報 文

緑茶茶葉から浸出液へのストロンチウム および主要無機元素の挙動

進藤久美子*, 八戸真弓

国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構 食品研究部門

Behavior of Strontium and Main Inorganic Elements in Tea Infusions from Green Teas

Kumiko Shindoh* and Mayumi Hachinohe

Food Research Institute, National Agriculture and Food Research Organization,
2-1-12 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642

To estimate the behavior of radioactive strontium (^{90}Sr) from Japanese green teas (*Camellia sinensis*) in infusions, the natural stable Sr contained in the infusions was determined by ICP-AES. Ca and other inorganic elements that can be determined simultaneously were also measured for comparison to the behavior of Sr. Seven types of green teas were examined, and the infusions were brewed under the normal conditions for each type. The food processing retention factor (Fr , ratio of the amount of the element in the infusion to the amount in green tea) was generally $\text{K, Ni} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{P} > \text{Mn} > \text{Al} > \text{Ba, Sr, Cu, Ca} > \text{Fe}$. The Fr value for Sr for the first infusions was from less than 0.01 up to 0.07 depending on the type of green tea and its brewing conditions. Sr was found at a low level among the inorganic elements determined in this study; therefore, even in the case of ^{90}Sr , the Fr was estimated to be as low as that of natural stable Sr. The similarity in the behaviors of Sr and Ca in many green teas, except for "Hojicha", indicated that Ca could be used as a substitute to determine the behavior of ^{90}Sr .

(Received Jul. 6, 2020; Accepted Aug. 17, 2020)

Keywords : strontium, inorganic elements, green tea, infusion, food processing retention factor

キーワード : ストロンチウム, 無機元素, 緑茶, 浸出液, 移行割合

2011年3月の東日本大震災に伴い発生した東京電力福島第一原子力発電所事故では、種々の放射性核種が環境中に放出された。その多くは放射性ヨウ素や放射性セシウムであり、 ^{131}I など半減期の短い放射性核種がなくなった後は、放射性セシウムの影響が最も危惧された。原発事故後の長期的対応として、環境中に放出された半減期1年以上の核種 (^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{106}Ru) が規制の対象となったが、食品の基準値は、放射性セシウムと放射性セシウム以外の核種の濃度比を考慮した上で、放射性セシウムに対して設定されたことから、国内では福島第一原発事故後に取得されたデータは放射性セシウムが中心となっている。

食品中の成分は、加工・調理の過程で溶出や希釈により濃度に変化し、多くの場合は減少する。これは放射性物質でも同様である。福島第一原発事故後2年を経過すると、天然食材の一部を除いて基準値越えはほとんどなくなったが、調理・加工により、どの程度放射性核種が除去できるかをデータとして持つておくことは安心につながるとし

て、『環境パラメータ・シリーズ4増補版(2013年)食品の調理・加工による放射性核種の除去率—我が国の放射性セシウムの除去率データを中心に—』が刊行されている¹⁾。原発事故で規制対象として考慮されている半減期1年以上の核種のうち、飲食物を介した人の健康への長期的な影響が考えられる核種として、放射性セシウム (^{134}Cs および ^{137}Cs) と放射性ストロンチウム (^{90}Sr) が挙げられており¹⁾、この中で国内データとともに収載されている海外の加工・調理による除去率データは、放射性セシウムだけではなく、 ^{90}Sr も抜粋されている。国内では放射性セシウムデータが中心であるが、海外のデータが期待できない日本独自の食品については、放射性セシウムと併せて、 ^{90}Sr が調理・加工によってどの程度除去できるかを把握することが、より安心につながると考えられる。

ただし、 ^{90}Sr の分析と、試料の入手が容易でないことから、 ^{90}Sr の実測で国内の食品を対象とした調理・加工による除去率データを蓄積するのは難しい状況である。分析の点で、最近では、結果が得られるまで1か月程度の時間を

〒305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-12

*連絡先 (Corresponding author), shindoh@affrc.go.jp

要する従来からの公定法²⁾に対して、長時間の⁹⁰Srと⁹⁰Yの放射平衡待ちなどが改良された約1週間で分析可能な方法や³⁾、生鮮食品への適用を目的とした、食品分解溶液のオンライン固相抽出とICP-MSによる測定を組み合わせた迅速分析法も報告されている⁴⁾。しかし、試料の入手の点では、福島第一原発事故の⁹⁰Srの大気放出は少なかったため¹⁾、加工・調理による減少後にも精度よく分析できる濃度の⁹⁰Srを含む食品の入手は極めて困難である。

一方、人工的に生成する⁹⁰Srも、天然に存在する安定同位体のSrも、化学的性質はほぼ変わらない。調理・加工による⁹⁰Srの除去率は、天然に存在するSrの定量によっても推定が可能と考えられる。そこで、著者らは、Srの調理・加工による濃度変化に関する先行研究がほとんど見当たらなかったことから、日本独自の食品について、⁹⁰Srの除去率の推定を目的とした、天然に存在するSrの定量を実施し、これまでに、うどん・そうめん類と中華めん類を対象として、ゆで調理によるSrの濃度変化と残存割合を報告している⁵⁾。さらに、放射性セシウムの除去率データが収集された国内の食品について、⁹⁰Srの除去率も推定できるよう、本研究では、緑茶類を対象として浸出液等のSrを定量した。チャ(茶の木)における放射性物質汚染の経路には、①放射性物質の降下による直接汚染、②直接汚染された茶葉や枝表面から樹体内に吸収された放射性物質の、新芽への転流・移行、③土壌から吸収された放射性物質の新芽への転流・移行、があり⁶⁾、①の降下直後の表面の直接汚染と、②および③の内部への転流・移行とでは、調理・加工による放射性物質の除去の程度が異なる¹⁾。天然に存在するSrを定量する本研究は、長期的な影響である②と③の経路で茶葉に存在している⁹⁰Srについて挙動の推定が可能と考えられる。また、Srの特徴は、種々の無機元素との比較によって客観的にとらえることができると考え、Srと同じ分析方法を適用できる無機元素を併せて調べた。

