

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

松野 和久¹, 井伊 悠介¹, 寺田 昌市², 太田 民久³, 申 基澈³, 陀安 一郎³
Kazuhisa Matsuno, Yusuke Ii, Shoichi Terada, Tamihisa Ohta, Ki-Cheol Shin, Ichiro Tayasu

要 約

国産（日本産）及び外国産（中国産）の生鮮ショウガについて、元素分析及び Sr 安定同位体比分析を利用した原産地判別法を検討した。生鮮ショウガ 98 試料（国産 55 試料、中国産 43 試料）について、12 元素の濃度及び Sr 安定同位体比を測定し、線形判別分析及びサポートベクターマシンによる判別式の構築を試みた。元素分析及び Sr 安定同位体比分析の組み合わせによる判別について確認した結果、収集した国産試料の 96 %、中国産試料の 88 % の原産地を正しく判別した。

また、ショウガの生産については、産地が異なる種ショウガが使われることがあり、種ショウガの産地が生育したショウガの原産地の原産地の判別に影響しないかを確認する必要があることから、元素濃度及び Sr 安定同位体比が異なる国産及び外国産の種ショウガを同一ほ場に作付けし、栽培したところ、新たに生育したショウガの元素濃度及び Sr 安定同位体比はほぼ同じ値となった。このことから、新たに生育したショウガは、種ショウガの元素濃度及び Sr 安定同位体比に依存すること無く、栽培地の元素濃度及び Sr 安定同位体比を反映すると考えられた。

1. はじめに

食品表示法（平成 25 年法律第 70 号）に基づき定められた食品表示基準（平成 27 年内閣府令第 10 号）において、食品を販売する際に表示しなければならない表示事項やその表示の方法が規定されており、生鮮食品においては、原産地などを表示することが義務付けられている。

平成 27 年における生鮮ショウガの輸入量は、国内流通量（国産出荷量＋輸入量）の 34 % を占め、主な輸入先国は、中国（総輸入量の 94 %）、タイ（同 4 %）となっている^{1,2)}。輸入ショウガは、国産ショウガに比べて比較的安価であり、原産地の偽装が懸念されることから、原産地表示の真正性を客観的に検証する科学的検査技術の開発が求められている。

食品における原産地の科学的検証法は、元素分析、軽元素安定同位体比分析及び Sr 安定同位体比分析を利用した方法が報告されている³⁻⁵⁾。これらの方法は、土壌や水質等の生育環境の違いがそこで生育した農産物に反映されることを利用したものである。

生鮮ショウガについては、平成 19 年に門倉らによる元素分析による原産地判別法の報告⁶⁾があるが、報告から長期間経過していることから、前処理法を含めた判別モデルの再検討及び判別精度の向上が必要とされていた。このことから本研究では、元素分析のほか、Sr 安定同位体比分析についても検討を行った。

また、ショウガの生産については、産地が異なる種ショウガが使われることがあり、種ショウ

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 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部

³ 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

ガの産地が生育したショウガの原産地の判別に影響しないかを確認する必要があることから、元素濃度及び Sr 安定同位体比が異なる種ショウガを同一ほ場に作付けし、栽培試験を実施したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は、生鮮ショウガ（新ショウガ、葉ショウガを除く）を対象として平成 26 年 4 月から平成 28 年 12 月にかけて 98 試料（国産 55 試料、中国産 43 試料）を入手した。国産は出荷量の多い 9 県の生産者などから入手し^(注)、中国産は流通事業者などから市販向け商品を購入した。収集試料の内訳を表 1 に示した。

