

ゴボウの原産地判別法の検討

石井 修人, 箱田 晃子, 寺田 昌市
Shuto Ishii, Akiko Hakoda, Shouichi Terada

要 約

FAMIC において、平成 22 年に元素分析によるゴボウの原産地判別法が開発された。しかし、平成 24 年に、この判別法は、前処理法としてゴボウの表面を洗浄する手法を用いて試料としていることから、ゴボウ表面に付着している土の影響により元素濃度に影響を与え、判別能力が低くなる可能性があることが示された。そこで、新たにゴボウ 120 試料（国産 75 試料、外国産 45 試料（中国産 40 試料、台湾産 5 試料））を入手し、皮の除去を行った状態での元素濃度を測定し、統計手法により解析を行った。その結果、国産 94 %、外国産 96 %を正しく判別する判別モデルを構築できた。

1. はじめに

ゴボウは、平成 25 年 6 月に制定された食品表示法及びこれに基づく食品表示基準（平成 27 年内閣府令第 10 号（平成 27 年 4 月 1 日施行））において、名称及び原産地の表示が義務付けられている。

ゴボウは国産収穫量に対する輸入量の割合が多く、平成 20 年時点のゴボウの輸入量は国産収穫量の約 27 %に相当し、輸入品の約 90 %が中国産であった¹⁾。その上、ゴボウは国産と中国産の見分けが付きづらく、流通時期の棲み分けが明確でない等の理由から、産地が偽装されることが懸念されたため、国産と中国産のゴボウを判別するための科学的技術が求められていた。

このため、平成 22 年に元素分析による産地判別法を開発し³⁾、FAMIC の検査マニュアルとして実用化した。この元素分析による産地判別法は、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る。

しかし、平成 24 年に前処理法について再検討を行った結果、既報³⁾の産地判別法は皮を除去せず、表面を洗浄したゴボウを試料としていることから、表面の洗浄の程度の違いによって、ゴボウ表面に付着している土の影響により元素濃度が変動し、判別能力が低くなる可能性があることが示された⁴⁾。

なお、平成 25 年におけるゴボウの輸入量は国産収穫量の約 27 %と、依然として輸入量の多い状況が続いており、主な輸入先は中国（総輸入量の 96 %）、台湾（同 4 %）となっており¹⁾、依然としてゴボウの産地判別法が求められている。

そこで本研究では、平成 22 年から 25 年に入手したゴボウを用いて、皮の除去を行った状態での元素濃度を測定し、統計手法により解析を行った。その結果、ゴボウ表面に付着

している土の影響を減少させた新たな判別法を開発したため報告する。

2. 実験方法

2. 1 試料

平成 22 年から 25 年にかけてゴボウ 120 試料（国産 75 試料、外国産 45 試料（中国産 40 試料、台湾産 5 試料））を入手した。国産は農協や農産物直売所等を通じて入手した。外国産は卸売業者等を通じて入手した。国産の道県ごとの試料点数を表 1 に示す。

表 1 道県ごとの試料点数

道県	点数	道県	点数
北海道	10	愛知県	2
青森県	19	岡山県	4
茨城県	9	山口県	2
栃木県	3	熊本県	2
群馬県	5	宮崎県	11
埼玉県	1	鹿児島県	2
千葉県	5		

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 70 %過塩素酸（TAMAPURE-AA-100、多摩化学工業）を使用した。検量線用混合標準溶液は単元素標準溶液（メルク、シグマアルドリッチ、AccuStandard）を適宜希釈して調製した。また、In の単元素標準溶液を内標準溶液として希釈調製し、検量線用混合標準溶液及び試料溶液に添加した。水は超純水製造装置（Milli-Q Integral3：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）（icap6300：Thermo Fisher Scientific）及び誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）（Agilent 7500cx：Agilent Technologies）を使用した。

2. 4 元素分析

2. 4. 1 試料調製

ゴボウ試料 1 本の表面の土を水道水で洗い流し、両端から 3 cm の部分を除去した。その後、セラミック製ピーラーでゴボウ表面の土に接していた部分を全て取り除くように皮を除去した。節の部分もできる限り取り除き、ピーラーで除去できない部分はセラミック製包丁を用いてゴボウ表面の土に接していた部分を除去した。残りの部分を超純水で洗浄後にセラミック刃のミキサーで粉碎した。

2. 4. 2 酸分解

既報³⁾を参考に、粉碎試料約 2 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。既報で使用していたフッ化水素酸は、毒性が強く、使用の有無で今回必要とする元素濃度に有意差が認められないことを確認したために使用しなかった。蒸発乾固後、1 %硝酸を加えて溶解し、内標準用の In を定容後 10 µg/L になるように加えて 50 mL に定容し、機器測定用試料溶液とした。試料は全て 2 点併行で分析した。