なお、『環境パラメータ・シリーズ4増補版(2013年)』では、多くの食品で調理・加工による放射性セシウムとKの除去率が類似していることから、放射性セシウムやCsのデータがない場合の目安としてKに着目し、『日本食品標準成分表2010』から算出した調理・加工後のKの残存割合をまとめた結果を掲載している¹⁾。また、Csに対してのKのように、Srに対しては化学的にCaの性質が似ているとしている¹⁾。本研究では、緑茶類から浸出液へのSrとCaに関する挙動の類似性を検討し、緑茶浸出液において⁹⁰Srの目安としてCaが利用できるかどうかを確認することとした。

実験方法

1. 茶葉

日本の緑茶類は、茶木の中での葉位・茎等の使用部位や製造方法によって多くの種類があるが、代表的な緑茶類と

して、『日本食品標準成分表2015年版(七訂)』(以下では『食品成分表』)⁷⁾の「嗜好飲料類」の中から、浸出液が収載されている「玉露」、「せん茶」、「番茶」、「ほうじ茶」、「玄米茶」および「かまいり茶」を選択した。生産量の半分以上を占める「せん茶」ⁱⁱ⁾については、「普通せん茶」のほか「深蒸しせん茶」も加え、計7種の緑茶を試験の対象とした。それぞれの特徴⁸⁾ⁱⁱ⁾は以下の通りである。

玉露：遮光栽培によりうまみ成分を高めた高級茶で、短時間蒸熱してせん茶と同様に仕上げたもの。

普通せん茶：一般的に飲用させている茶で、新芽を蒸した後に揉んで乾燥したもの。

深蒸しせん茶：普通せん茶より蒸し時間が長く、粉が多いもの。

かまいり茶：蒸熱で酸化酵素を失活させる代わりに釜で炒ったもので、精揉工程がない勾玉状の茶。

番茶：硬くなった新芽や茎を原料としたもので、製法はせん茶に同じ。

ほうじ茶：番茶やせん茶を炒って(焙じて)香ばしい香りを出させた茶。

玄米茶：番茶などに高压で炒った玄米を混ぜたもの。

これら緑茶7種類は、すべて一般的な包装で、100g当たりの価格が400円~2000円の市販品を調達した。地域によって焙じた緑茶も「番茶」と称されることがあるが、本研究では焙じていない番茶を用いた。また、玄米茶には抹茶入りの商品も多数あったが、抹茶入りではない玄米茶を用いた。

2. 浸出液の調製

食品中の放射性セシウム検査法⁹⁾では、「飲用に供する茶は、荒茶又は製茶10g以上を30倍の重量の熱水(90℃)で60秒間浸出し、40メッシュ相当のふるい等でろ過した浸出液を測定試料とする」とされている。本研究では、実際に飲用する浸出液への⁹⁰Srの挙動を推定するため、茶葉からの浸出法についても『食品成分表』⁷⁾に準拠し、緑茶の種類ごとに「一般的な茶のいれ方」とした(Table 1)。また、『食品成分表』では、浸出液の成分値はそれぞれ一煎目のみの収載であるが、本研究では、続けて同じ浸出条件での三煎まで調製し、茶葉、一煎から三煎の浸出液および茶殻を試料とした(Fig. 1)。すなわち、ビーカーに入れた茶葉に湯を注ぎ、所定の時間経過後、茶こしで漉したものを一煎目の浸出液とし、続けて一煎目を調製後の茶葉をビーカーに戻し、一煎目と同じ温度・湯量・時間で二煎目の浸出液を調製し、さらに同様に三煎目の浸出液を調製した。本研究における「茶殻」は三煎目を調製後の残渣である。Table 1に示した湯温は、茶葉に湯を注ぐ直前の温度で、浸出中の保温は行わず室温で静置した。浸出液調製用の水は、後述の無機元素定量に用いたのと同じ水で、湯はパイレックスガラス製ビーカーで沸かし、茶こしは40メッシュの18-8ステンレス(SUS304)製、このほか湯温測定

Table 1 Brewing conditions for green tea infusions¹⁾

	Green tea	Tea leaves	Hot water ²⁾	Time ²⁾
a	"Gyokuro" (high grade tea made from shade-grown leaves)	20.0 g	60 °C, 120 mL	2.5 min
b	"Sencha" (common grade tea)	5.0 g	90 °C, 210 mL	1.0 min
c	"Sencha" (common grade tea), deep steamed	5.0 g	90 °C, 210 mL	1.0 min
d	"Kamairi-cha" (pan-fried tea)	5.0 g	90 °C, 210 mL	1.0 min
e	"Ban-cha" (coarse grade tea)	5.0 g	90 °C, 220 mL	0.5 min
f	"Hoji-cha" (roasted tea)	5.0 g	90 °C, 220 mL	0.5 min
g	"Genmai-cha" (mixture of tea and roasted brown rice)	5.0 g	90 °C, 220 mL	0.5 min

1) Infusions were passed through a 40-mesh tea strainer.