また、栽培試験用には国産 3 試料、外国産 3 試料の種ショウガを購入した。

表 1 収集試料

産地	試料数
高知県	25
熊本県	7
宮崎県	6
千葉県	4
鹿児島県	4
岡山県	3
長崎県	3
大分県	2
徳島県	1
中国	43

2.2 試薬

実験に使用した水は、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）を用いた。試料の酸分解には、61 %硝酸（高純度電子工業用、関東化学）、70 %過塩素酸（TAMAPURE-AA-100、多摩化学工業）を用いた。Sr 安定同位体比測定において、Sr を精製・濃縮するために Sr レジン（Eichrom Technologies）を用いた。検量線用混合標準溶液には単元素標準溶液（Mg、Ba、Mn、Li、Co、Cu、Zn、Rb、Sr、Mo、Cd、Ce 及び In、ICP 分析用）を適宜希釈して調製した。

2.3 装置

元素濃度の測定には、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-OES）（725-ES、Varian（現 Agilent Technologies））及び誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）（820 MS、Varian（現 Agilent Technologies））を用いた。Sr 安定同位体比の測定には、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に設置されてい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装置（マルチコレクター ICP-MS）（Neptune plus、Thermo Fisher Scientific）を用いた。

2.4 試料調製

収集試料について、セラミック製包丁を用いて皮を剥き、切断痕、食害痕を除去後、2 ～3 mm 角程度に細切し混和したものを細切試料とした。

2.5 酸分解

細切試料 6 g を採取した樹脂製ヒータブルビーカーに 61 %硝酸を 10 mL 加え、樹脂製時計皿でふたをし、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 %過塩素酸を 2.5 mL 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。次に時計皿を外し、約 230 °C で

(注) 国産試料の収集は農林水産消費安全技術センター吉富耕司、松岡高広、荒尾祐子が担当した。

加熱して乾固した。ビーカー内の残留物に1%硝酸を5～10 mL程度加え、ホットプレート上で加熱・溶解し、内標準のInが5 µg/Lになるように加え、1%硝酸で50 mLに定容し、元素濃度測定用試料溶液とした。試料は3点併行で分析した。

2.6 Srの精製

Sr安定同位体比測定を阻害するRbを除去する目的でSrレジンをを用いた精製を行った。Srレジンをカラム管に充填し、8 M硝酸でコンディショニングを行った。次に元素測定用試料溶液（Srが400 ng含まれる量）を200 °C程度で蒸発乾固し、残留物を8 M硝酸6 mLに溶解し、Srレジンカラムに負荷した。8 M硝酸3 mLを添加してSrレジンカラムを洗浄した後、0.05 M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、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。

2.7 元素濃度及びSr安定同位体比の測定

Mg、Mn、Sr及びBaの濃度は検量線法でICP-OESにより、Li、Co、Cu、Zn、Rb、Mo、Cd及びCeの濃度は内標準法（内標準：In）でICP-MSにより、それぞれ表2の条件で測定した。

Sr安定同位体比はマルチコレクターICP-MSにより表3の条件で測定した。

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 L/min
補助ガスフロー	1.5 L/min	1.5 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	0.08 rps	15 rpm

表3 マルチコレクターICP-MSの測定条件

RFパワー	1.2 kW
プラズマガスフロー	15 L/min
補助ガスフロー	0.7-0.8 L/min
ネブライザーガスフロー	0.85 L/min
ネブライザー(吸入量)	PFA(100 µL/min)
検出器配置 m/z(cup)	83(L3),84(L2),85(L1) 86(C),87(H1),88(H2)
測定ブロック数	1
測定サイクル数	40

2.8 判別モデルの構築

測定した各元素の乾燥試料中濃度、乾燥試料中濃度の常用対数、Mgに対する濃度比、Mgに対する濃度比の常用対数及びSr安定同位体比を説明変数として、線形判別分析及び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。線形判別分析はR 3.4.1のMASSパッケージを使用し、SVMはe1071パッケージを使用した。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 栽培試験

国産3試料、外国産3試料の種ショウガについて1個体を分析用と栽培試験用に分割して行った。試験ほ場（兵庫県神戸市西区）に栽培試験用種ショウガを作付け、約5ヶ月間（5月下旬～11月上旬）栽培した後、新たに生育したショウガの元素分析及びSr安定同位体比分析を行った。

