

元素及び重元素安定同位体比分析による ニンジンの産地判別法の開発

後藤 祐之介¹, 川井 清明¹, 申 基澈², 陀安 一郎²

GOTOU Yunosuke, KAWAI Kiyooki, SHIN Ki-Cheol, TAYASU Ichiro

要 約

生鮮ニンジンについて、元素分析及び重元素安定同位体比分析による原産地判別法の検討を行った。国産の生鮮ニンジン 44 試料及び外国産の生鮮ニンジン 37 試料（中国産 34 試料、ベトナム産 3 試料）を収集し、20 元素濃度並びにストロンチウム（Sr）及び鉛（Pb）の安定同位体比を測定した。国産と外国産の判別モデルを元素濃度又は重元素安定同位体比を用いて構築した。判別モデル構築に用いた試料の判別率の中率は、元素濃度による判別モデルでは国産 97.7 %、外国産 94.6 %であり、重元素安定同位体比による判別モデルでは国産 95.5 %、外国産 97.3 %であった。重元素安定同位体比を用いた判別モデルについては、生鮮ニンジンに加え冷凍ニンジンにも適用できる可能性が認められた。

1. はじめに

一般用生鮮食品としての生鮮ニンジンの表示にあつては、食品表示法（平成 25 年法律第 70 号）に基づく食品表示基準（平成 27 年内閣府令第 10 号）において名称及び原産地の表示が義務付けられ、原産地については原則、国産品にあつては都道府県名を輸入品にあつては原産国名を表示しなければならない。国産ニンジンの国内出荷量は年間約 50.6 万トン¹⁾であるのに対し、生鮮ニンジンの輸入量は年間約 8.1 万トン²⁾である。主な輸入相手国は、中国（約 91 %）、次いでベトナム（約 3 %）である。一方、価格³⁾については、国産品がキロ当たり 200 円前後であるのに対して、輸入品はキロ当たり 80 円～100 円と安価であることなどから産地偽装が懸念され、原産地表示の真正性を確認するための科学的検証法が求められている。FAMIC では、生鮮野菜等の原産地判別法を白ネギ、ショウガなど通年輸入されている品目を対象として、元素分析や Sr 安定同位体比分析を用いて検討してきた^{4)~14)}。これらの方法は、栽培地域の環境（土壌や水質等）の違いを農産物中の元素濃度や Sr 安定同位体比（⁸⁷Sr/⁸⁶Sr）が反映することを利用して生育地域を判別する方法である。Sr 安定同位体比は、国産と中国産の判別指標として有効であるが、一部の地域は誤判別となる傾向にある¹⁰⁾。そこで、産地判別の新たな判別指標として利用されている Pb 安定同位体比（²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb）¹⁵⁾¹⁶⁾を測定し、Sr 及び Pb 安定同位体比を組み合わせた判別法を検討した。また、調理用に下処理（カット、洗浄等）をした冷凍野菜が市販されているが、軽度な処理であれば安定同位体比の判別モデルで判別できる可能性が考えられる。冷凍野菜は、品質低下を防ぐ目的でブランチング（加熱処理）により原料野菜の酵素を不活性化させている。この処理による安定同位体比の変動を確認するため、冷凍ニンジンの模擬試料を作製し判別モデルの適用について検討したので報告する。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

² 大学共同利用機関法人人間文化研究機構 総合地球環境学研究所

2. 実験方法

2.1 試料

収集した試料の内訳を表1に示した。国産試料については、都道府県別のエンジンの生産量¹⁾ (平成 28~30 年の平均) の割合に応じて 44 点を収集し、外国産試料については国ごとの生鮮エンジンの輸入量²⁾ (平成 26~28 年の平均) の割合に応じて 37 点 (中国産 34 点、ベトナム産 3 点) を収集した。

収集した試料は、すべて判別モデル構築のモデル試料とした。

冷凍エンジンの模擬試料については、煮込み調理用を想定し、国産エンジンから 6 点 (5 mm 幅、10 mm 幅、各 3 点)、中国産エンジンから 6 点 (5 mm 幅、10 mm 幅、各 3 点) を加熱処理後に冷凍して作製した。

