

ネギの原産地判別法の再検討

一色 摩耶, 箱田 晃子, 寺田 昌市

Maya Isshiki, Akiko Hakoda, Shouichi Terada

要 約

平成 16 年に開発された既報のネギの原産地判別法の検証及び改良を行うため、平成 25 年にネギ 60 試料（国産 34 試料、中国産 26 試料）を入手して元素濃度を測定し、既報の判別法の検証を行ったところ、中国産の判別率は既報で示された判別率に比べて低くなった。このため、検証した試料を既報の判別モデル構築試料に加えて、異なる統計手法により解析を行った。その結果、高い判別率かつ簡便な判別モデルを構築することができた。

1. はじめに

生鮮食品は農林物資の規格化及び品質表示の適正化に関する法律（JAS 法、昭和 25 年 5 月 11 日法律 175 号）に基づき制定された生鮮食品品質表示基準（平成 12 年 3 月 31 日農林水産省告示第 514 号）により、原産地の表示が義務付けられている。国産品にあっては原則として都道府県名を、輸入品にあっては原産国名を記載することになっている。

日本に輸入されるネギのほとんどは中国産であることから、国産と中国産のネギを判別するための科学的技術が求められ、平成 16 年に有山らは元素分析による産地判別法を開発し¹⁾、検査マニュアルとして実用化した。この方法は、土壌や水質等の違いがそこで栽培された農産物の元素濃度に影響を与えることを利用した産地判別法であり、日本と中国の土壌や水質等の違いが、ネギの元素濃度に影響を与えたために産地判別が可能であったと考えられる。有山らの方法は、平成 13 年～平成 15 年に入手したネギを用いて検討されており、国産 100 %、中国産 87 %の確率で判別可能であったと報告されている。しかし、土壌や水質等の元素濃度の経年変化がネギの元素濃度に影響を与えるため、判別率が変化する可能性がある。このため、新たにネギの元素濃度を測定して既報の判別法の検証を行い、判別率の変化を確認する必要があると考えられた。また、判別率が変化した場合は、必要に応じて新たな試料を判別モデル構築試料として加え、判別モデルを再構築することが望ましいと考えられた。さらに、既報の判別法は 20 元素と多くの元素を分析し、線形判別分析（LDA）及び Soft Independent Modelling of Class Analogy（SIMCA）の 2 つの統計手法を用いて判別を行うことから、検査の迅速化のために、より元素数が少なく 1 つの統計手法で判別できる方法を開発することが望ましいと考えられた。

そこで本研究では、平成 25 年にネギを入手して元素濃度を測定し、既報の判別法の検証を行った。さらに既報の判別モデル構築試料に検証した試料を加えて、異なる統計手法により解析を行い、高い判別率かつ簡便な判別モデルを得ることができたので報告する。

2. 実験方法

2. 1 試料

平成 25 年 5 月から 12 月にかけてネギ 60 試料（国産 34 試料、中国産 26 試料）を入手した。国産は農産物直売所等を通じて入手し、中国産は卸売業者及び小売店等を通じて入手した。国産の道県ごとの試料数を表 1 に示す。

表 1 道県ごとの試料数

道県	件数	道県	件数
北海道	4	千葉県	5
青森県	2	神奈川県	1
秋田県	1	新潟県	2
山形県	2	長野県	1
福島県	1	静岡県	1
茨城県	3	愛知県	1
栃木県	1	鳥取県	1
群馬県	2	大分県	2
埼玉県	4		

2. 2 試薬

試料の分解には、61 %高純度電子工業用硝酸（関東化学）及び 60 %原子吸光分析用過塩素酸（関東化学）を使用した。検量線用標準溶液は単元素標準溶液（メルク）を適宜希釈して調製した。また、In の単元素標準溶液（メルク）を内標準溶液として希釈調製し、検量線用標準溶液及び試料溶液に添加した。水は超純水製造装置（Super-Q システム：メルクミリポア）により製造した超純水（比抵抗値 $>18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ）を用いた。

2. 3 装置

試料の粉碎には、セラミック刃のミキサー（B-400：日本ビュッヒ）を用いた。元素濃度の測定には誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-OES）（VistaPro：Varian（現 Agilent Technologies））及び誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）（Element2：Thermo Fisher Scientific）を使用した。