2) First, second, and third- infusion were brewed continuously under same conditions for each green tea.

Fig. 1 Samples obtained from brewed green teas

に使用したガラス棒状のアルコール温度計以外の器具や保存容器はプラスチック製品を用いた。また別に、室温に下がった浸出液をさらに 0.45 μm のメンブレンフィルタでろ過したものも調製した。

3. 無機元素の定量

試料中無機元素の定量は、白金皿を用いる乾式灰化法による測定用試料溶液調製と、誘導結合プラズマ発光分析法による測定により行った¹⁰⁾。試料は 1 点につき、茶葉は 2 g、浸出液は 20~30 mL を 105 °C の通風加熱乾燥機で乾燥させてから、茶殻は 5~10 g を使い、茶葉と茶殻は 3 点併行、浸出液は 2 点併行分析とした。調製した試料溶液は、50 mL 用 DigiTUBEs (ジールサイエンス製) で保管し、茶葉と茶殻の試料溶液は適宜希釈して測定した。測定した無機元素と波長は、Sr (421.552 nm), Ca (317.933), K (766.491), Mg (279.800), P (213.618), Al (396.152), Mn (257.610), Fe (238.204), Zn (213.857), Ba (455.403), Cu (327.395), Ni (231.604) である。使用装置は Agilent 5100 で、K は観測高さ 8 mm のラジアルモードで、その他の元素はアキシシャルモードで測定した。プラズマ条件は、RF パワー 1.20 kw, プラズマガス流量 12.0 L/min, 補助ガス流量 1.0

L/min, ネブライザガス流量 0.7 L/min である。検量線作製の標準液は、P は単独で、K, Mg, Ca, Al, Fe, Mn は関東化学製原子吸光分析用の標準原液から混合して、Sr, Ba, Zn, Cu, Ni は SPEX 社製の汎用混合標準液 XSTC-13B を、いずれも 1 % 塩酸で希釈して作製した。20 % 塩酸および 1 % 塩酸は多摩化学製 30 % 塩酸 TAMAPUREAA-100 を希釈した。希釈に用いた水は、メルクミリポアの Super-Q システムで製造した超純水を用いた。

試料の定量に先立ち、茶葉粉末認証標準物質 NMIJ CRM 7505-a を使って、緑茶類の Sr と Ca の分析方法として適用可能であることを確認するとともに、同時に定量可能と確認できた無機元素を測定対象とした。認証書記載の乾燥質量換算のための水分測定方法は、85 °C で 15-25 時間の加熱乾燥法であったことから、通風加熱乾燥機で 85 °C、20 時間乾燥させた。茶葉粉末認証標準物質の認証値と、試料溶液調製において灰化を 1 回および 2 回行ったときの定量結果を Table 2 に示す。乾式灰化法による試料溶液調製では、玉露の浸出液などで炭素粒の残留が認められ、炭素粒の残ったろ紙を白金皿に戻して再灰化を行う必要があることから¹⁰⁾、灰化 1 回だけでなく 2 回についても検討した。灰化 1 回および 2 回の定量結果とも Sr は認証値とよく一致していた。また、Ca のほか、K, P, Mg, Mn, Al, Fe, Zn, Cu, Ba および Ni も認証値の範囲で定量できており、測定対象とした。なお、Na も測定したが、試料溶液調製の過程で使用した JIS 5 種 A のろ紙等に含まれる Na の影響で、茶葉の測定 Na 濃度に対して操作ブランクが高くなったため、検討から外している。

4. 茶葉から浸出液への移行割合

茶葉から浸出液への無機元素の移行割合 Fr (Food processing retention factor) は、以下の式より算出した。

$$\text{移行割合 } Fr = \frac{\text{浸出液濃度}(\mu\text{g/g}) \times \text{浸出液重量}(\text{g})}{\text{茶葉濃度}(\mu\text{g/g}) \times \text{茶葉重量}(\text{g})}$$

移行割合と同様の考え方として「残存割合」も使われるが、本研究では、茶殻についても「移行割合」を使い、浸出液と同様に移行割合 Fr を求めた。

Table 2 Result analysis using the NMIJ[†] CRM* 7505-a
(trace elements in tea leaf powder)

	Certified value ¹⁾	Measured value ²⁾	
		Dry ash once ³⁾	Dry ash 2 times ⁴⁾
	Mass fraction (%)	% d.w.	% d.w.
K	1.59±0.05	1.58±0.002	1.58±0.01
P	0.339±0.011	0.331±0.001	0.330±0.002
Ca	0.450±0.015	0.443±0.001	0.442±0.001
Mg	0.301±0.009	0.300±0.0004	0.300±0.001
	Mass fraction (mg/kg)	mg/kg d.w	mg/kg d.w
Mn	760±26	760±1	758±1
Al	709±26	703±2	700±2
Fe	82.1±2.8	82.0±1.7	83.6±0.1
Zn	22.7±0.8	22.1±0.1	21.9±0.2
Ba	20.4±0.7	20.2±0.1	20.2±0.1
Cu	19.2±0.8	18.4±0.2	18.4±0.3
Sr	9.0±0.3	8.82±0.01	8.78±0.02
Ni	5.5±0.3	5.3±0.5	5.4±0.4

1) Certified value±expanded uncertainty (k=2).

