茶のフッ素含量に関する研究*

農林省茶業試験場 岡田文雄・古谷弘三

Studies on Fluorine Content in Tea

By Fumio OKADA and Kôzô FURUYA

1 ま え が き

栽培される植物の中で茶はフッ素含量が多く、その含量は^{1,2)}土壤の影響が大きいようである。

著者らは茶の新しい利用法を開発する目的で、当場に栽培されているやぶきた、はつもみじ、べにほまれ³⁾の3品種、およびインスタントティーについてフッ素含量を調査し、さらに、肥料の種類による影響もあわせて検討した。また、1/2000 a・ワグネルポットを用いて前記の3品種を砂耕栽培し、肥料を施用する際にフッ化ナトリウム水溶液を添加吸収させて、茶樹のフッ素量の変化を調べた。また、ポット栽培の結果を考慮し、さらに、試験をは場に移し、C17系統(25年生)にフッ化ナトリウム水溶液をうね間に灌注して吸収させ、含有フッ素の溶剤の違いによる溶出性を検討した。

これらの結果をここに一括して報告する。

なお、肥料試験の試料は当场土壤肥料研究室からいただいたものである。

2 分 析 方 法

2.1 試料の調製

試料はすべて粉末としその5gを用いた。

茶樹の各部位におけるフッ素分布については、樹齢3年生のべにほまれを1964年2月3日に掘り取り、水洗後乾燥粉末にした。

インスタントティーは多重段浸出凍結乾燥により製造した。

2.2 フッ素の定量法

江見、速水のTh-Neo-Thorin比色法³⁾によって行なった。

概略はまず酸化カルシウム0.3gを試料に添加し、蒸留水で浸した後、湯浴上で乾燥してマッフル^{3,4)}(600°C)で灰化した。この試料をケイフ化水素酸蒸留法で蒸留(150 ml)し、蒸留液の一部を比色に用いた。比色はTh-Neo-Thorin指示薬により、pH=2.3で発色させ、日立光電光度計EPO-B型(セル30 mm)、吸収波長570 mμの吸光度を測定して、検量曲線を用いて定量した。

試 薬

標準フッ化ナトリウム溶液：市販の特級品を用い、フッ素量1 mg/mlとした。

硝酸トリウム溶液：市販の特級品を使用し、トリウムを1.1 mg/mlとした。

ヒドロキシルアミン塩酸塩溶液：1%水溶液。

塩酸：特級品のN/10液。

Neo-Thorin 溶液：0.05%水溶液。

検 量 曲 線

フッ化ナトリウムにより50 ml中にフッ素が0, 10, 20, 30, 40, 50 γ存在するような標準溶液を作り、Neo-Thorin 溶液、ヒドロキシルアミン溶液および、トリウム溶液をそれぞれ1 ml加え、Th-Neo-Thorin比色法により検量曲線を求めた。

ただし、フッ素溶液と硝酸トリウム溶液の濃度は10 γ/mlと110 γ/mlである。

2.3 分析法の検討

フッ素の回収と焼却温度の設定

フッ素の回収量について、酸化カルシウム0.3gにフッ素溶液1000 γ/mlを添加し、湯浴上で乾燥後300 ml容三ッロフラスコにとり、硫酸(比重1.6)50 mlを一度に加え、前述の蒸留装置(写真1)で回収した。

また、試料の焼却は、温度が高すぎるとルツボ皿と試料が青みをおび、低温では黒く完全に灰白色化されない。焼却温度の設定に当たって、江見らは650°Cで行なっているが、使用したマッフルの形式の違いも考えられ

写真1 フッ素蒸留装置

* 茶業技術研究 No. 37, 32~38 (1969) より転載

たので、温度について再検討した。

焼却はあらかじめ 600°C および 650°C に上昇させたもので、30分間焼却し、冷却したものを測定した。

回収量に及ぼす焼却温度の影響は表1のごとくであった。

表 1 回収量に及ぼす焼却温度の影響

焼却の有無	焼却温度 °C	F- 添加量 γ	F- 測定値 γ
無		1,000	992
		1,000	992
有	600	1,000	1016
		1,000	1032
	650	1,000	904
		1,000	928