表 1 収集試料の内訳

原産地	試料数	生産割合 (%)
北海道	11	30.9
千葉	7	19.5
徳島	5	9.3
青森	4	6.9
長崎	4	5.7
茨城	2	5.0
国産 埼玉	2	3.3
鹿児島	2	3.1
愛知	2	3.0
宮崎	2	2.6
新潟	2	1.0
熊本	1	3.1
計	44	93.4
中国	34	91
外国産 ベトナム	3	3
計	37	94

2.2 試薬

本研究には、超純水製造装置 (Milli-Q Element A10、メルクミリポア) で製造した超純水 (比抵抗値 18 MΩ・cm 以上) を使用した。試料の酸分解には、61 %硝酸 (高純度電子工業用、関東化学) 又は 68 %硝酸 (TAMAPURE-AA-100、多摩化学工業)、70 %過塩素酸 (TAMAPURE-AA-100、多摩化学工業) 及び 48 %フッ化水素酸 (Ultrapure-100、関東化学) を用いた。元素濃度測定用の検量線用混合標準溶液は、単元素標準溶液 (ICP 分析用) を適宜希釈して調製した。Sr 及び Pb の精製には、Sr resin (50-100 μm、Eichrom Technologies)、AG1-X8 resin 200-400 mesh (Bio-Rad Laboratories)、47 %臭化水素酸 (TAMAPURE-AA-100、多摩化学工業) 及び 20 %塩酸 (TAMAPURE-AA-100、多摩化学工業) を用いた。測定した試料の Sr 安定同位体比を補正するための標準物質として認証標準物質 SRM987 (National Institute of Standards and Technology) を、Pb 安定同位体比を補正するための標準物質として認証標準物質 NMIJ CRM3681-a (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 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、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) (820MS、Varian (現 Agilent Technologies)) 及び誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) (725-ES、Varian (現 Agilent Technologies)) を用いた。重元素安定同位体比の測定は、大学共同利用機関法人人間文化研究機構総合地球環境学研究所が所有する二重収束型マルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析計 (MC-ICP-MS) (Neptune Plus、Thermo Fisher Scientific) 及び脱溶媒試料導入装置 (aridus II) を用いた。

2.4 試料調製

ニンジン全体を超純水で洗浄し、セラミック製包丁で上部及び下部をそれぞれ約 5 mm 程度除去した後、セラミック製ピーラーで皮を薄く除去した。縦方向に 4 分割し、全量又は 4 分割した対角の 2 本分を 4 cm 程度の長さに切断してミキサーを用いて粉碎し、以後の試料（以下「粉碎試料」という。）とした。

2.5 酸分解

元素濃度測定用及び Sr 安定同位体比分析用に、粉碎試料約 5.0 g を樹脂製ヒータブルビーカーに採取し、61 %硝酸 10 mL を加えて樹脂製時計皿でふたをして 120 °C のホットプレート上で加熱した。褐色のガスが発生する激しい反応が収まった後に放冷し、70 %過塩素酸 2.5 mL を加え、徐々に温度を上げながら 180~230 °C の範囲で加熱し、分解液が透明かつ無色または薄い黄色になるまで分解した（以下「過塩素酸分解操作」という。）。時計皿を外し約 230 °C で蒸発乾固させた後、1 %硝酸 5 mL 程度でビーカー内の残留物を溶解して 50 mL 容樹脂製全量フラスコに移す操作を 3 回繰り返した。内標準として In を 250 ng 加えた後、1 %硝酸で 50 mL に定容し、元素濃度測定用及び Sr 安定同位体比分析用の分解溶液とした。

Pb 安定同位体比測定用は、乾燥試料（粉碎試料を 70 °C で 24 時間乾燥）約 1.5 g を樹脂製ヒータブルビーカーに採取し、68 %硝酸 10 mL を加えて樹脂製時計皿でふたをして 120 °C のホットプレート上で加熱した。その後、過塩素酸分解操作を行い、放冷後、Pb 安定同位体比測定用の分解溶液とした。

2.6 精製

2.6.1 Sr の精製

Sr 安定同位体比分析用の分解溶液は、測定を阻害する Rb を除去する目的で Sr resin を用いた精製を行った。Sr resin をカラム管に充填し、8 mol/L 硝酸でコンディショニングを行った。次に Sr が 200~400 ng 含まれる量の元素濃度測定用試料溶液を 150 °C で蒸発乾固した。放冷後、61 %硝酸 0.5 mL 及び 48 %フッ化水素酸 0.1 mL を加え、100 °C で 30 分加温した後、蒸発乾固した。残留物を 8 mol/L 硝酸 6 mL に溶解し、Sr resin に負荷した。8 mol/L 硝酸 3 mL を添加して Sr resin を洗浄した後、0.05 mol/L 硝酸 2 mL で Sr を溶出させた。この溶出液を 65 °C 程度で蒸発させて残留物を 3 %硝酸 2 mL に溶解し、これを Sr 安定同位体比測定用試料溶液とした。