2) Mean ± standard deviation (triplicate analysis). Dry weight was obtained by drying at 85℃ for 20h.

3) Dry-ashed at 550℃ for 3h using platinum dish. The residue was boiled in 20% HCl, dried, dissolved in 1% HCl and filtered using JIS No. 5 A filter paper.

4) The filter paper was dry-ashed again and made into a combined solution for measurement.

[†]NMIJ-National Metrology Institute of Japan

*CRM-Certified reference material

実験結果および考察

1. 浸出液への Sr の移行割合

緑茶類の種類別に、Table 1 の茶葉量と浸出条件による、茶葉中、浸出液中および茶殻中の Sr 量、茶葉から浸出液と茶殻への移行割合 F_r と回収率を Table 3 に示す。一煎から三煎それぞれの浸出液を、0.45 μ m のメンブレンフィルタでろ過したときの Sr 量と移行割合 F_r も Table 3 に併せて示した。ここでの回収率は、それぞれの緑茶類茶葉に対する浸出液と茶殻への移行割合の合計であり、0.98~1.05 であった。回収率からも Sr の定量は問題なく、また浸出液調製に用いた器具からの汚染や、浸出液や茶殻の回収における損失などは、Sr の挙動を検討する上で問題のないレベルと判断した。緑茶の種類とそれぞれに適した浸出条件で、茶葉から一煎目に移行した Sr の割合は 0.01 未満から 0.07 であった。おいしさの観点から、二煎目以降は短時間で浸出するのが一般的であるため¹¹⁾、二煎目・三煎目の浸出条件を一煎目と同じに設定した本研究の浸出時間は長めとはなるが、一煎から三煎までの合計は 0.02 から 0.27 となった。浸出液への Sr の移行割合は玉露で最も低くなった。これは、玉露に適した浸出条件が、60℃ とほかの緑茶

類の 90℃ より低く、茶葉量に対する湯量も少ないためと考えられる。浸出液を 0.45 μ m のメンブレンフィルタでろ過した場合、Sr の移行割合 F_r が減少したが、普通せん茶（三煎目までの移行割合の合計 0.18 がろ過後 0.08）、深蒸しせん茶（0.27 が 0.09）、番茶（0.14 が 0.05）、および玄米茶（0.22 が 0.09）で減少度合が大きかった。使用する生葉や製造条件および荒茶から仕上げ茶に加工する際のふるい分け等によって、商品による違いもあると思われるが、これらは蒸し製で粉の含まれる緑茶類である。蒸し時間が長く、粉の多い深蒸しせん茶では、減少度合がより大きかった。対して、同じ蒸し製でも、蒸熱が短時間である高級茶の玉露と、従来は番茶およびせん茶の再製で生じた生じた頭と称する大型茶を焙じたもので、はじめに粉抜きをする¹²⁾ ほうじ茶、および釜炒り製で精揉工程のないかまいた茶では、減少度合がわずかとなっている。ろ過後に減少した Sr は、浸出液の調製で 40 メッシュの茶こしは通過できるが、メンブレンフィルタでは取り除かれる細かい茶葉に分布していたと考えられる。

2. Sr および無機元素の挙動の特徴

Sr と他の無機元素の挙動を比較するため、Sr および無機元素別に、緑茶 7 種類の茶葉からそれぞれ浸出液三煎ま

Table 3 Mass balance of strontium in tea brewing and filtration effect on infusions