その結果、フッ素の回収実験では添加量の99%以上の回収率が認められたが、焼却温度の影響は 650°C では試料がやや青みをおび、回収率は低く、600°C が適当と思われた。これは使用したマッフルの温度計がろ内中央にあり、650°C では高すぎるようで、以後の操作は 600°C で行なうことにした。

3 ほ場試料による実験

3.1. 肥料の種類とフッ素含量

茶園に施用される肥料の中で、リン酸肥料はフッ素を多量に含むため、予備的な実験として、茶のリン酸肥料としてよく用いられる過リン酸石灰施用のものと、窒素質肥料の違いについてフッ素含量を調査した。

測定結果として窒素質肥料との関係を表2、過リン酸石灰との関係を表3に示した。

茶のフッ素含量は栽培地の土壌の影響が大きい¹⁾が、ここに供試した前者(表2)の土壌は、当場所は黒ボクであり、後者(表3)は牧之原の赤黄色土である。

表2と後記の葉位別含量(表4)から茶のフッ素含量

表 2 窒素質肥料施用とフッ素含量

茶 期 肥料区別	茶 期		
	一 番 茶	二 番 茶	三 番 茶
	ppm	ppm	ppm
硫 安 区	84	115	136
硝 安 区	98	94	119
尿 素 区	92	115	126
石灰窒素区	105	128	117

注：べにほまれ 1960年

表 3 過リン酸石灰施用とフッ素含量

試 料 肥料区別	新 芽	古 葉
	ppm	ppm
三 要 素 区	140	821
無 リ ン 酸 区	123	702
リ ン 酸 増 施 区	167	996

注：やぶきた 1959年10月採取

は、窒素の形態による影響はほとんど見られないが、一¹⁾番茶に比べ二、三番茶の含量がやや多く、松浦らの報告と同様な傾向がみられた。

過リン酸石灰施用(表3)のものは、無リン酸区より三要素区、さらに、リン酸増施区と過リン酸石灰の施用量が多いものほどフッ素含量は多く、この傾向は新芽、古葉とも同様であった。これはリン酸肥料に含まれるフッ素(通常リン鉱石中のフッ素は F/P_2O_5 で 0.07~0.1)が茶に吸収されたためと思われる。

3.2 茶樹の葉位別フッ素含量

フッ素含量の茶期別ならびに茶の種類による差異が報告されているが、葉位別については報告がないので一²⁾応調査した。

試料は当場産のやぶきた、はつもみじ、べにほまれの3品種で、一番茶期に葉位別に摘みとり、それぞれのフッ素含量を測定した。

その結果を表4に、分散分析値(心~3葉まで)を表5に示す。

表4から明らかなように、葉位によってフッ素含量は異なり、葉が成熟するに伴って増加することがみられたが、心に多いのが特異的であった。なお、これらの値について分散分析を行なった結果、5%の危険率で品種ならびに葉位に有意差が認められ、品種によって摘採日は

表 4 茶樹の葉位別フッ素含量

品 種 葉 位	やぶきた	はつもみじ	べにほまれ
	ppm	ppm	ppm
心	111	174	167
第 1 葉	94	119	96
第 2 葉	108	133	122
第 3 葉	122	140	154
第 4 葉	—	175	—
第 5 葉	—	194	—
茎	105	52	84
摘 採 月 日	4.28	5.22	5.11

注：1964年

表 5 分散分析

要 因	自 由 度	平均平方	F
全 体	11		
品 種	2	1196.08	5.94*
葉 位	3	1301.09	6.46*
誤 差	6	201.26	

異なるが、葉位別の区間検定をみると、5%の水準で心
 >第1葉=第2葉、および、第3葉>第1葉と有意差が
 認められた。

3.3 茶樹のフッ素分布

茶葉中のフッ素の含量については、そのだいたいの消
 長が判明したので、さらに、他の部分にどのように含ま
 れているかを調査した。

べにはまれ(樹齢3年生)を掘り取り(1964年2月3
 日)水洗し、これを葉、茎、根の3器官とつぼみに分
 け、さらに、葉を表6に示したような生育期ごとに、ま
 た、茎は植付け時のものと、前年のもの(A+B茎)、当
 年の生育期に区分し、根については径の太さによって細
 根、中根および太根に分け、計12区分について測定した。
 その結果を表6に示す。