2. 4 元素分析

試料は、既報¹⁾に従って 1 試料につき 1 本を調製した。調製した粉碎試料 5 g を 61 %硝酸 10 mL 及び 60 %過塩素酸 2.5 mL で酸分解し、蒸発乾固させた。乾固後、1 %硝酸を加えて溶解し、内標準用の In を定容後 5 $\mu\text{g/L}$ になるように加えて 25 mL に定容し、機器測定用試料溶液とした。試料は全て 3 点併行で分析した。機器測定は、ICP-OES により Na、Mg、P、K、Ca、Mn、Fe、Zn、Sr 及び Ba を測定し、ICP-MS により Co、Ni、Cu、Rb、Mo、Cd、Cs、La、Ce 及び Tl を測定した。

2. 5 統計解析

2. 5. 1 既報の判別法の検証

元素濃度の Mg に対する濃度比を求めて判別に使用した。LDA は R 2.15.2

(<http://www.r-project.org/>) の MASS パッケージを使用し、SIMCA はピロエット Ver.3.11 (ジーエルサイエンス) を使用した。

2. 5. 2 判別モデルの再構築

元素濃度の Mg に対する濃度比の常用対数を説明変数として、サポートベクターマシン (SVM) により構築した。SVM は R 2.15.2 の e1071 パッケージを使用した。

解析は中村ら²⁾の方法に従った。構築した判別モデルの未知試料に対する判別率は、判別モデル構築用試料を用いた Leave-one-out cross validation (LOOCV) により確認した。得られた判別得点からカーネル密度推定により判別得点の分布を推定した。できるだけ少ない元素数で高い判別率が得られるモデルを最適な判別モデルとして選択した。

3. 結果及び考察

3. 1 既報の判別法の検証

平成 25 年に入手したネギ 60 試料 (以下「平成 25 年ネギ試料」) を分析し、既報の判別法で判別したところ、国産 100 %、中国産 65 %の判別率となった (表 2)。既報の判別率は国産 100 %、中国産 87 %であると報告されている¹⁾。国産の判別率は変化が見られなかったが、中国産の判別率は 22 %低下した。中国産について、既報の判別モデル構築試料と平成 25 年ネギ試料の元素濃度の Mg に対する濃度比を t 検定により比較したところ、K で有意差が認められた (有意水準 1 %)。このような元素濃度の変化が判別率に影響を与えたと考えられた。

表 2 平成25年ネギ試料の判別率と既報の判別率の比較

	産地	判別率 (%)	件数 ^a
平成25年ネギ試料	日本	100	34/34
	中国	65	17/26
既報	日本	100	94/94 ^b
	中国	87	109/126 ^b

^a正しく判別した件数/判別した試料の件数を示す。

^b参考文献¹⁾の報告値

3. 2 判別モデルの再構築

元素濃度の変化を判別モデルに反映するために、既報の判別モデル構築試料 101 試料 (国産 65 試料、中国産 36 試料) と平成 25 年ネギ試料 60 試料を合わせた計 161 試料 (国産 99 試料、中国産 62 試料) を解析し、判別モデルを再構築した。その結果、最適な判別モデルとして、Na、P、K、Ca、Co、Sr、Ba 及び Tl の Mg 濃度比の常用対数を説明変数とする判別モデルが得られた (式 1)。

$$\begin{aligned}
 Y = & -4.235 \times \log_{10}([\text{Na}]/[\text{Mg}]) - 8.322 \times \log_{10}([\text{P}]/[\text{Mg}]) + 9.385 \times \log_{10}([\text{K}]/[\text{Mg}]) \\
 & + 3.237 \times \log_{10}([\text{Ca}]/[\text{Mg}]) - 1.445 \times \log_{10}([\text{Co}]/[\text{Mg}]) - 4.489 \times \log_{10}([\text{Sr}]/[\text{Mg}]) \\
 & + 0.264 \times \log_{10}([\text{Ba}]/[\text{Mg}]) + 1.159 \times \log_{10}([\text{Tl}]/[\text{Mg}]) - 21.988 \quad \dots \text{(式 1)}
 \end{aligned}$$

ここで、[Na]、[P]、[K]、[Ca]、[Co]、[Sr]、[Ba]、[Tl]及び[Mg]はそれぞれの元素の試料中濃度 (mg/kg) を示す。判別得点 Y が正の場合は国産、負の場合は中国産と判別し