	Sr ¹⁾ (μg)	F_r ²⁾	Recovery ³⁾	Filtration 0.45 μm ⁴⁾	
				Sr ¹⁾ (μg)	F_r ²⁾
a "Gyokuro"					
Tea leaves	111 $\pm$ 1	(1.00)			
First-infusion	0.61 $\pm$ 0.003	<0.01	0.99	0.49 $\pm$ 0.02	<0.01
Second-infusion	0.85 $\pm$ 0.007	<0.01		0.65 $\pm$ 0.005	<0.01
Third-infusion	0.73 $\pm$ 0.001	<0.01		0.59 $\pm$ 0.004	<0.01
Tea residue	107 $\pm$ 2	0.97			
b "Sencha"					
Tea leaves	22.6 $\pm$ 0.5	(1.00)			
First-infusion	1.09 $\pm$ 0.01	0.05	1.01	0.60 $\pm$ 0.004	0.03
Second-infusion	1.90 $\pm$ 0.03	0.08		0.81 $\pm$ 0.006	0.04
Third-infusion	1.03 $\pm$ 0.01	0.05		0.40 $\pm$ 0.003	0.02
Tea residue	18.9 $\pm$ 0.5	0.84			
c "Sencha," deep steamed					
Tea leaves	16.1 $\pm$ 0.3	(1.00)			
First-infusion	1.10 $\pm$ 0.01	0.07	0.99	0.51 $\pm$ 0.004	0.03
Second-infusion	1.98 $\pm$ 0.02	0.12		0.66 $\pm$ 0.005	0.04
Third-infusion	1.19 $\pm$ 0.005	0.07		0.33 $\pm$ 0.002	0.02
Tea residue	11.8 $\pm$ 0.4	0.73			
d "Kamairi-cha"					
Tea leaves	47.2 $\pm$ 0.3	(1.00)			
First-infusion	0.53 $\pm$ 0.003	0.01	0.97	0.47 $\pm$ 0.003	0.01
Second-infusion	0.52 $\pm$ 0.003	0.01		0.46 $\pm$ 0.003	0.01
Third-infusion	0.32 $\pm$ 0.001	<0.01		0.28 $\pm$ 0.002	<0.01
Tea residue	44.8 $\pm$ 0.6	0.95			
e "Ban-cha"					
Tea leaves	31.3 $\pm$ 1.1	(1.00)			
First-infusion	0.89 $\pm$ 0.001	0.03	1.05	0.40 $\pm$ 0.009	0.01
Second-infusion	1.88 $\pm$ 0.03	0.06		0.68 $\pm$ 0.001	0.02
Third-infusion	1.50 $\pm$ 0.009	0.05		0.55 $\pm$ 0.001	0.02
Tea residue	28.6 $\pm$ 0.5	0.91			
f "Hoji-cha"					
Tea leaves	35.0 $\pm$ 0.5	(1.00)			
First-infusion	2.59 $\pm$ 0.004	0.07	1.01	2.56 $\pm$ 0.02	0.07
Second-infusion	2.30 $\pm$ 0.009	0.07		2.25 $\pm$ 0.02	0.06
Third-infusion	1.18 $\pm$ 0.003	0.03		1.15 $\pm$ 0.008	0.03
Tea residue	29.3 $\pm$ 1.1	0.84			
g "Genmai-cha"					
Tea leaves	10.3 $\pm$ 0.3	(1.00)			
First-infusion	0.61 $\pm$ 0.009	0.06	1.01	0.27 $\pm$ 0.002	0.03
Second-infusion	0.99 $\pm$ 0.001	0.10		0.38 $\pm$ 0.001	0.04
Third-infusion	0.70 $\pm$ 0.007	0.07		0.27 $\pm$ 0.006	0.03
Tea residue	8.2 $\pm$ 0.4	0.79			

- 1) Mean $\pm$ standard deviation. Strontium amount is calculated using the following formula : strontium concentration ($\mu\text{g/g}$) $\times$ mass (g). The first, second, and third infusions were prepared continuously for each green tea. Triplicate analysis was used to determine the strontium concentration for tea leaves and residue, and duplicate analysis for infusions.
- 2) F_r is defined as ratio of the amount of strontium in each infusion or tea residue to the amount in tea leaves.
- 3) The sum of the amount of strontium in first, second, and third infusions and tea residue/the amount of strontium in tea leaves.
- 4) The infusions were filtered using a 0.45 μm membrane filter.

Fig. 2 Elution of strontium and main inorganic elements from tea leaves to the first, second, and third infusions and their removal from the infusions using a membrane filter

The vertical axis is F_v ; the ratio of the amount of the element in the infusion to tea leaves.

Letters on the horizontal axis are as follows:

a: "Gyokuro," b: "Sencha," c: "Sencha," deep steamed, d: "Kamairi-cha," e: "Ban-cha," f: "Hoji-cha," and g: "Genmai-cha."

The first, second, and third infusions were prepared continuously for each green tea. Strontium and inorganic elements in infusions were determined by duplicate analysis.

での移行割合の合計と、一煎、二煎および三煎のうちわけを Fig. 2 に示す。浸出液一煎から三煎それぞれの、0.45 μm のメンブレンフィルタによるろ過後の減少分も斜線を使って Fig. 2 の中で示した。Table 3 で示した Sr 以外で測定対象とした無機元素のうち、K, Ca, P, Mg, Mn, Al, Zn, Ba, Cu および Ni の回収率は 0.90~1.10 で、そのうちのほとんどは 0.95~1.05 の範囲であったことから、これらの無機元素についても、浸出液の調製や定量操作は問題ないと判断した。Fe については、JIS K 0116⁽¹³⁾ の式から算出

した浸出液の方法定量下限値は 0.008 μg/g であるが、操作ブランクが高く、実質の定量下限が高くなった上、浸出液の Fe 濃度が低かったため、定量ができなかった。緑茶類茶葉から浸出液三煎までの無機元素の移行割合は、おおむね $K, Ni > Zn > Mg > P > Mn > Al > Ba, Sr, Cu, Ca > Fe$ であった。Fe は浸出液の定量ができなかったため、茶殻の定量結果からの推定であるが、無機元素の中で Fe の移行割合が極めて低いことは複数の報告でも示されている^{(14)~(16)}。緑茶類茶葉から浸出液への天然に存在する Sr の

移行割合は、今回測定対象とした無機元素の中では低く、同位体で化学的性質がほとんど同じ ^{90}Sr についても、茶葉から浸出液への移行割合は同様に低いと推定される。浸出液を $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルタでろ過した場合は、いずれの緑茶類でも、K はろ過の前後でほとんど変化がない一方、普通せん茶、深蒸しせん茶、番茶および玄米茶の Al, Ba, Ca は、Sr と同様に取り除かれる割合が高く、メンブレンフィルタで取り除かれる細かい茶葉に分布していたと考えられる。また、メンブレンフィルタによるろ過後に減少するのは、浸出液の移行割合が低い傾向の無機元素であった。こうした無機元素の文献データの利用の際には、浸出液の処理条件の違いに注意が必要である。

