

微量金属成分を用いた食品原料産地判別技術の確立

鈴木理博* 関根正裕*

The Method of Distinguishing the Source of Food using the Inorganic Elements

SUZUKI Masahiro*, SEKINE Masahiro*

抄録

誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) 及び、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を用いてソバに含まれる微量金属成分を定量し、その成分特性から産地を判別する手法を検討した。Mn、Zn、Rb、Sr、K、Mgの6元素を用いて主成分分析を行うと、中国産、オーストラリア産、その他 (国産、アメリカ産) で区別できた。特に国内消費量の7割を超える中国産は、他の産地と異なる特徴的な分布を示した。

キーワード：産地判別、微量金属、ICP-MS、ICP-AES、ソバ、主成分分析

1 はじめに

日本の食料自給率はカロリーベースで約40%と大変低く¹⁾、多くの食品及び原料を輸入に依存している。これら輸入品は、一般的に国産品に比べ非常に安価で産地偽装の対象となり易く、悪質なケースが後を絶たない。近年では、米国産牛肉や北朝鮮産あさりの偽装が大きな社会問題となった。食の安心・安全志向が強まる中、消費者の企業に対する意識は非常に高く厳しいものとなっており、様々な食品で産地判別技術が求められている。

既往の研究では、主にDNA解析と微量金属成分による2通りの判別手法に大別される。前者は米²⁾や水産物等³⁾で検討されているが、従来の産地以外の地域へ品種が持ち出され生育した場合、判別が難しくなる欠点がある。一方、後者は黒大豆⁴⁾、しいたけ⁵⁾、ねぎ⁶⁾、ワイン⁷⁾等の農作物や

その加工品を中心に報告されている。農作物に含まれる微量金属は、生育土壌の特徴を反映していると考えられ、品種等の影響を受けない利点が挙げられる。

現在、ソバは国内消費量の8割を輸入しており、その9割を中国、残りをアメリカやカナダなど北半球を中心とした地域から輸入している⁸⁾。最近では季節を問わず新ソバを求める消費者のニーズから、南半球のオーストラリアやニュージーランドなど輸入先が多様化し、偽装が懸念される食品の1つに挙げられる。そこで、ソバに含まれる微量金属成分を用いた産地判別手法を検討した。

2 実験方法

2.1 試料

試料は、事業者から契約栽培や直接買付により産地が明確な試料の提供を受けたほか、一部は産

* 北部研究所 生物工学部

地で直接入手した玄ソバを使用した(表 1)。

表 1 産地別ソバ試料

産地	試料数
日本	16
中国	4
オーストラリア	2
アメリカ	1

2.2 使用試薬、器具及び装置

2.2.1 試薬

- ・超微量分析用硝酸：和光純薬製
- ・原子吸光用標準溶液：和光純薬製、関東化学製
- ・超純水：ミリポア製 Milli-Q Labo

2.2.2 器具

- ・マイクロ波分解用容器：GL Sciences 製
- ・メノー乳鉢
- ・秤量皿

2.2.3 装置

- ・誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) :
日立製作所製 P-4000
- ・誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) :
Agilent 製 HP-4500
- ・電気乾燥器：ADVANTEC 製
- ・家庭用電子レンジ：SANYO 製

2.3 試料調製

玄ソバは殻を外し、メノー乳鉢で粉砕した。同一のソバについて、粉末試料約 0.1g を PFA 製容器に秤量し、硝酸 2ml を加えた物を 3 個及び、硝酸のみのブランクを 1 個作成した。密閉した容器をマイクロ波分解用容器に封入し、家庭用電子レンジの弱 (約 200W) で 5 分加熱後、冷蔵庫で 20 分放冷する作業を 2 回繰り返した。分解した試料はポリプロピレン製容器へ超純水で洗いこみ、内部標準元素 (Y,In) が 5ng/g となるように添加して 40g に希釈、秤量した。希釈溶液はメンブレンフィルター (0.45 μm) でろ過し、分析試料とした。