3. 結果

3.1 元素分析の結果

国産試料 ($n=55$) と中国産試料 ($n=43$) に含まれる各元素の乾燥重量あたりの濃度を表 4 に示した。12 元素の測定結果について t 検定を行ったところ、Ba、Ce を除く 10 元素について国産試料と中国産試料間に有意差がみられた ($p<0.05$)。

表 4 収集したショウガ試料の乾燥重量あたりの元素濃度

	国産(mg/kg)											
	Mg	Ba	Mn	Li	Co	Cu	Zn	Rb	Sr	Mo	Cd	Ce
平均	29×10^2	18	45×10	28×10^{-3}	54×10^{-3}	56×10^1	33	12	85×10^{-1}	84×10^{-2}	27×10^{-2}	26×10^{-3}
標準偏差	11×10^2	23	47×10	35×10^{-3}	52×10^{-3}	20×10^1	23	91×10^{-1}	60×10^{-1}	79×10^{-2}	33×10^{-2}	51×10^{-3}
最小値	13×10^2	59×10^{-2}	22	19×10^{-4}	77×10^{-4}	15×10^1	70×10^{-1}	75×10^{-2}	30×10^{-1}	26×10^{-2}	89×10^{-4}	19×10^{-4}
第1四分位値	21×10^2	38×10^{-1}	11×10	10×10^{-3}	18×10^{-3}	45×10^1	16	54×10^{-1}	51×10^{-1}	44×10^{-2}	33×10^{-3}	92×10^{-4}
中央値	25×10^2	11	32×10	19×10^{-3}	31×10^{-3}	54×10^1	24	94×10^{-1}	63×10^{-1}	66×10^{-2}	10×10^{-2}	14×10^{-3}
第3四分位値	33×10^2	25	65×10	30×10^{-3}	77×10^{-3}	64×10^1	45	16	95×10^{-1}	10×10^{-2}	47×10^{-2}	25×10^{-3}
最大値	66×10^2	13×10	21×10^2	23×10^{-2}	22×10^{-2}	12	89	50	40	46×10^{-1}	13×10^{-1}	36×10^{-2}

	中国産(mg/kg)											
	Mg	Ba	Mn	Li	Co	Cu	Zn	Rb	Sr	Mo	Cd	Ce
平均	36×10^2	12	83×10	12×10^{-2}	11×10^{-2}	67×10^1	22	23×10^{-1}	11	36×10^{-2}	10×10^{-2}	22×10^{-3}
標準偏差	11×10^2	99×10^{-1}	59×10	91×10^{-3}	85×10^{-3}	21×10^1	11	16×10^{-1}	43×10^{-1}	31×10^{-2}	12×10^{-2}	25×10^{-3}
最小値	17×10^2	60×10^{-2}	82	14×10^{-3}	25×10^{-3}	39×10^1	65×10^{-1}	59×10^{-2}	39×10^{-1}	93×10^{-4}	83×10^{-4}	19×10^{-4}
第1四分位値	28×10^2	57×10^{-1}	32×10	61×10^{-3}	50×10^{-3}	56×10^1	16	11×10^{-1}	74×10^{-1}	12×10^{-2}	25×10^{-3}	62×10^{-4}
中央値	35×10^2	10	66×10	96×10^{-3}	85×10^{-3}	64×10^1	21	19×10^{-1}	89×10^{-1}	35×10^{-2}	48×10^{-3}	15×10^{-3}
第3四分位値	42×10^2	16	14×10^2	13×10^{-2}	15×10^{-2}	76×10^1	25	28×10^{-1}	13	47×10^{-2}	13×10^{-2}	30×10^{-3}
最大値	59×10^2	44	20×10^2	43×10^{-2}	35×10^{-2}	14	55	61×10^{-1}	21	17×10^{-1}	61×10^{-1}	12×10^{-2}