国内の緑茶の製茶工程では、Sr を含む無機元素に有意な増減は認められておらず¹⁷⁾、放射性セシウムでも、生葉から荒茶への加工過程でほとんど失われないとの結果が得られている¹⁸⁾。茎では葉より放射性セシウム濃度が高く¹⁸⁾、また Sr 等いくつかの無機元素濃度も茎で葉より高い¹⁷⁾。荒茶から仕上げ茶への工程で茎茶等が取り除かれる場合には、仕上げ茶でこれらの濃度が減少すると考えられるが¹⁸⁾、収穫後の緑茶において、放射性物質や無機元素が低減するのは、一般に浸出液の調製過程と判断される。

国内の緑茶を使った浸出液への放射性セシウムの移行では、茶葉 1 種類を『食品成分表』の方法で調製した浸出液へ移行割合が 60°C で 0.56、 90°C で 0.60 の田上らの報告¹⁹⁾、放射性セシウム検査法⁹⁾に基づき、荒茶 29 試料から調製した抽出液の ^{137}Cs の抽出効率の平均が 46.2% (26.6–77.0%) の白木らの報告²⁰⁾、茶葉 1 種類に対して 50 倍量の沸騰水による 10 分の抽出で、 ^{134}Cs と ^{137}Cs の抽出率がともに 64.2% の Cook らの報告²¹⁾ などがある。本研究では、多くの食品で調理・加工による除去率が放射性セシウムと類似しているとされる K¹⁾ について検討しているが、 60°C で浸出液を調製した玉露を除き、 90°C で調製した浸出液一煎への K の移行割合は、白木らの報告している放射性セシウムの抽出効率の範囲となり、平均値に近かった (Fig. 2)。茶葉から ^{90}Sr の浸出液への移行を調べたものでは、チェルノブイリ原発事故の影響を受けたトルコ産の紅茶 2 種類を使った報告がある²²⁾。10 g の紅茶茶葉に対し、1 L の沸騰水道水で 10 分抽出してろ過を行う浸出液調製を 3 回繰り返しており、 ^{90}Sr の抽出率は、抽出 1 回ではそれぞれ 12 と 35%、3 回の合計では 24 と 55% の結果が得られている。国内の緑茶を使って天然に存在する Sr を定量した本研究では、紅茶を使った ^{90}Sr の結果より、一煎においても、三煎までの合計においても Sr の移行割合が低い (Table 3, Fig. 2)、これは同位体による差ではなく、茶葉の違いと、緑茶の種類ごとに用いている一般的な浸出条件 (Table 1) が、玉露で $60^\circ\text{C} \cdot 2.5$ 分、玉露以外は $90^\circ\text{C} \cdot 0.5$ 分または 1 分と穏やかであったためと考えられる。また、上述の ^{90}Sr の試験と同じ紅茶 2 種類の ^{137}Cs の抽出率は、抽出 1 回で 69

と 87%、3 回の合計では 78 と 94% であったことから、放射性ストロンチウムも放射性セシウムも紅茶茶葉によって抽出率が異なるとともに、放射性ストロンチウムは放射性セシウムより抽出されにくいと結論している²²⁾。 ^{90}Sr の実測による緑茶から浸出液への移行割合を検討した文献は見つけることができなかったが、天然に存在する同位体の Sr や無機元素を検討した本研究に加え、宇治茶粉末に 50 倍量の 100°C の熱水を加えて 5 分間放置し、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルタでろ過した浸出液の結果でも、浸出率 55% 以上の元素が Na, K, Co, Ni, Rb および Cs、20–55% が Mg, Al, P, Mn, Zn および Tl、20% 以下が Ca, Fe, Cu, Sr, Y, Zr, Mo, Sn, Ba、希土類元素および Pb であったことが報告されている¹⁶⁾。これら無機元素の傾向から、緑茶においても、Sr の浸出率は低いことが確認でき、一般的な浸出液の調製でも、緑茶から浸出液への放射性ストロンチウムの移行割合は低いことが推定できる。

3. Sr と Ca の挙動の類似性

Sr に対して化学的には Ca の性質が似ているとされている¹⁾。Fig. 2 で無機元素別に示した、緑茶 7 種類の茶葉から浸出液三煎までの移行割合の合計と、一煎、二煎および三煎のうちわけを、浸出液から $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルタで取り除かれる斜線部分も含めて比較すると、Sr と Ca および Ba の挙動が類似していることが見て取れる。さらに詳細に確認するため、Sr と無機元素それぞれの浸出液への移行割合の関係を Fig. 3 に示した。Table 3 および Fig. 2 の緑茶類各 1 商品のほか、ほうじ茶 2 商品を追加試験した結果も Fig. 3 に加えた。Sr と Ca では、ほうじ茶以外の緑茶類では、緑茶の種類、浸出条件、および浸出液の一煎から三煎などを分けずにプロットしても、同じ移行割合のライン付近に集まっていたのに対し、ほうじ茶 3 商品はプロットが分かれた。ほうじ茶も考慮すると、今回測定した無機元素の中では、緑茶類の茶葉から浸出液への移行割合は、Sr と Ba が最も類似した結果であった。ただし、 ^{90}Sr や天然の Sr のデータがない場合の、挙動が類似の元素の活用を目的とすると、ほうじ茶以外の多くの緑茶類で挙動が似ており、『食品成分表』にも収載されている Ca が、文献データも豊富であることから目安として適した主要元素と判断された。Fig. 3 の Sr と Ca の関係図に、浸出液をメンブレンフィルタでろ過した結果を加えた場合も同様に、同じ移行割合のライン付近に集まることから (Fig. 4)、Sr と Ca はメンブレンフィルタで除かれる割合も類似していた。Fig. 4 のほうじ茶を除く緑茶類のプロットに直線回帰を行うと、相関係数 r は 0.997 と高く、浸出液への Sr と Ca の移行割合の比は、回帰直線の傾きからおおよそ 1 : 1.18 と算出された。1 : 1 で対応しているとは言えないが、仮に 1 : 1 として Ca の移行割合をそのまま ^{90}Sr の目安にしても、Sr より Ca の浸出液への移行割合のほうが若干高いため、浸出液へ移行する ^{90}Sr を実際より低く見積もる可能性は少