た。この判別モデルにおいて、国産 98 %、中国産 90 % が正しく判別された (表 3)。LOOCV により得られた判別得点のヒストグラムを図 1 に示す。

表 3 再構築した判別モデルの判別率

産地	判別率 (%)	件数 ^a
日本	98	97/99
中国	90	56/62

^a正しく判別した件数 / 判別した試料の件数を示す。

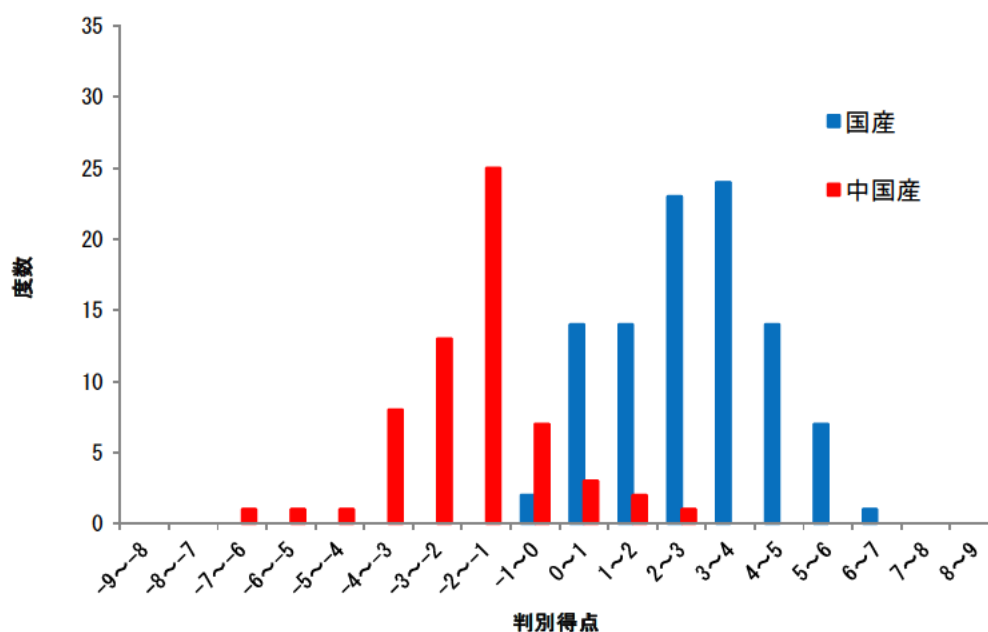


図 1 再構築した判別モデルのLOOCV判別得点のヒストグラム

平成 25 年ネギ試料を含めて高い判別率が得られたことから、再構築した判別モデルはネギの原産地判別に有効なモデルであると考えられた。この判別モデルは 9 元素を使用して 1 つの統計手法で判別することから、20 元素を使用して 2 つの統計手法で判別する既報の判別モデルに比べて簡便であり、分析時間が短縮できると考えられる。

4. まとめ

本研究により、平成 25 年ネギ試料を既報の判別法で検証した結果、判別モデル構築時 (平成 13 年～平成 15 年) のネギ試料と平成 25 年ネギ試料では、ネギの元素濃度に変化があったために、既報の判別率に比べて平成 25 年ネギ試料の判別率が低下したことがわかった。この変化に対応するため、平成 25 年ネギ試料をモデル構築用試料として既報のモデル構築用試料に加え、異なる統計手法により解析を行ったところ、判別率の高い判別モデルを構築することができた。また、この判別モデルは既報に比べて簡便な判別モデルとなった。これらのことから、判別モデルは一定期間ごとに由来の

確かな試料を入手して検証し、必要に応じて新たな試料を加えて再構築を行うことが望ましいと考えられた。また、再解析の際は、統計手法を工夫することにより、より簡便な判別モデルを構築できる可能性があることがわかった。

5. 文 献

- 1) Ariyama, K., Horita, H. and Yasui, A., Application of Inorganic Element Ratios to Chemometrics for Determination of the Geographic Origin of Welsh Onions. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 5803-5809(2004).
- 2) 中村哲, ゴボウの原産地判別の試料調製法の再検討, 農林水産消費安全技術センター調査研究報告, **37**, 1-10(2013)