フッ素は葉に最も多く、茎と根は大差がなかった。ま
 た、葉についてみると、さきの表3と同様8月以降に伸

表 6 茶樹の器官別およびその生育期別の
 フッ素含量

区 別	分 類	フッ素含 量
葉	(C葉) 昭和38年一番茶期に生育したものの	1204 ^{ppm}
	(D葉) 昭和38年二番茶期に生育したものの	820
	(E葉) 昭和38年三番茶期以降に生育したものの	544
つぼみ		185
茎	(O茎) 植付け時の茎(地ぎわ部分)	70
	(A+B茎) 昭和37年に伸びた茎	77
	(C茎) 昭和38年の第1次生育期	88
	(D茎) 昭和38年の第2次生育期	91
	(E茎) 昭和38年の第3次生育期	110
根	(細根) 径1mm以下	118
	(中根) 径1~5mm	52
	(太根) 径5mm以上	62

びた第3次生育期の若芽より、一番茶期に伸びた第1次
 生育期の成葉に多く、さきの葉位別の測定値と考えあわ
 せると成熟するにしたがって増加するものと思われる。

3.4 インスタント ティーのフッ素含量

茶のフッ素の利用に当たって、茶に含まれるフッ素が
 どの程度溶出するかが問題であり、さらに、その結合形
 態が重要と思われる。

そこで1962年度当場産の煎茶、紅茶、ほうじ茶(いず
 れも一番茶)とセイロン紅茶 #619 さらに、これらから
 製造したインスタント ティーのフッ素量を調査した。
 その値を表7に示す。

茶のフッ素の浸出量は抽出温度で異なり、100℃では
 全体の約70%の溶出が報告されている。インスタント
 ティーのフッ素含量も茶種によって異なるが、150~500
 ppmと原料茶の3.0~4.5倍で、かなりの量が溶出するも
 のと思われる。特にセイロン紅茶とほうじ茶が多かった
 が、これは原料茶のフッ素含量の相違だけでなく、浸出
 度も考えられ、たとえば、可溶抽出残物は煎茶では約45
 %であるが、ほうじ茶では約35%で10%の差異があり、
 可溶分における浸出の難易も影響があると思われる。

表 7 原料茶とインスタント ティーの
 フッ素含有量

種 別	原 料 茶	インスタント テ ィ ー
煎 茶	53 ^{ppm}	152 ^{ppm}
ほ う じ 茶	102	472
紅 茶 (べにはまれ)	102	312
セイロン紅茶 (#619)	130	504

4 ポットにおける施用実験

4.1 実験方法

火山灰土地帯ならびに、リン酸肥料施用試験の茶樹に
 フッ素含量が多いことから、1964~1966年にやぶきた、
 はつもみじ、べにはまれの3品種の2年生さし木苗を各
 区2本ずつ1/2000a・ワグネルポットで砂栽培し、液肥
 にフッ化ナトリウムを添加して、茶樹のフッ素吸収の状
 態を調査した。なお、液肥は1ポット当たり2lを毎週
 1回施用した。

1) フッ素の施用

フッ素は液肥1ml当たり2γを加えた。

2) 試料の調製

1964年の初年度は一番茶は中止して二番茶と三番茶を
 摘採したが、二番茶は茶葉のみを、三番茶は7月以降生
 育したもの全部を摘み取り、葉と木茎に分けて調査し
 た。また、1965年、1966年は各茶期の適期に摘採を行
 ったが、その期日は表8のごとくである。

表 8 摘 採 期 日

年度 茶 期	1964	1965	1966
一 番 茶	月 日 —	月 日 5. 12	月 日 5. 12
二 番 茶	7. 10	6. 29	7. 14
三 番 茶	11. 6	8. 7	8. 19