Fig. 3 F_r relationship between strontium and main inorganic elements in green tea infusions

The horizontal axis is F_r for strontium, while the vertical axis is F_r for each inorganic element.

The dashed line shows the same F_r value.

First, second, and third infusions of tested green teas are plotted.

Fig. 4 F_r relationship between strontium and calcium in green tea infusions

The dashed line shows the same F_r value.

First, second, and third infusions of tested green teas are plotted.

ないと考えられる。一方、ほうじ茶では、浸出液へのCaの移行割合がSrに対して約1/5と低いことから、Caの移行割合をそのまま ^{90}Sr の目安として用いた場合、浸出液へ移行する ^{90}Sr を大幅に低く見積もってしまうことになる。ほうじ茶のSrとCaの移行割合の比が、ほかの緑茶類と異なる理由は不明であるが、ほうじ茶の特徴である茶葉を変

色するまで焙じる工程が関係していると考えられる。多くの緑茶類において、 ^{90}Sr の目安として利用する主要元素は、データの豊富さからCaがよいと判断されるが、ほうじ茶は例外であり、SrとCaの移行割合の比が異なることに留意する必要がある。

要 約

人工的に生成する放射性核種 ^{90}Sr も、天然に存在する安定同位体の Sr も、化学的性質はほぼ変わらないことから、天然に存在する Sr を定量して緑茶類から浸出液への ^{90}Sr の挙動を推定した。Sr の挙動を特徴づけるため、Sr と化学的性質が似ている Ca および同時に測定可能な無機元素も検討の対象とした。7 種類の緑茶を使用し、緑茶の種類ごとに一般的な浸出法を用いて三煎まで浸出液を調製し、茶葉と浸出液および茶殻を試料とした。茶葉から浸出液への移行割合 Fr は、おおむね $\text{K}, \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{P} > \text{Mn} > \text{Al} > \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Cu}, \text{Ca} > \text{Fe}$ であった。浸出液への Sr の移行割合は、一煎目で 0.01 未満から 0.07 と今回調べた無機元素の中では低く、 ^{90}Sr が存在した場合でも浸出液への移行割合は同様に低いと推定された。茶葉から浸出液への移行割合は、多くの緑茶類で Sr と Ca が類似しており、ほうじ茶が例外であることに留意すれば、Ca が ^{90}Sr の目安として利用できる主要元素と判断された。