また、乾燥重量中の濃度を求めるため、秤量皿に約 0.5g の粉末試料を量り取り、電気乾燥器で 85℃ 4 時間乾燥して水分量を求めた。

2.4 測定

ICP-AES による定量は絶対検量線法、ICP-MS による定量は Y、In を内部標準元素とした内標準法により行った。各測定条件を表 2、3 に示す。

表 2 ICP-AES 測定条件

RF パワー	1.0 kW
プラズマガス(Ar)	16 L/min
キャリアガス(Ar)	0.8 L/min
積分時間	5.0 sec
測定元素	分析波長 (nm)
Mg	285.213
K	766.490

表 3 ICP-MS 測定条件

RF パワー	1200 kW		
プラズマガス(Ar)	15.0 L/min		
キャリアガス(Ar)	1.0 L/min		
ペリポンプ	0.11 rps		
測定ポイント	3 point/mass		
反復回数	3 times		
元素	質量数	積分時間 (sec/mass)	内部標準
Mn	55	3.0	Y
Ni	60	9.0	Y
Cu	63	3.0	Y
Zn	66	3.0	In
Rb	85	3.0	In
Sr	88	9.0	In
Mo	95	9.0	In
Ba	137	9.0	In

3 結果と考察

3.1 標準物質の分析及び添加回収試験

食品の標準物質は種類が大変少なく、また認証値の得られている元素も限られている。そこで、玄米標準物質 NIES10b 及び、中国産のソバを使用した添加回収試験を併せて実施した。添加回収試験は添加する標準液の容量の関係から、ICP-MS の測定元素に限って行った。乾燥重量あたりの無添加試料濃度に対し、約 2 倍の濃度となるように標準液を酸分解前の段階で添加した。表 4、5 に測定結果を示す。

NIES10b の測定値は、保証値と概ね一致した。また、添加回収試験は回収率が 103~105% と非常に良い結果を示した。通常、葉のようにケイ素を

多く含む試料の場合、酸分解には過塩素酸等を添加する必要がある。しかし、分解後の試料に未分解の残渣は見られず、測定結果からも、硝酸のみの前処理法及び、測定条件の妥当性が確認された。

3.2 ソバ試料の分析と主成分分析

ソバ 23 試料の各元素における濃度の平均値、相対標準偏差及び、濃度範囲を表 6 に示す。10 元素のうち、Mn、Zn、Rb、Sr、K、Mg の 6 元素を用いて相関行列による主成分分析を行ったところ、産地ごとにプロットが分かれる傾向が見られた(図 1)。各主成分の寄与率及び固有ベクトルを表 7、8 に示す。オーストラリア産は第 1 主成分、中国産は第 2 主成分に特徴が見られ、産地判別の可能性が示唆された。特に中国産は、その他の産地と明らかに異なる領域を示した。アメリカ産は国産に近いプロットを示し、試料も

1 検体のみであったため、今回のデータから判別は難しかった。

今後の課題として、収穫年度及び外国産試料を増やしたデータの蓄積が求められる。

4 まとめ

ICP-AES 及び ICP-MS を使用し、ソバに含まれる微量金属成分を用いた産地判別法を検討したところ、以下の知見が得られた。

1) 玄米標準物質の分析、及びソバの添加回収試験から、硝酸のみのマイクロ波分解による前処理法と分析条件の妥当性が確認された。

2) Mn、Zn、Rb、Sr、K、Mg の 6 元素による主成分分析から、産地判別の可能性が示唆された。

表 4 玄米標準物質 NIES10b 分析結果

元素	測定値	保証値
重量パーセント		
K	0.264±0.009	0.245±0.010
Mg	0.137±0.001	0.131±0.006
µg/g		
Mn	30.5±0.7	31.5±1.6
Ni	0.34±0.01	0.39±0.04
Cu	3.4±0.1	3.3±0.2
Zn	22.3±0.1	22.3±0.9
Rb	3.2±0.1	3.3±0.3
Mo	0.44±0.01	0.42±0.05

※測定値：平均値±標準偏差(n=3)

表 6 ソバ試料の元素別分析結果

元素	測定値	RSD(%)	濃度範囲
mg/g			
K	6.41±0.54	8.36	5.53-7.57
Mg	2.51±0.21	8.18	2.17-3.01
µg/g			
Mn	14.7±2.5	17.3	11.6-22.3
Ni	2.04±2.83	139	0.207-11.8
Cu	6.47±1.12	17.3	4.34-9.38
Zn	30.1±5.6	18.8	18.9-43.8
Rb	11.3±9.4	83.1	1.31-38.8
Sr	0.546±0.266	48.8	0.258-1.38
Mo	0.424±0.186	43.8	0.117-0.883
Ba	0.296±0.288	97.3	0.0648-1.18