2.6.2 Pb の精製

Pb 安定同位体比測定用の分解溶液は、Pb イオンを分離・精製するために陰イオン交換樹脂 AG1-X8 による精製を行った¹⁷⁾。イオン交換樹脂をカラム管に充填し、2 mol/L 臭化水素酸でコンディショニングを行った。次に Pb 安定同位体比測定用の分解溶液に 48 %フッ化水素酸 1 mL を加え 100 °C で 30 分加温した後、150 °C で蒸発乾固した。残留物を 2 mol/L 臭化水素酸 3 mL に溶解し、陰イオン交換樹脂に負荷した。2 mol/L 臭化水素酸 2 mL を添加して陰イオン交換樹脂を洗浄する操作を 3 回繰り返した後、6 mol/L 塩酸 3 mL で Pb を溶出させた。この溶出液を 120 °C 程度で蒸発させて残留物を 3 %硝酸 2 mL に溶解し、これを Pb 安定同位体比測定用試料溶液とした。

2.7 元素濃度及び重元素安定同位体比の測定

試料溶液中の元素濃度は、ICP-OES 及び ICP-MS (In による内標準法) を用いて表 2 の測定条件で測定した。重元素安定同位体比は、MC-ICP-MS を用いて表 3 の測定条件で測定した。測定により得られた Sr 安定同位体比の補正は井伊ら¹²⁾に準じ、Pb 安定同位体比の補正はタリウム外部補正法¹⁸⁾により行い、結果の解析等にはこの補正後の値を用いた。

表 2 ICP-MS 及び ICP-OES の測定条件

プラズマ条件	ICP-MS	ICP-OES
RFパワー	1.3 kW	1.20 kW
プラズマガスフロー	15.5 L/min	15.0 L/min
補助ガスフロー	1.55 L/min	1.50 L/min
ネブライザーガスフロー	0.95 L/min	
ネブライザーガス圧力		200 kPa
ポンプ速度	5 rpm	15 rpm

表 3 MC-ICP-MS の測定条件

	Sr安定同位体比	Pb安定同位体比
RFパワー	1.2 kw	1.2 kw
プラズマガスフロー	15 L/min	15 L/min
補助ガスフロー	0.7 L/min	0.7 L/min
サンプルガスフロー	0.80-1.00 L/min	0.80-1.00 L/min
脱溶媒装置	-	Aridus II
スweepガスフロー	-	3.8-4.1 L/min
検出器配置 m/z (cup)	83(L3), 84(L2), 85(L1) 86(C), 87(H1), 88(H2)	202(L4), 203(L3), 204(L2), 205(L1) 206(C), 207(H1), 208(H2)
測定ブロック数	1	1
測定サイクル数	50	60

2.8 水分測定

水分測定は石井ら⁸⁾の方法に従った。粉碎試料約 5.0 g をアルミ箔容器に採取して、恒温乾燥器を用いて 70 °C で 24 時間乾燥し、重量の差から粉碎試料中の水分含有率を求めた。

2.9 判別モデルの構築

2.9.1 元素濃度による判別

判別モデルの構築は、中村ら⁴⁾¹⁹⁾の方法に準じた。モデル試料の元素濃度及び水分含有量から、乾燥試料中元素濃度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) により判別モデルを構築した。構築した判別モデルの未知試料に対する的中率は、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。

2.9.2 安定同位体比による判別

Sr 安定同位体比による判別については、2.7 で得られたモデル試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を判別率の算出に用いた。モデル試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の分布範囲において、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を基準値としたカットオフ値を変化させて、国産試料の判別率 (国産と正しく判別する確率 (特異度)) 及び外国産試料の判別率 (外国産と正しく判別する確率 (感度)) を算出し、偽陽性率 (100 - 特異度) を横軸、感度を縦軸にプロットした Receiver Operating Characteristic (ROC) 曲線から基準値を設定した。