2. 4. 3 機器測定

機器測定は、ICP-OES で検量線法により Na、Mg、P、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Sr 及び Ba を測定し、ICP-MS で内標準法により Al、Sc、Co、Ni、Zn、Rb、Cd、La、Ce、Nd、Sm、Gd 及び Tl を測定した。

2. 4. 4 水分測定

粉碎試料 5 g を恒温乾燥器を用いて 70 °C で 24 時間乾燥し、前後の重量差により水分含有量を求めた。容器は既報の秤量缶ではなく、アルミ箔容器を用いた。

2. 5 判別モデルの構築

得られたデータのうち、平成 19 年から平成 23 年の 5 年間の各都道府県の収穫量の割合により試料を選択し、国産 53 点（青森県 19 点、茨城県 8 点、北海道 7 点、千葉県 5 点、宮崎県 4 点、群馬県 3 点、栃木県 3 点、鹿児島県 2 点、熊本県 1 点、埼玉県 1 点）、外国産 45 点（中国産 40 点、台湾産 5 点）を判別モデルの構築に用いた。また、残りの国産 22 点は国産ブラインド試料として、構築した判別モデルの判別性能の確認に用いた。判別モデルは、各試料 2 点併行で測定した結果からランダムに 1 点選択した乾燥試料中元素濃度、乾燥試料中元素濃度の常用対数、Mg に対する濃度比、Mg に対する濃度比の常用対数を説明変数として、線形判別及びサポートベクターマシン（SVM）により構築した。線形判別は R 3.0.2 の MASS パッケージを使用し、SVM は e1071 パッケージを使用した。

解析は中村ら⁴⁾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。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 試料の元素組成

測定した 23 元素のうち、併行精度の良くなかった Al、多くの試料の濃度が検出限界値付近であった Sc、Cd、Sm、Gd 及び Tl を除いた 17 元素を以降の統計解析に用いた。元素濃度は測定した粉碎試料の元素濃度に試料の水分を用いて算出した乾燥試料中元素濃度を用いた。各産地の乾燥試料中元素濃度を表 2 に示す。

表 2 各産地の乾燥試料中元素濃度 (mg/kg)

	国産ゴボウ (n=75)		外国産ゴボウ (n=45)	
	平均値±標準偏差		平均値±標準偏差	
Na	4.8×10 ²	± 4.8×10 ²	1.4×10 ³	± 6.1×10 ²
Mg	2.7×10 ³	± 1.2×10 ³	3.3×10 ³	± 8.1×10 ²
P	3.8×10 ³	± 1.5×10 ³	3.0×10 ³	± 1.1×10 ³
K	1.9×10 ⁴	± 8.0×10 ³	8.6×10 ³	± 3.3×10 ³
Ca	2.6×10 ³	± 1.0×10 ³	2.2×10 ³	± 4.2×10 ³
Mn	8.3	± 8.0	7.1	± 3.3
Fe	28	± 12	30	± 8
Cu	9.2	± 7.5	10.9	± 3.9
Sr	16.6	± 8.7	13.6	± 4.8
Ba	6.9	± 4.8	5.0	± 3.6
Co	8.2×10 ⁻²	± 6.9×10 ⁻²	1.5×10 ⁻¹	± 5.5×10 ⁻²
Ni	0.8	± 1.7	2.2	± 1.6
Zn	22	± 11	13	± 5
Rb	14.9	± 9.1	12.7	± 6.5
La	1.1×10 ⁻¹	± 1.3×10 ⁻¹	2.1×10 ⁻²	± 2.5×10 ⁻²
Ce	2.7×10 ⁻²	± 3.4×10 ⁻²	1.6×10 ⁻²	± 1.7×10 ⁻²
Nd	4.5×10 ⁻²	± 6.0×10 ⁻²	7.6×10 ⁻³	± 9.2×10 ⁻³

今回の国産と既報³⁾の国産の乾燥試料中元素濃度を比較したところ、Mn、Fe、La、Ce 及び Nd の 5 元素は濃度が半分以下になっており、これらの元素は今回除去した皮や表面に付着した土に多く含まれていることが考えられる。