4. 2 実験結果と考察

植付け当時と1966年の一番茶摘採後の生育状態は、写真2, 3, 4のごとくで、フッ素の施用が茶の生育に及ぼす悪影響はみられず、むしろ良好と思われた。

写真2 植付け時の生育状態

写真3 対 照 区

写真4 フ ッ 素 区

表 9 ポット試験による茶葉のフッ素含量

年 度	区別および 茶 期	対 照 区			フ ッ 素 区		
		やぶきた	はつもみじ	べにほまれ	やぶきた	はつもみじ	べにほまれ
1964	二 番 茶 {	160 ppm	103 ppm	123 ppm	430 ppm	400 ppm	695 ppm
		117	126	100	540	505	517
	三 番 茶 {	127	202	112	819	796	842
		166	222	153	817	524	570
	一 番 茶 {	93	127	49	425	287	356
		181	88	82	425	247	枯
1965	二 番 茶 {	枯	85	57	334	351	137
		57	枯	110	396	166	114
	三 番 茶 {	—	90	90	342	244	310
		111	—	150	208	413	254
	一 番 茶 {	138	114	60	枯	264	234
		153	—	153	404	426	—
1966	二 番 茶 {	159	159	72	—	184	204
		—	—	168	212	282	—
	三 番 茶 {	194	234	123	270	488	344
		231	—	132	234	307	—
	一 番 茶 {	138	114	60	枯	264	234
		153	—	153	404	426	—

注：—は欠測

表 10 木茎のフッ素含量

区 別 品 種	対 照 区		フ ッ 素 区	
	1	2	3	4
やぶきた	ppm 97	ppm 88	ppm 148	ppm 136
はつもみじ	108	97	118	125
べにほまれ	89	67	135	105

注：1964年11月6日

また、各品種の年度別ならびに茶期別のフッ素含量は表9, 10のとおりであった。

その結果、茶期のフッ素は一部の欠測値を除いて、各品種ともフッ素の施用と無施用との間に明らかな違いがあり、フッ素を施用すると二、三の例外はあったが、対照区に比べ2～6倍の増加が認められた。

また、1964年の木茎部分については、茶葉ほどの大差はなかったが、やはりフッ素を施用したもののほうがやや多い傾向がみられた。

5 ほ場における施用実験

5.1 実験方法

これまでの実験結果から、茶樹のフッ素含量は土壌の影響だけでなく、リン酸肥料やフッ素の施用により、ある程度増加することが明らかとなったので、さらに、ほ場でC17系統(25年生)について、茶に含まれるフッ素がどの程度溶出し、また、残留するかを検討した。

抽出は一般分析の常法によるものと、多重段浸出法によるものについて、可溶分ならびにフッ素量を調査した。

次いで1966年、1967年には茶粉末2gを200mL容メスフラスコにひょう取し、有機溶剤(n-ブタノール、酢酸エチル、アルコール、エーテル)あるいは熱湯を加えて24時間浸出し、溶剤に浸出したものと、茶殻に残ったものについてフッ素浸出状態を追求した。

1) フッ素の施用

1965年：フッ化ナトリウム溶液(フッ素が40γ/mL)を3月下旬から10日置きに、1区当たり(156m²)20Lを、土壤消毒用注入器でうねの両側に注入した。しかし、二、三番茶期には都合により土壌の表面に散布した。

1966年：一番茶期にはフッ素を40γ/mLとしたが、二、三番茶期については3倍量の120γ/mLとし、1区当たり120γ/mLを1区当たり40Lと増量し、うねの両側に小溝を掘って灌注した。

2) 試料の調製

年度ごとの一、二、三番茶の摘採期日は表11のごとくで、試料ははさみ摘みとし、製茶して分析に供した。

表 11 摘 採 期 日

茶 期	年 度	1965	1966	1967
		月 日	月 日	月 日
一 番 茶		5. 22	5. 11	5. 14
二 番 茶		7. 6	7. 2	6. 24
三 番 茶		8. 9	8. 10	8. 6