Sr 及び Pb 安定同位体比による判別については、収集試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ を説明変数として、SVM により判別モデルを構築した。構築した判別モデルの未知試料に対する的中率は、判別モデル構築用試料を用いた LOOCV により確認した。

2.9.3 判別モデルの適用範囲の検討

煮込み調理用を想定した冷凍ニンジン（5 mm 幅、10 mm 幅）の模擬試料を作製し、加工処理による安定同位体比の変動を確認した。模擬試料は、国産と中国産の生鮮ニンジンを同一ロット（10 kg）から3本ずつ抜き取って作製した。まず、ニンジンの表面の皮を除去した後に縦方向に4等分したものを横方向に一定間隔に切断して、5 mm 幅及び10 mm 幅のカットニンジンをそれぞれ1/4本分作製した。次に、カットニンジンを95℃で加熱処理（5 mm 幅は2分、10 mm 幅は3分）し冷水で冷却した後、-20℃で冷凍したものを冷凍ニンジンの模擬試料とした。残りのニンジン（1/4本分×2）は、加工前の原料ニンジンとした。作製した国産冷凍ニンジン（5 mm 幅、10 mm 幅、各3点）、中国産冷凍ニンジン（5 mm 幅、10 mm 幅、各3点）、原料ニンジン（国産、中国産、各3点）については、2.4から2.7までの手順で安定同位体比を測定し、2.9.2で構築した判別モデルの適用可能性を検討した。

3. 結果及び考察

3.1 元素濃度

モデル試料国産44点、中国産34点及びベトナム産3点の各元素の乾燥試料中濃度を表4に示す。

表4 モデル試料の各元素の乾燥試料中濃度 (mg/kg)

	国産 (n=44)		中国産 (n=34)		ベトナム (n=3)	
	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
Ba	14	13	19	17	13	3.7×10 ⁻¹
Ca	2176	401	2640	437	3049	452
Fe	14	3.9	18	8.5	11	8.9×10 ⁻¹
K	24046	5407	23795	6516	20243	5836
Mg	893	256	1066	247	872	248
Mn	14	12	15	17	7.3	1.3
Na	2067	1188	6404	2324	7338	4380
P	2233	669	3303	1106	3360	268
Sr	7.9	3.4	20	7.2	8.2	8.5×10 ⁻¹
Zn	14	5.5	13	4.7	17	4.0
Cd	1.3×10 ⁻¹	1.3×10 ⁻¹	8.4×10 ⁻²	9.2×10 ⁻²	1.3×10 ⁻¹	5.6×10 ⁻²
Co	1.6×10 ⁻²	1.3×10 ⁻²	2.4×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²	1.1×10 ⁻²	2.2×10 ⁻³
Cs	4.8×10 ⁻²	8.3×10 ⁻²	1.9×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	1.4×10 ⁻¹	1.9×10 ⁻²
Cu	2.7	1.0	2.9	1.2	3.0	5.7×10 ⁻¹
Li	4.5×10 ⁻³	5.8×10 ⁻³	2.8×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	1.8×10 ⁻³	7.9×10 ⁻⁴
Mo	8.6×10 ⁻²	1.1×10 ⁻¹	1.2×10 ⁻¹	8.0×10 ⁻²	4.9×10 ⁻²	5.7×10 ⁻³
Ni	2.1×10 ⁻¹	1.9×10 ⁻¹	3.3×10 ⁻¹	2.9×10 ⁻¹	1.3×10 ⁻¹	2.9×10 ⁻²
Pb	2.8×10 ⁻²	2.6×10 ⁻²	3.8×10 ⁻²	2.6×10 ⁻²	7.7×10 ⁻²	3.2×10 ⁻²
Rb	16	10	6.5	3.9	21	3.2
Tl	2.9×10 ⁻²	3.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	7.4×10 ⁻³	2.7×10 ⁻²	7.6×10 ⁻³

3.2 安定同位体比

モデル試料国産 44 点、中国産 34 点（福建省 10 点、山東省 12 点、河北省 6 点、内モンゴル自治区 6 点）及びベトナム産 3 点の安定同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) を表 5 及び図 1 に示す。