3. 2 判別モデルの構築

国産 53 点、外国産 45 点の計 98 点を解析して判別モデルを構築した。その結果、最適な判別モデルとして、P、K、Fe、Ni、及び Nd の Mg に対する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)。

$$\begin{aligned}
 Y = & 2.469 \times \log_{10}([P] / ([Mg] / 1000)) + 5.536 \times \log_{10}([K] / ([Mg] / 1000)) \\
 & - 1.965 \times \log_{10}([Fe] / ([Mg] / 1000)) - 1.682 \times \log_{10}([Ni] / ([Mg] / 1000)) \\
 & + 2.220 \times \log_{10}([Nd] / ([Mg] / 1000)) - 21.302 \quad \dots \text{(式 1)}
 \end{aligned}$$

ここで、[P]、[K]、[Fe]、[Ni]、[Nd] 及び [Mg] はそれぞれの元素の乾燥試料中濃度 (mg/kg) を示す。判別得点 Y が正の場合は国産、負の場合は外国産と判別した。この判別モデルでは、モデル構築に用いた試料のうち、国産試料の 94 %、外国産試料の 96 % を正しく判別した (表 3)。また、国産ブラインド試料についても 91 % を正しく判別した。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。

今回、Mg に対する濃度比を説明変数とする判別モデルが得られたため、乾燥試料中濃度だけでなく、粉碎試料中濃度での計算も可能な判別モデルとなった。このため、試料の判別に水分測定が不要となり、既報より簡便かつ検査時間の短縮に有効な判別モデルとなった。

なお、既報³⁾の判別モデルは、Na、K、Ca、Ce 及び Tl の濃度を説明変数とする関数であり、国産 95 %、中国産 95 %を正しく判別する判別モデルであったが、土の影響を考慮すると、国産 89 %、中国産 87 %まで判別能力が低下する可能性が示されている⁴⁾。このため、皮を除去したゴボウを用いた今回の判別法は、既報より優れた判別性能を有する判別法となった。

表3 構築した判別モデルの判別率

産地	判別率 (%)	点数 ^a
国産	94	50/53
外国産	96	43/45
国産ブラインド試料	91	20/22

^a正しく判別した試料の点数/判別した試料の点数を示す

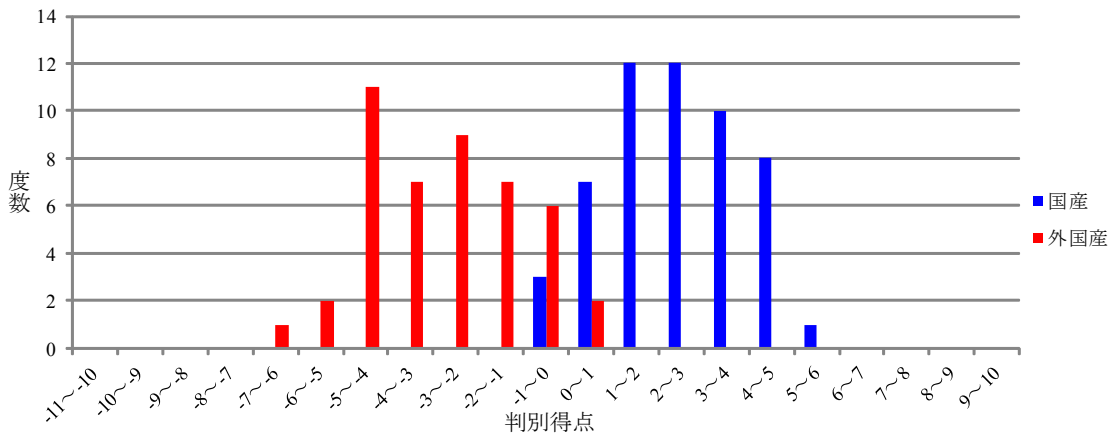


図1 構築した判別モデルの LOOCV 判別得点のヒストグラム

4. まとめ

本研究により、ゴボウ表面に付着している土の影響を減少させたゴボウの原産地判別モデルを構築できた。この判別モデルは、Mg に対する濃度比の常用対数を説明変数とする関数であるため、試料の水分測定が不要で、既報より簡便かつ検査時間の短縮が可能となった。判別モデルの判別率は国産 94 %、外国産 96 %となった。

なお、今後、栽培地、輸入先の変化などにより判別モデルの判別能力が変化していくことがあるため、定期的に由来の確かな試料を用いて、判別モデルの検証を行うことが望まれる。

5. 文 献

- 1) 農林水産省 作物統計
- 2) 財務省 貿易統計
- 3) 船木紀夫, 服部賢志, 木村康晴, 佐藤耕一, 塚田政範, 津村明宏, 佐藤雅敏, 豊田正俊, 小塚健志, 門倉雅史, 法邑雄司: 無機元素組成によるゴボウの原産国判別, 日本食品科学工学会誌, **57(2)**, 70-77(2010)
- 4) 中村哲, 法邑雄司, 豊田正俊: 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)