5.2 実験結果と考察

1965年、1966年の試験区別ならびに一、二、三番茶の測定結果は表12のごとくで、1965年の完全抽出後の残留フッ素量は表13のごとくであった。また、原料に対する多重段抽出後の残留可溶分ならびに、フッ素量を示せば表14のとおりである。

また、実験3, 5および5, 2の調査でフッ素が熱湯中にかなり溶出することが認められたので、1966年の二、三番茶と1967年に、フッ素の形態について有機溶剤を用いて検討した。その結果を表15に示す。

表 12 ほ場試験のフッ素含量

茶 期	区別および年度	対 照 区		フ ッ 素 区	
		1965	1966	1965	1966
一 番 茶		ppm 192	ppm 138	ppm 301	ppm 174
二 番 茶		85	183	134	248
三 番 茶		126	240	158	284

表 13 完全抽出後の残留フッ素量

茶 期	区 別	対 照 区	フ ッ 素 区
		ppm	ppm
一 番 茶		28	25
二 番 茶		20	21
三 番 茶		25	22

注：1965年

表 14 全可溶分と多重段浸出残留物の可溶分およびフッ素含量

区 別	抽 出 筒	一 番 茶		二 番 茶		三 番 茶	
		可溶分	フッ素量	可溶分	フッ素量	可溶分	フッ素量
対照区	原料	43.3 %	192 ppm	40.2 %	85 ppm	43.3 %	126 ppm
	2	23.4	38	24.3	34	17.1	31
	3	25.0	47	26.7	46	17.3	36
	4	27.2	46	28.2	46	19.2	35
フッ素区	原料	43.4	301	41.8	134	43.1	158
	2	21.2	36	24.3	38	23.6	52
	3	23.3	52	23.7	41	27.3	60
	4	19.5	43	28.3	43	28.3	44

表 15 溶 剤 に よ る 測 定 結 果

年度	区 別	茶 期	原料茶 フッ素 含 量	エ ー テ ル		n-ブタノール		酢酸エチル		ア ル コ ー ル		水	
				抽出液	残留物	抽出液	残留物	抽出液	残留物	抽出液	残留物	抽出液	残留物
1966	対照区	二番茶	ppm 183	ppm —	ppm 105	ppm 89	ppm 115	ppm 66	ppm 133	ppm 106	ppm 94	ppm 115	ppm 72
		三番茶	240	—	139	86	173	79	172	130	154	168	98
	フッ素区	二番茶	248	—	124	93	160	77	145	123	96	114	95
		三番茶	284	—	160	101	194	74	200	128	157	184	100
1967	フッ素区	一番茶	120	48	55	56	65	71	45	72	58	118	23
		二番茶	149	61	79	70	86	89	74	82	79	146	19
		三番茶	152	63	72	82	92	102	72	94	79	135	34

表12によると、茶葉のフッ素含量はほ場においてもポット栽培と同様、フッ素の施用によって増加することが認められた。また、一般分析の方法で完全抽出すると、その抽出残物中には対照区が20~28 ppm、フッ素区は21~25 ppmが残留し、処理による含量の違いには関係なく溶出するものと思われる。

多重段浸出による結果(表14)は、可溶分の残存割合に比べ、フッ素の残留率は少なく、また、含量の多いものほど溶出量が多かった。なお、茶殻には全体的に30~60 ppmが残り、62~88%が溶出した。

溶剤についての調査(表15)では、有機溶剤によるものより、水(熱湯)によるほうがフッ素の浸出量が多く、また、有機溶剤ではアルコールへの溶出が多いように思われる。また、それぞれの溶出割合は熱湯で55~88%、n-ブタノールが35~47%、酢酸エチルが27~60%、アルコールが45~60%、エーテルが40~50%であった。

6 要 約

茶に含まれるフッ素の利用を図るため、1963~1967年にフッ素の定量方法、茶のフッ素含量、また、施肥ならびにフッ素施用によるフッ素含量の相違および、熱湯浸出と有機溶剤によるフッ素溶出量について検討した。その結果を要約すれば次のごとくである。