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の平均値±標準偏差は、国産試料は 0.7079 ± 0.0010 、中国産試料は 0.7101 ± 0.0013 、ベトナム産試料は 0.7126 ± 0.0001 であった。中国産試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の分布は、福建省産とそれ以外の産地（山東省、河北省、内モンゴル自治区）に大きく二分される傾向がみられ、また、福建省産試料は国産試料の分布と重なりが大きかった。福建省を除く中国産試料は国産試料よりも高い範囲（ $0.7099 \sim 0.7118$ ）に分布しており、ベトナム産試料も同様に高い値であった。

$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ の平均値±標準偏差は、国産試料は 2.459 ± 0.011 、中国産試料は 2.477 ± 0.013 、ベトナム産試料は 2.480 ± 0.008 であり、分散が等しくないと仮定した t 検定において、国産試料と外国産試料の平均値間に有意な差が確認された ($p < 0.01$)。中国産試料は国産試料より高い傾向がみられ、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ では国産試料の分布と重なっていた福建省産試料についても概ね国産試料より高い値であった。

表 5 モデル試料の安定同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$)

	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$				$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$			
	平均値	標準偏差	最小値	最大値	平均値	標準偏差	最小値	最大値
日本(n=44)	0.7079	0.0010	0.7055	0.7095	2.459	0.011	2.428	2.475
中国(n=34)	0.7101	0.0013	0.7051	0.7118	2.477	0.013	2.459	2.510
福建省(n=10)	0.7085	0.0012	0.7051	0.7091	2.481	0.011	2.471	2.507
山東省(n=12)	0.7112	0.0004	0.7106	0.7118	2.483	0.016	2.459	2.510
河北省(n=6)	0.7106	0.0002	0.7103	0.7107	2.468	0.004	2.462	2.473
内モンゴル自治区(n=6)	0.7104	0.0004	0.7099	0.7108	2.468	0.003	2.466	2.472
ベトナム(n=3)	0.7126	0.0001	0.7126	0.7127	2.480	0.008	2.471	2.484

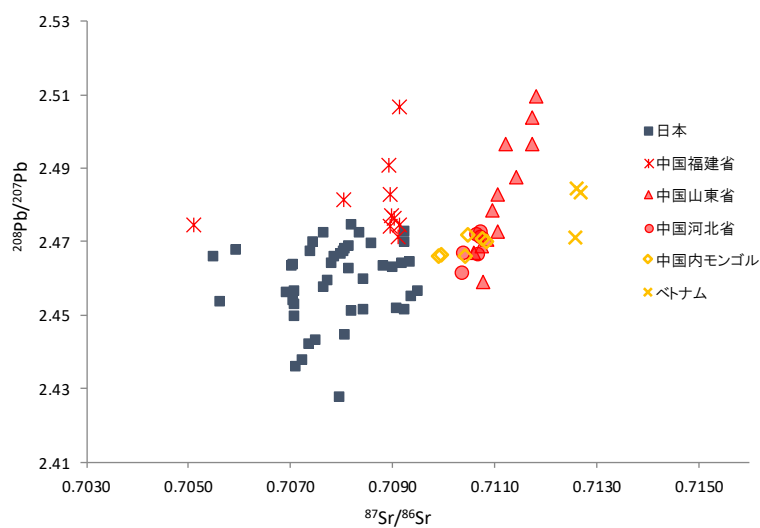


図 1 安定同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) の散布図

3.3 元素濃度による判別の検討

国産試料 ($n = 44$) 及び外国産試料 ($n = 37$) の乾燥試料中元素濃度を用いて、国産—外国産判別モデルを構築した。SVM により 5 元素 (Na、Sr、Co、Li 及び Rb) 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)。

$$x = -5.364 \times \log_{10}[Na] - 5.288 \times \log_{10}[Sr] + 1.942 \times \log_{10}[Co] - 0.710 \times \log_{10}[Li] + 1.519 \times \log_{10}[Rb] + 25.335 \quad \dots \quad (\text{式 1})$$

$[Na]$ 、 $[Sr]$ 、 $[Co]$ 、 $[Li]$ 、 $[Rb]$: Na、Sr、Co、Li、Rb の乾燥試料中濃度 (mg/kg)

LOOCV により得られた判別得点のヒストグラムを図 2 に示す。判別得点が基準値以上の場合は国産、基準値未満の場合は外国産と判別することとし、その基準値を 0 とした場合、この国産—外国産判別モデルでは、判別モデル構築に用いた試料のうち、国産試料の 97.7 % (43/44)、外国産試料の 94.6 % (35/37) を正しく判別した。外国産で誤判別となった 2 試料はいずれもベトナム産であった。