3.2 Sr 安定同位体比分析の結果

収集試料の Sr 安定同位体比の測定結果を表 5 に示した。平均値±標準偏差は、国産試料 ($n=55$) は 0.708 ± 0.001 、中国産試料 ($n=43$) は 0.711 ± 0.002 となり、国産試料と中国産試料間に t 検定で有意差がみられた ($p<0.05$)。

表 5 収集したショウガ試料中の Sr 安定同位体比

	国産	中国産
平均	0.708	0.711
標準偏差	0.001	0.002
最小値	0.706	0.708
第1四分位数	0.708	0.710
中央値	0.709	0.711
第3四分位数	0.709	0.712
最大値	0.710	0.717

3.3 判別の検討

3.3.1 元素分析による判別の検討

測定した元素のうち Li、Zn、Sr、Cd、Ce の 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分析及び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 (式 1)。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。

$$x = -3.26 \times \log[\text{Li/Mg}] + 2.327 \times \log[\text{Zn/Mg}] - 1.124 \times \log[\text{Sr/Mg}] + 0.635 \times \log[\text{Cd/Mg}] + 1.358 \times \log[\text{Ce/Mg}] - 3.459 \quad \dots \text{ (式 1)}$$

ここで、[Li/Mg]、[Zn/Mg]、[Sr/Mg]、[Cd/Mg]、[Ce/Mg]は、それぞれの元素の Mg に対する濃度比を示す。

収集試料の判別得点のヒストグラム及び確率密度を図 1 に示した。判別得点 0 を基準とした場合、国産試料の 91 % (50/55)、外国産として中国産試料の 79 % (34/43) を正しく判別する結果が得られた。

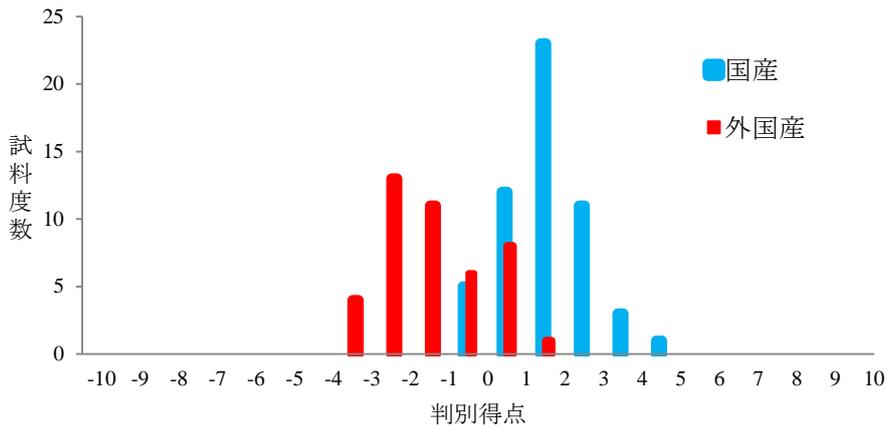


図 1 国産と外国産ショウガの元素濃度による判別得点の分布

3.3.2 Sr 安定同位体比分析による判別の検討

Sr 安定同位体比の分布を図 2 に示した。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} : 0.710$ を基準値とした場合、国産試料の全て (55/55)、外国産として中国産試料の 84 % (36/43) を正しく判別する結果が得られた。