1) フッ素は Th-Neo-Thorin 比色法で定量したが、その結果は、回収率では99%以上が得られ、焼却温度は600°Cが適当と思われた。

2) 種々の無機質窒素肥料の施用が茶のフッ素含量に及ぼす影響はみられなかったが、過リン酸石灰を施用した場合には、フッ素含量が多くなっていた。

3) 茶のフッ素含量は若芽よりも成葉に多く、成熟に伴い増加することが認められ、特に古葉に多いことが明らかとなった。

4) 茶樹のフッ素含量を器官別にみると、葉に最も多

く、茎と根は大差がなかった。

5) 多重段浸出によってインスタントティーをつくり、固形分当たりのフッ素含量を調べたところ、茶種によって異なるが、150~500 ppmが含まれていた。

6) やぶきた、はつともじ、べにほまれをポットで栽培し、フッ素施用の効果を検討した結果、フッ素の施用と無施用との間に明らかな差があり、フッ素の施用により茶葉中にフッ素が著しく増加することが認められた。

7) フッ素の溶剤に対する溶解度を検討した結果、有機溶剤と熱湯では、熱湯によるほうがフッ素の溶出量が多く、全体の60~80%が、また、有機溶剤ではアルコールに50~60%、エーテルには40~50%溶解することが判明した。

水溶性のフッ素、あるいは残留フッ素の直接的利用方法については、一例として虫菌の予防などが考えられるが、われわれの研究としては困難な問題も多いと考えられるので、これらの問題は利用方面の専門家に任せることとした。

この研究の遂行に当たってご指導をいただいた、静岡女子短期大学学長松浦新之助氏、ライオン歯磨研究所齊藤浩氏、ならびに、試料をいただいた当场土壌肥料研究室石垣幸三、高柳博次両技官に感謝する。

7 参 考 文 献

- 1) Sinnosuke MATUURA, Nobuhide KOKUBU, Sakuro WAKIMOTO, and Motowo TOKIMASA : Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu Univ. C, 2 (1), 37~46 (1954).
- 2) 国分 信, 檜崎 武, 松浦新之助 : 日化誌, 80, (12), 87~88 (1959).
- 3) 江見浩一, 速水 謙 : 日化誌, 76 (11), 97~99.

(1955).

- 4) GUNTHER, F. A. and R. C. BLINN: Analysis of Insecticides and Acaricides, 6 Interscience Publishers, Inc., NEW YORK 460 (1955).
- 5) 江見浩一, 速水 謙: 日化誌, 77 (11), 25~26 (1956).
- 6) 河合惣吾, 石垣幸三, 岡本暢夫: 茶技研, No. 9, 40 (1953).
- 7) 河合惣吾, 石垣幸三, 高柳博次: 茶技研, No. 24, 26 (1961).
- 8) 林 義三: 肥料の成分表, p. 134~135, 肥料研究会 (1953).
- 9) 故讃井 元, 中山 仰, 加納照崇, 酒井慎介: 茶試研報, No. 4, 2~5 (1967).
- 10) 古谷弘三, 原 利男, 久保田悦郎: 茶技研, No. 27, 47 (1963).
- 11) 古谷弘三, 原 利男, 久保田悦郎: 茶技研, No. 27, 56 (1963).

Summary

Fluorine content of several organs of tea plant (bud, young leaf, mature leaf, stem and root) was determined by the colorimetric method with thorium-neothrin. The effect of supplying sodium fluoride on the fluorine content of tea leaf, and the extracting rate of fluorine from tea with water and organic solvents were also investigated.

It was found that the fluorine content of tea leaf increased about 2~6 times by supplying sodium fluoride in both pot and field culture and fertilizing superphosphates also increased the content, in comparison with inorganic nitrogenous fertilizers.

All parts of tea plant contained some quantity of fluorine and especially the mature leaf contained the most of all. No significant difference of the content was observed between the stem and the root.

Upon standing for 24 hours at room temperature, fluorine in tea was extracted about 60~80%, 50~60% and 40~50% of the total with hot water, ethanol and ethyl ether, respectively.

Instant tea, made from fluorine-enriched tea leaves by feeding with sodium fluoride, contained 150~500 p.p.m. of fluorine.

(Aug., 5, 1968)