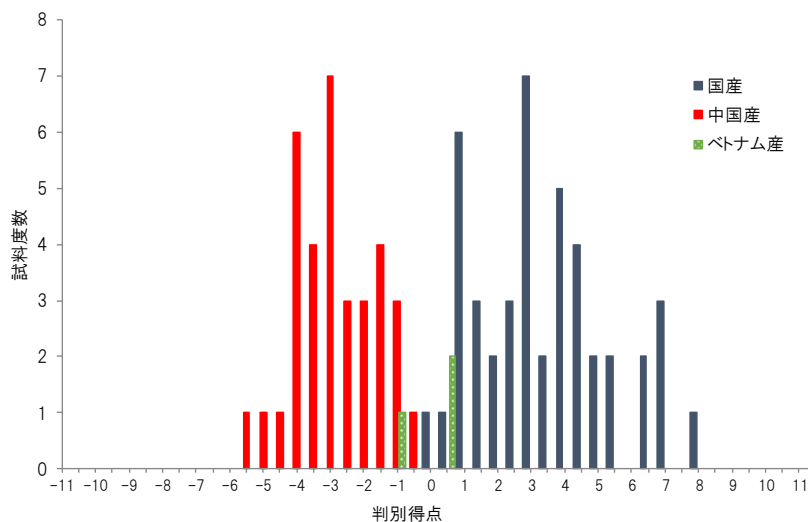


図 2 元素濃度による判別モデルの判別得点

3.4 安定同位体比による判別の検討

3.4.1 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ による判別

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を判別基準値として基準値以上の場合は外国産、基準値未満の場合は国産と判別することとし、モデル試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の分布範囲における判別精度 (特異度、感度) を算出した。基準値が 0.702 から 0.718 の範囲における偽陽性率 (100 - 特異度) を横軸、感度を縦軸にプロットした ROC 曲線を図 3 に示す。ROC 曲線において偽陽性率が最小で感度が最大となる値を産地判別の基準値とした。判別基準値は 0.7092 となり、判別モデル構築に用いた試料のうち国産試料 86.4 % (38/44)、外国産試料 73.0 % (27/37) を正しく判別した (図 4)。外国産で誤判別となった 10 試料は、全て中国福建省産であった。

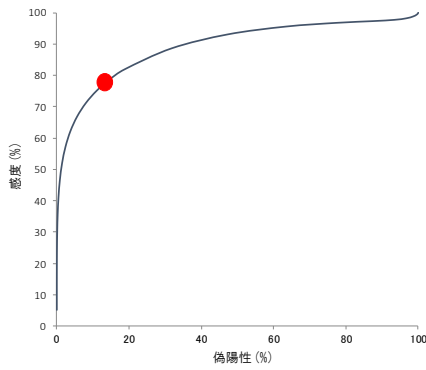


図3 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 判別の ROC 曲線

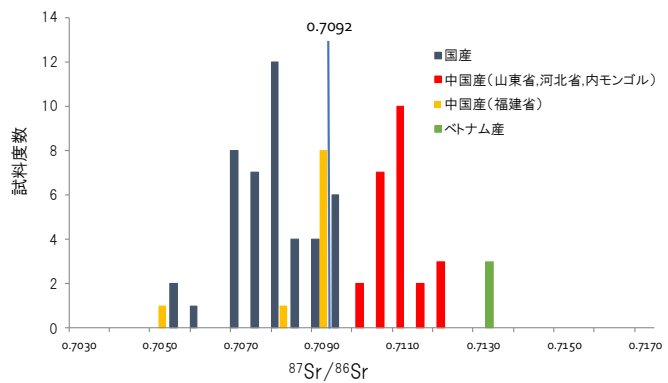


図4 モデル試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

3.4.2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 及び $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ による判別

モデル試料の Sr 及び Pb 安定同位体比を説明変数として、SVM により国産－外国産判別モデルを構築した (式2)。

$$x = -710.745 \times \log_{10}[^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}] - 1745.804 \times \log_{10}[^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}] + 18.188 \quad \dots \text{(式2)}$$