※測定値：平均値±標準偏差(n=23)

表 5 ソバ試料の添加回収試験結果

元素	未添加濃度	添加濃度	添加後濃度	回収率(%)
µg/g				
Mn	12.3±0.2	12.1	25.3±0.3	103
Ni	1.44±0.01	1.34	2.86±0.01	103
Cu	5.33±0.25	5.24	11.1±0.3	105
Zn	22.4±0.3	21.7	46.5±0.6	105
Rb	16.0±0.1	15.5	32.6±0.1	103
Sr	0.386±0.031	0.342	0.766±0.060	105
Mo	0.641±0.018	0.587	1.28±0.02	104
Ba	0.128±0.007	0.161	0.303±0.010	105

※ 未添加濃度、添加後濃度：平均値±標準偏差(n=3)

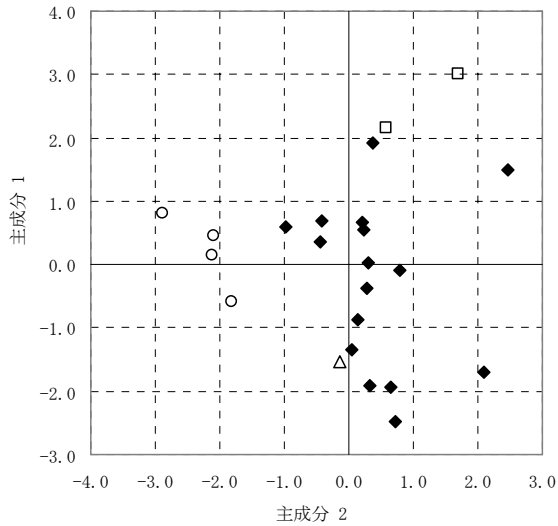


図1 Mn、Zn、Rb、Sr、K、Mg による主成分得点
◆日本、○中国、□オーストラリア、△アメリカ

表7 主成分分析の固有値及び寄与率

主成分	固有値	寄与率(%)	累積寄与率(%)
1	2.00	33.3	33.3
2	1.71	28.4	61.7

表8 各主成分の固有ベクトル

	主成分 1	主成分 2
Mn	0.319	0.269
Zn	0.154	0.560
Rb	0.559	0.020
Sr	0.418	0.394
K	-0.518	0.255
Mg	-0.345	0.627

参考文献

- 1) 農林水産省：我が国の食料自給率とその向上に向けて－食料自給率レポート－，(2006)107
- 2) 大坪研一，中村澄子，今村太郎：米の PCR 品種判別におけるコシヒカリ用判別プライマーセットの開発，農化，**76**，4(2002)388
- 3) 榎智之，小岩智宏，今田敬子，津村明宏，杉村豊裕，高嶋康晴，森田貴己，山下倫明：ミトコンドリアチトクロム *b* 遺伝子の DNA 分析によるスズキ、タイリクスズキおよびナイルパーチの種判別，日食工誌，**51**，9(2004)471
- 5) 小阪英樹，畠中知子，鈴木武志，杉本敏男，曳野亥三夫，鈴木忠直，戸田登志也：無機元素組成による黒大豆「丹波黒」の産地判別，日食工誌，**53**，6(2006)344
- 6) Kaoru Ariyama, Hiroshi Horita and Akemi Yasui: Chemometric Techniques on Inorganic Elements Composition for the Determination of the Geographic Origin of Welsh Onions, *Analytical Sciences*, **20**, (2004) 871
- 7) Kevin J.R. Rosman, Warrick Chisholm, Salah Jimi, Jean-Pierre Candelone, Claude F. Boutron, Pierre-Louis Teissedere and Freddy C. Adams : Lead Concentrations and Isotopic Signatures in Vintages of French Wine between 1950 to 1991 *Environmental Research*, **78**, (1998) 161
- 8) 農林水産省，<http://www.maff.go.jp/>，2007.2.1