本研究の一部は農研機構高度解析センターの施設および設置機器を用いて行った。なお、本研究の一部は日本食品科学工学会第 66 回大会で発表した。

文 献

- 公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター (2013). 「環境パラメータ・シリーズ 4 増補版 (2013 年) 食品の調理・加工による放射性核種の除去率—我が国の放射性セシウムの除去率データを中心に—」平成 25 年 12 月改訂版, 公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター, 東京.
- 文部科学省 科学技術・学術政策局 原子力安全課防災環境対策室 (2003). 「放射能測定法シリーズ 2 放射性ストロンチウム分析法」平成 15 年改訂 (4 訂), 財団法人日本分析センター, 千葉.
- Nabeshi, H., Tsutsumi, T., Matsuda, E., Hachisuka, A., and Akiyama, H. (2019). Development of a rapid determination method for strontium-90 in foods using a strontium extraction column for use emergency events. *Food Hygiene and Safety Science (Shokuhin Eiseigaku Zasshi)*, **60**, 7–15 (鍋師裕美, 堤 智昭, 松田りえ子, 蜂須賀暁子, 穂山 浩. ストロンチウム抽出カラムを用いた緊急時に適用可能な食品中のストロンチウム 90 (Sr-90) 迅速分析法の確立, 食品衛生学雑誌).
- Furukawa, M., Takagi, K., Matsunami, H., Komatsuzaki, Y., Kawakami, T., Shinano, T., and Takagai, Y. (2019). Rapid quantification of radioactive strontium-90 in fresh foods via online solid-phase extraction-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry and its comparative evaluation with conventional radiometry. *ACS OMEGA*, **4**, 11276–11284.
- Shindoh, K., Hachinohe, M., and Hamamatsu, S. (2017). Residual and elution amount of stable strontium and main inorganic elements during cooking of Japanese and Chinese noodles. *Bulletin of the NARO Food Research*, **(1)**, 95–103 (進藤久美子, 八戸真弓, 濱松潮香. うどん・そうめん類と中華めん類のゆで調理における安定ストロンチウムおよび主要無機元素の挙動, 農研機構研究報告食品研究部門).
- Takeda, H., Shiraki, Y., Kita, N., and Yamada, Y. (2013). Vertical distribution of fallout radioactive caesium in tea gardens soil in Kanagawa Prefecture. *Journal of the science of soil and manure, Japan*, **84**, 49–52 (武田 甲, 白木与志也, 船橋秀登, 北 宣裕, 山田良雄. 神奈川県茶園土壌における放射性セシウムの垂直分布, 日本土壌肥科学雑誌).
- 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会編 (2015). 「日本食品標準成分表」2015 年版 (七訂), 全国官報販売共同組合, 東京.
- 山本 (前田) 万里 (2002). 茶の種類と製造法, 「茶の機能—生体機能の新たな可能性」, 村松敬一郎 (代表) 編, 株式会社学会出版センター, 東京, pp. 17–23.
- 厚生労働省医薬食品局食品安全部長. 食品中の放射性物質の試験法について, 食安発 0315 第 4 号, 平成 24 年 3 月 15 日, 別添 食品中の放射性セシウム検査法.
- 文部科学省科学技術・学術政策局政策課資源室監修, 安井明美, 渡邊智子, 中里孝史, 洲上賢一編 (2016). 無機質, 「日本食品標準成分表 2015 年版 (七訂) 分析マニュアル・解説」, 建帛社, 東京, pp. 66–112.
- 農林水産省特産振興課監修 (2001). 茶をおいしく飲む, 「茶・ダイジェスト」改訂版, 社団法人日本茶業中央会, 東京, pp. 45–56.
- 古谷弘三 (1976). 茶の再製加工, 「新茶業全書」改訂版, 静岡県茶業会議所編, 静岡県茶業会議所, 静岡, pp. 355–388.
- JIS K 0116 : 2014, 発光分光分析通則.
- Takeo, T. (1983). Direct analysis of mineral in tea infusion by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Journal of Japanese Society of Food Science and Technology (Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi)*, **30**, 476–479 (竹尾忠一. プラズマ発光分析法による茶浸出液中の無機成分の直接定量, 日本食品工業学会誌).
- 千葉百子 (1995). 微量元素の摂取と健康. 化学と生物, **33**, 370–379.
- Matsuura, H., Hokura, A., and Haraguchi, H. (2000). Multi-element determination and speciation of major-to-ultratraces elements in green tea leaves by ICP-AES and ICP-MS. *BUNSEKI KAGAKU*, **49**, 397–404 (松浦博孝, 保倉明子, 原口紘丞. 誘導結合プラズマ発光分析法及び誘導結合プラズマ質量分析法による緑茶葉試料の多元素定量分析と化学形態別分析, 分析化学).
- Kohata, K., Hayashi, N., Ohtake, E., Kuwabara, S., Ujihara, T., Teshima, N., Kuwagata, S., and Odashima, T. (2005). Changes in metal contents during the manufacturing process of sencha and in different positions of the tea shoot. *Tea Research Journal (Chagyo Kenkyu Hokoku)*, **99**, 31–36 (木幡勝則, 林 宣之, 大竹英次, 桑原秀行, 氏原ともみ, 手島暢彦, 鎌形志乃, 小田嶋次勝. 煎茶製造工程別および葉位別無機元素含有量の変化, 茶業研究報告).
- Hirono, Y. and Nodaka, K. (2015). Radiocesium activity in tea leaves and stems classified through the refining process. *Tea Research Journal (Chagyo Kenkyu Hokoku)*, **120**, 25–28 (廣野祐平, 野中邦彦. 煎茶の仕上げ加工において分級された茶葉および茎に含まれる放射性セシウム濃度, 茶業研究報告).
- Tagami, K., Uchida, S., and Ishii, N. (2012). Extractability of radiocesium from processed green tea leaves with hot water: the first emergent tea leaves harvested after the TEPCO's Fukushima daiichi nuclear power plant accident. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **292**, 243–247.
- Shiraki, Y., Takeda, H., Okamoto, T., Funahashi, H., and Kita,

- N. (2013). Radiocaesium concentration of the first crop of processed tea and it's extracts, and the second crop of processed tea manufactured in Kanagawa Prefecture. *RADIOISOTOPES*, **62**, 83–89 (白木与志也, 武田 甲, 岡本 保, 船橋秀登, 北 宣裕. 神奈川県産の一番茶荒茶とその抽出液及び二番茶荒茶における放射性セシウム濃度の相互関係).
- 21) Cook, M. C., Stukel, M., J., Zhang, W., Mercier, J.-F., and Cooke, M. W. (2016). The determination of Fukushima-derived cesium-134 and cesium-137 in Japanese green tea samples and their distribution subsequent to simulated beverage preparation. *Journal of Environmental Radioactivity*, **153**, 23–30.
- 22) Zehring, M., Kammerer, F., and Wagmann, M. (2018).

Radionuclides in tea and their behavior in the brewing process. *Journal of Environmental Radioactivity*, **192**, 75–80.

引用 URL

- i) https://radioactivity.nsr.go.jp/ja/contents/6000/5048/24/5600_110930_rev130701.pdf (2020. 5. 12)
- ii) <https://www.zennoh.or.jp/bu/nousan/tea/dekiru03.htm> (2020. 5. 12)
- iii) <http://www.maff.go.jp/j/kanbo/joho/saigai/pdf/ocha02.pdf> (2020. 5. 12)

(令和 2 年 7 月 6 日受付, 令和 2 年 8 月 17 日受理)