LOOCV により得られた判別得点のヒストグラムを図5に示す。元素濃度による判別と同様に判別得点が基準値以上の場合は国産、基準値未満の場合は外国産と判別することとした。その基準値を0とした場合、この国産－外国産判別モデルでは、判別モデル構築に用いた試料のうち、国産試料の95.5% (42/44)、外国産試料の97.3% (36/37) を正しく判別した。Sr と Pb 安定同位体比を組み合わせることで中国福建省産のうち外国産と正しく判別した割合は90% (9/10) となり、Sr 安定同位体比単独の判別より判別精度の向上がみられた。

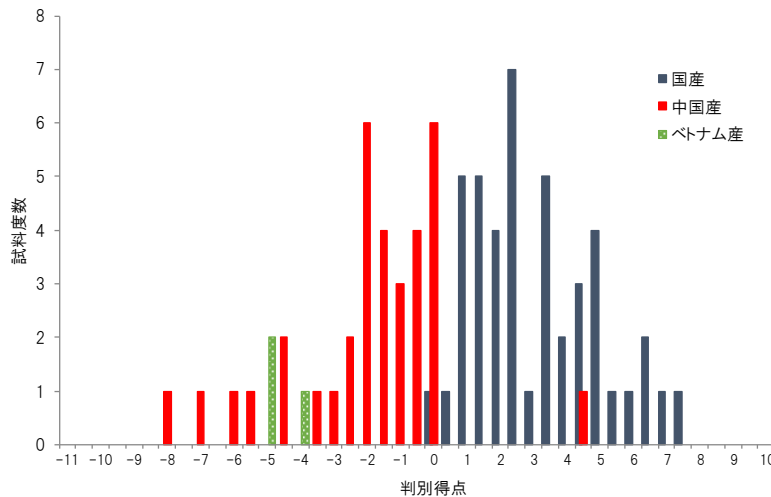


図5 Sr 及び Pb 安定同位体比による判別モデルの判別得点

3.4.3 判別モデルの適用範囲の検討

冷凍ニンジンの模擬試料と原料ニンジンの $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ を測定した結果を表6に示す。ブランチング処理による安定同位体比の変動を模擬試料及びその原料ニンジンの測定値の差から求めたところ、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ とともに、中国産原料ニンジンよりも国産原料ニンジンを用いた模擬試料で大きかった。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の変動の最大値は国産模擬試料 (5 mm 幅) における 0.0003

で、模擬試料 ($n = 3$) の標準偏差 0.0001 の 3 倍程度であった。 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ の変動の最大値は国産模擬試料 (10 mm 幅) における 0.004 で、模擬試料 ($n = 3$) の標準偏差 0.003 と同程度であった。

2.9.2 で構築した判別モデル ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) を用いて原料ニンジンと模擬試料の判別得点を算出した。国産原料から作製した模擬試料は、原料ニンジンの判別得点より低くなる傾向がみられ、原料ニンジンと模擬試料の判別得点の差は 0.6~0.9 であった。産地判別の基準値を 0 として模擬試料の原産地を判定したところ、12 試料とも原料ニンジンと一致する結果であった。これらの結果から煮込み調理用に 5~10 mm 幅程度にカット処理された冷凍ニンジンであれば、2.9.2 で構築した判別モデルに適用できる可能性が認められた。

表 6 模擬試料と原料ニンジンの $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 及び生鮮判別モデルによる判別得点

	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$			$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$			生鮮判別モデルによる判別得点
	平均値 ($n=3$)	標準偏差	模擬試料と原料ニンジンの差	平均値 ($n=3$)	標準偏差	模擬試料と原料ニンジンの差	
原料ニンジン(国産)	0.7061	0.0000		2.455	0.004		4.9
冷凍ニンジン 5mm幅	0.7064	0.0000	0.0003	2.456	0.003	0.002	4.3
冷凍ニンジン10mm幅	0.7064	0.0001	0.0003	2.459	0.003	0.004	4.0
原料ニンジン(中国産)	0.7105	0.0002		2.468	0.001		-1.5
冷凍ニンジン 5mm幅	0.7105	0.0002	0.0001	2.466	0.000	0.001	-1.3
冷凍ニンジン10mm幅	0.7106	0.0002	0.0001	2.468	0.001	0.000	-1.6

