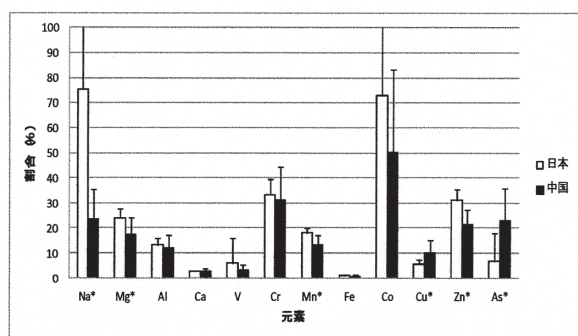


Fig.11 中国と日本茶葉中の必須元素浸出率

に差はあるものの、どの元素も浸出率30%以下であり、有害元素は溶出しにくい傾向がみられた。

必須元素の浸出率をFig.11に示した。Na、Co、Crは、浸出率30%以上であり、必須元素は溶出しやすい傾向がみられた。

これらの理由として、築瀬ら<sup>20)</sup>は、茶期について報告しており、このことより溶出のしやすさは茶期により大きな差異があると考えられる。

勝木は、サクラ葉についての季節変化の実験を行っており、Ca、Sr、Ba、及び希土類元素は葉の成長とともに葉中の濃度が顕著に増大することを報告している<sup>21)</sup>。このことは、これらの元素が葉の細胞内に蓄積することを示唆するので浸出率の小さい元素は細胞内に蓄積し、なんらかの機能発現を行う元素と考えられる。しかし、このような茶葉中、さらに一般的に植物の葉中における元素の挙動とその役割、存在状態に関しては、さらなる研究が必要である。今回本研究で、中国産茶葉と日本産茶葉の比較を行い、中国産茶葉と日本産茶葉に差がみられた。このことは、茶葉の生育環境に由来していると考えられるが、中国の経済発展による自動車による排気ガスなどによる大気汚染、酸性雨による土壌侵食などの影響も理由として考えられる。

#### 4. 結言

中国産と日本産の茶葉中の元素を比較するため、高周波誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用い各

種元素分析を行った。

5%の有意差で、有害元素であるFe、As、Cd、Pbは日本産茶葉より中国産茶葉の方が濃度は高かった。また必須元素であるCo、Cu、Asも日本産茶葉より中国産茶葉の方が濃度は高かった ( $p < 0.05$ )。

中国産と日本産茶葉中のB、Srによる産地の比較を行った結果、Sr濃度及び同位体比測定により中国と日本で差がみられた。

溶出割合の比較を行った結果、元素によって溶出しやすい元素、溶出しにくい元素があり、有害元素は溶出しにくく、必須元素は溶出しやすい傾向であった。

#### 参考文献

- 1) 大西利幸、小埜栄一郎、日本家政学会誌、67, 4, 238 (2016).
- 2) 山西貞、お茶の科学、裳華房 (1992).
- 3) 農林水産省、お茶をめぐる情勢、<http://www.maff.go.jp/j/seisan/tokusan/cha/ocha.html>
- 4) T. Goto, Y. Yoshida, M. Kiso, H. Nagashima: *J. Chromatogr. A*, 749, 295 (1996).
- 5) 佐田康稔、西島卓也、森田明雄、茶研報、93, 47 (2002).
- 6) 木幡勝則、林宜之、大竹英次、桑原秀行、氏原ともみ、手島暢彦、鉄形志乃、小田嶋次勝、茶研報、99, 31 (2005).
- 7) S.K.Katiyar, R.Agarwal, H. Mukhtar, *Comprehensive Therapy*, 18, 3 (1992).
- 8) S.Okabe, Y. Ochiai, M. Aida, K. Park, S.-J. Kim, T. Nomura, M. Suganuma, H. Fujiki, *Jpn. J. Cancer Res.*, 90, 733 (1999).
- 9) S. Muto, K. Fujita, Y. Yamazaki, T. Kamataki: *Mutation Research*, 479, 197 (2001).
- 10) Y. Zuo, H. Chen, Y. Deng: *Talanta*, 57, 307 (2002).
- 11) K. Osada, M. Takahashi, S. Hoshina, M. Nakamura, S. Nakamura, M. Sugano, *Comparative Biochem. Physio. Part C*, 128, 153 (2001).
- 12) N. Ahmad, V. M. Adhami, S. Gupta, P. Cheng, H. Mukhtar, *Archives Biochem. Biophys.*, 398, 125 (2002).
- 13) 中村拓己、浅田絵美、永田佳子、金澤秀子、分析化学、52, 769 (2003).
- 14) 不破敬一郎、生体と重金属、株式会社講談社、(1986).
- 15) 大森隆史、「毛髪ミネラル検査」のすすめ、株式会社コスモトゥーワン (2005).
- 16) 安田和男、西島 弘、斉藤和夫、上村尚、井部明広、永山敏廣、牛山博文、田端節子、直井家壽太、二島太一郎、食衛誌、27, 3, 302 (1986).
- 17) 稲荷田万里子、保屋野美智子、野崎正、日本栄養・食糧学会誌、37, 2, 151 (1986).
- 18) 坂本和彦、燃料協会誌、69, 4, 246 (1990).
- 19) 築瀬好充、田中静夫、青野英也、杉井四郎、しゃ光の程度が茶の収量ならびに品質に及ぼす影響、茶技研、47, 48 (1974).
- 20) 武田善行、日本食品工業学会誌、40, 1, 100 (1993).
- 21) 勝木富美恵、名古屋大学大学院工学研究科修士論文 (1998).

# Elemental analysis of Chinese and Japanese tea and tea leaf by ICP-MS

Jun Naohara and Yuto Yamashita

*Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering,  
Okayama University of Science,  
1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan*

(Received October 31, 2017; accepted December 4, 2017)

To compare the elements in a Japanese tea leaf to Chinese tea leaf, various elements were analyzed with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). With 5% of significant difference, the toxic elements (Fe, As, Cd, Pb) concentration were higher with Chinese tea leaf than Japanese tea leaf. The essential elements (Co, Cu, As) concentration were higher with Chinese tea leaf than Japanese tea leaf. B and Sr concentration of Chinese tea leaf and Japanese tea leaf, and those elemental isotope ratios were analyzed. As a result, there was a difference by Sr concentration and isotope ratio in China and Japan. As a result of having compared the elution ratio, there are the element which is easy to be eluted by an element and the element which are hard to be eluted. The tendency that the toxic element is hard to be eluted and is easy to elute the essential element.

**Keywords:** Essential element ; Toxic element ; Tea ; Tea leaf ; ICP-MS.