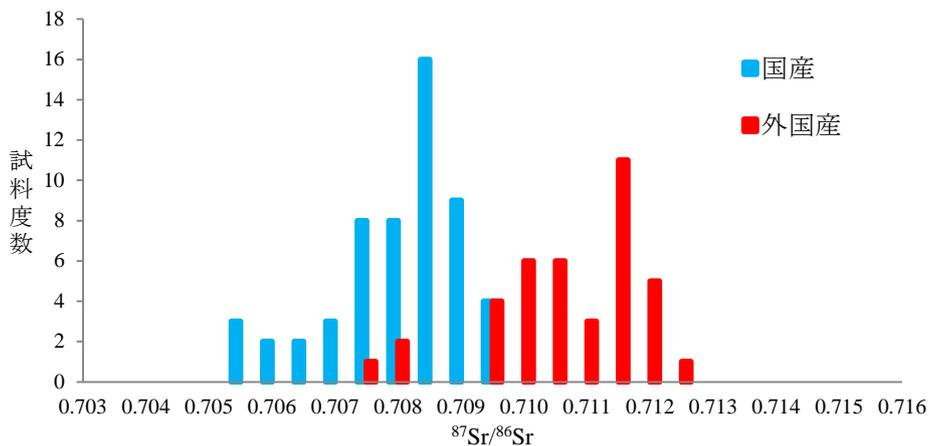


図 2 国産と外国産ショウガの Sr 安定同位体比の分布

3.3.3 組み合わせによる検討

元素分析の結果をもとに線形判別分析により求めた判別得点 x と Sr 安定同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) を変数として、線形判別分析及び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 (式 2)。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。

$$y = 0.726 \times x - 587.067 \times \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} + 416.503 \quad \dots \text{(式 2)}$$

この判別式により判別得点 y を求め、判別得点のヒストグラムを図 3 に示した。判別得点 0 を基準とした場合、国産試料の 96 % (53/55)、外国産として中国産試料の 88 % (38/43) を正しく判別した。

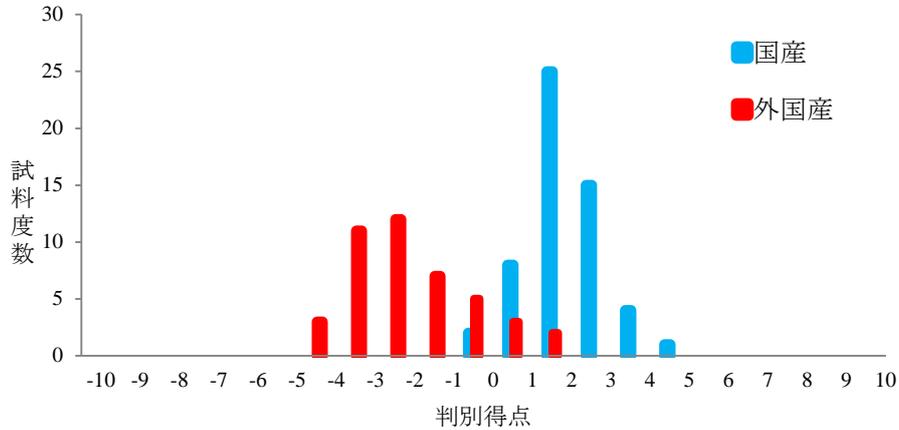


図 3 元素濃度及び Sr 安定同位体比の組み合わせによる判別結果

3.4 栽培試験結果

種ショウガの測定値は、元素濃度と Sr 安定同位体比のいずれも試料間の差が大きかったが、これらを同一ほ場で生育したショウガの測定値はすべての試料で近い値となった (図 4)。