4. まとめ

本研究では、元素濃度及び重元素安定同位体比を利用したニンジンの産地判別法を検討した。元素濃度については、5 元素 (Na、Sr、Co、Li 及び Rb) の常用対数を説明変数とする判別モデルが得られ、モデル構築用試料の的中率は、国産 97.7 %、外国産 94.6 %であった。安定同位体比については、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ による判別では中国福建省産を全て誤判別としたが、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ と $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ を組み合わせた判別モデルは福建省産の判別も可能であった。この判別モデルの的中率は、国産 95.5 %、外国産 97.3 %であり、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 単独の判別よりも判別精度の向上がみられた。さらに、冷凍ニンジンの模擬試料を作製し、2.9.2 で構築した安定同位体比の判別モデルで判定したところ、加工前の原料ニンジンと一致する判別結果が得られた。この結果から軽度な加工処理であれば安定同位体比を用いた判別モデルが適用できる可能性が認められた。今後、利便性等の観点からカット野菜や冷凍野菜の需要が増加していくものとみられることから、野菜の原産地判別法については加工処理の影響を受けにくい判別技術を用いた開発が望まれる。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、国産ニンジンの収集にご協力いただいた農業協同組合の皆様へ深く感謝いたします。

文 献

- 1) 野菜生産出荷統計、農林水産省(2016~2018)
- 2) 植物検疫統計、農林水産省(2014~2016)
- 3) 東京都中央卸売市場年報(2018)

- 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)
- 5) 伊澤淳修, 青山恵介, 申基澈, 中野孝教: ストロンチウム安定同位体比によるタケノコ等野菜の水煮加工品の原料原産地判別法の検討, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **38**, 6-15(2014)
- 6) 一色摩耶, 中村哲, 鈴木彌生子: 多元素同時分析によるアカシアはちみつの原料原産地判別, 日本食品科学工学会誌, **62**(5), 257-262(2015)
- 7) Aoyama, K.; Nakano, T.; Shin, K.C.; Izawa, A.; Morita, S. : Variation of strontium stable isotope ratios and origins of strontium in Japanese vegetables and comparison with Chinese vegetables, *Food Chemistry*, **237**, 1186-1195(2017)
- 8) 石井修人, 箱田晃子, 石原敏史, 山川義正: カボチャの元素分析による原産地判別法の改良, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **41**, 1-7(2017)
- 9) 豊田正俊, 箱田晃子, 石井修人, 鈴木彌生子: はちみつのストロンチウム安定同位体比分析による原料原産地判別法の検討, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **41**, 22-30(2017)
- 10) 後藤祐之介, 伊澤淳修, 申基澈, 中野孝教: ネギのストロンチウム安定同位体比分析による原産地判別法の検討, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **40**, 17-24(2017)
- 11) 松野和久, 井伊悠介, 寺田昌市, 太田民久, 申基澈, 陀安一郎: ショウガの元素分析及びストロンチウム安定同位体比分析による原産地判別法の検討, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **41**, 8-14(2017)
- 12) 井伊悠介, 後藤祐之介, 石井修人, 申基澈, 陀安一郎: ストロンチウム安定同位体比分析による切干大根の原料原産地判別法の開発, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **42**, 1-9(2018)
- 13) 高嶋康晴, 小岩智宏, 豊田正俊, 山川義正, 寺田昌市, 渡邊彩乃, 中村哲: サトイモの原産地判別法の開発, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **43**, 12-19(2019)
- 14) 後藤祐之介, 小岩智宏, 申基澈, 陀安一郎: 元素分析及びストロンチウム安定同位体比分析によるオクラの原産地判別検査法の開発, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **43**, 20-26(2019)
- 15) 篠崎美由起, 有山薫, 川崎晃, 平田岳史: 単一検出器型高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置を用いる穀物のストロンチウムと鉛の同位体比分析, 分析化学, **59**(11), 1003-1011(2010)
- 16) 石田悦基, 中村健治, 有山薫, 川崎晃: 微量元素濃度及び重元素同位体比を利用する小麦の産地判別, 分析化学, **63**(3), 255-261(2014)
- 17) Lugmair, G. W.; Galer, S. J. C.: Age and isotopic relationships among the angrites Lewis Cliff 86010 and Angra dos Reis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1673-1694(1992)
- 18) Tanimizu, M.; Ishikawa, T.: Development of rapid and precise Pb isotope analytical techniques using MC-ICP-MS and new results for GSJ rock reference samples, *Geochemical Journal*, **40**, 121-133(2006)
- 19) 中村哲: 元素分析によるネギの原産地判別マニュアルの検証, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **43**, 1-11(2019)