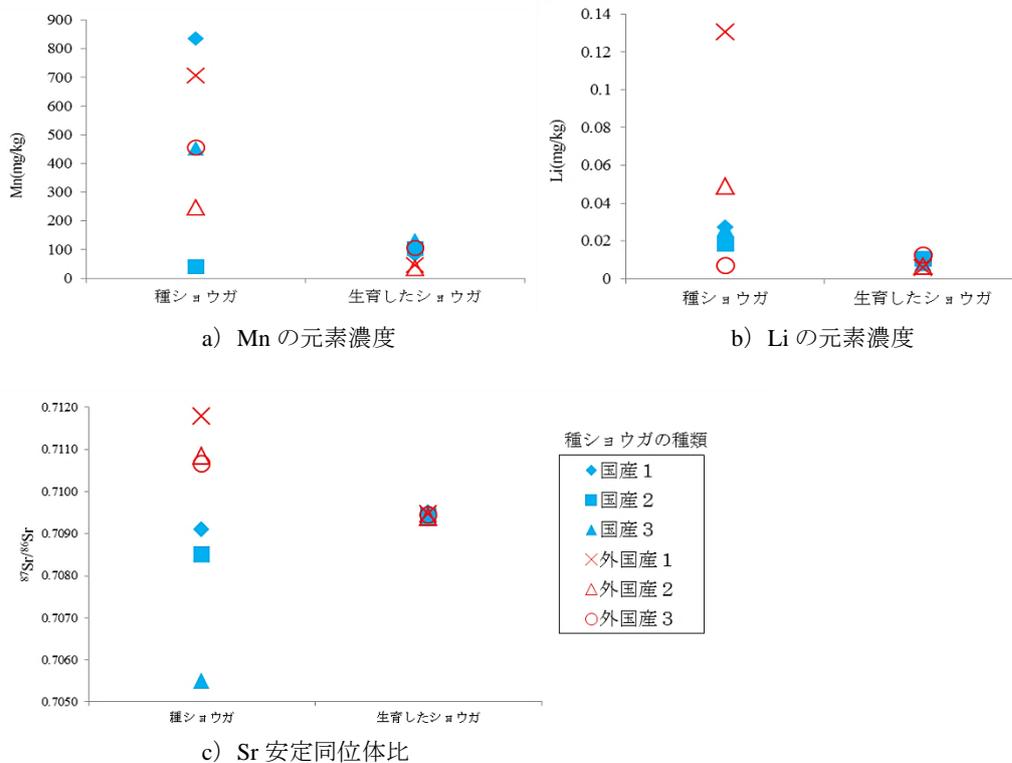


図 4 種ショウガと生育したショウガの元素濃度及び Sr 安定同位体比

4. 考察

生鮮ショウガの元素分析及び Sr 安定同位体比による原産地判別法を検討した。その結果、判別基準の設定方法によっては、元素分析又は Sr 安定同位体比分析単独での判別より、組み合わせて判別するほうが判別精度が向上する可能性があると考えられた。

また、栽培試験の結果から、ショウガの元素濃度及び Sr 安定同位体比に対する種ショウガの影響は軽微であると考えられた。このことから、種ショウガの産地の違いが、元素濃度及び Sr 安定同位体比を利用したショウガの産地判別の判別精度に影響を与える可能性は低いと考えられた。

5. まとめ

本研究では、元素分析及び Sr 安定同位体比分析によるショウガの産地判別法を検討した。国産 55 試料、外国産として中国産 43 試料を収集、分析した。その結果、元素分析及び Sr 安定同位体比分析を組み合わせることにより国産試料の 96%、外国産試料の 88% を正しく判別できる判別モデルが構築できた。

また、生育したショウガにおける種ショウガの元素濃度及び Sr 安定同位体比の影響についても、同一ほ場における栽培試験を行った結果、種ショウガの元素濃度及び Sr 安定同位体比の影響を受けることなく、生育したショウガの元素濃度及び Sr 安定同位体比はほぼ同じ値となる傾向があった。

なお、今後、生産地や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。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、試料の提供にご協力いただきました生産者、農業協同組合、卸売業者等の皆様に心より御礼申し上げます。

文 献

- 1) 財務省貿易統計
- 2) 農林水産省作物統計
- 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, 佐野雅敏, 豊田正俊, 小塚健志, 門倉雅史, 法邑雄司: 無機元素分析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) 門倉雅史, 法邑雄司, 渡邊裕之, 堀田博, 鈴木忠直, 安井明美, 無機元素組成によるカボチャの原産地判定技術: 日本食品科学工学会誌, **57**(2), 78-84(2010)
- 5) 鈴木彌生子, 中下留美子, 河邊亮, 北井亜希子, 富山眞吾: 炭素・酸素安定同位体比分析による青森県産および中国産リンゴの産地判別の可能性, 日本食品科学工学会誌, **59**(2), 69-75(2012)
- 6) 門倉雅史, 有山薫: 無機分析によるショウガの原産国判別法の開発, 農林水産消費安全技術センター調査研究報告, **31**, 8-15(2007)