

無機分析によるタマネギの原産国（日本 - 外国）判別法の開発

有山薫^{1,2}、門倉雅史¹

Kaoru ARIYAMA, Masashi KADOKURA

要 約

タマネギ(*Allium cepa* L.)を酸分解して調製した試料溶液を誘導結合プラズマ発光分析法及び誘導結合プラズマ質量分析法により、国産 279試料及び外国産 74試料について多元素を定量した。線型判別分析を行うことで、11元素(Na, Mg, P, Mn, Zn, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs 及び Ba)から成る原産国を判別する関数を構築し、タマネギの原産国が日本か外国かを判別する手法を開発した。この判別法の判別誤差を見積もった結果、国産品は 3 %、外国産品は 30 %となり、スクリーニング判別法として十分に使えるレベルであることが確認できた。

1 . はじめに

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)により生鮮農産物には原産地表示が義務付けられているが、輸入品を国産と表示する偽装が後を絶たない。原産地表示の信頼性を高め、消費者の商品選択に資するために、科学的に農産物等の原産地を判別する技術の開発が求められている。そこで、生鮮野菜の中でもっとも輸入量が多く(2006年、財務省貿易統計)、手法開発の要望の高いタマネギ(*Allium cepa* L.)の原産地を判別する手法の開発を目的とした。

既に、国内産タマネギの主要産地である北海道、兵庫県及び佐賀県(3道県で 2006年の国内出荷量の 82 %を占有；農林水産統計)産表示品を対象に外国産でないか否かを判定する手法を開発し¹⁾、独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)の表示監視業務で使用できる形にマニュアル化している。北海道産 108 試料、兵庫県産 77 試料、佐賀県産 52 試料及び外国産 72 試料について 14 元素を定量し、得られたデータを用いて線型判別分析を行い、北海道、兵庫県、佐賀県表示品について外国産でないかを判定するための判別関数 3 種類を構築した。判別関数は Na, Mg, P, Mn, Zn, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs 及び Ba の 11 元素から成り、クロスバリデーションの結果、北海道、兵庫県又は佐賀県産品は 98 ~ 100 %、外国産品は 86 ~ 90 %の的中率が得られた。

ただし、この判別法では北海道、兵庫県及び佐賀県産以外の国内産地品は対象外となる。タマネギに関しては原産地が日本か外国かに高い関心が寄せられていることから、本研究

¹ (独)農林水産消費安全技術センター本部

² 現 (財)日本穀物検定協会東京分析センター

では日本 - 外国間におけるタマネギの原産国判別法の開発を目的とした。そのため、さらに外国産 2 試料、北海道、兵庫県及び佐賀県産以外の国内産地産品を 42 試料収集し、多元素の濃度データを得た。線型判別分析により判別モデルを構築し、日本か外国かを判別したところ、スクリーニング判別法としては十分的中率が得られた。

2. 実験方法

2.1 試料

既報で用いた、北海道産 108 試料、兵庫県産 77 試料、佐賀県産 52 試料及び外国産 72 試料の元素濃度のデータを本研究でも使用した。北海道、兵庫県又は佐賀県以外の国産タマネギ試料は、都道府県の収穫量を参考にできるだけシェアを反映させ、新たに平成18年6月～19年5月に JA、直売所、道の駅、卸売市場等から 42 試料を入手した(表 1)。新たに外国産タマネギとしてニュージーランド産タマネギを 2 試料、平成19年5月に卸売及び小売業者から購入した。本研究で新たに入手した試料の詳細を表 1 に示す。

表 1 タマネギ試料の入手と原産地

No.	入手日 (年.月.日)	原産地	No.	入手日 (年.月.日)	原産地
国産 1	2006.05.11	長崎県南有馬町	国産 23	2006.07.14	愛媛県
国産 2	2006.05.15	熊本県	国産 24	2006.07.14	愛媛県
国産 3	2006.05.15	熊本県熊本市西里	国産 25	2006.07.28	香川県
国産 4	2006.05.16	長崎県諫早市小野島町	国産 26	2006.07.20	愛知県東浦町
国産 5	2006.05.16	長崎県	国産 27	2006.07.20	愛知県大府市
国産 6	2006.05.17	長崎県佐世保市	国産 28	2006.07.20	愛知県大府市
国産 7	2006.05.17	長崎県松浦市	国産 29	2006.07.28	香川県
国産 8	2006.05.17	福岡県福岡市西区	国産 30	2006.07.31	山口県
国産 9	2006.05.18	福岡県	国産 31	2006.08.18	栃木県
国産 10	2006.06.17	群馬県	国産 32	2006.08.18	栃木県
国産 11	2006.06.19	香川県	国産 33	200.08.18	栃木県
国産 12	2006.06.27	茨城県つくば市	国産 34	2006.08.21	群馬県
国産 13	2006.06.27	宮城県石巻市	国産 35	2006.08.29	広島県神石高原町
国産 14	2006.06.29	愛媛県	国産 36	2006.08.29	広島県
国産 15	2006.06.29	岡山県	国産 37	2006.09.27	千葉県
国産 16	2006.06.29	岡山県	国産 38	2006.09.29	山口県
国産 17	2006.07.04	和歌山県	国産 39	2006.10.05	静岡県
国産 18	2006.07.04	和歌山県	国産 40	2006.10.30	新潟県新発田市
国産 19	2006.07.10	大阪府泉州	国産 41	2007.05.01	静岡県掛川市
国産 20	2006.07.04	大阪府	国産 42	2007.05.07	静岡県浜松市
国産 21	2006.07.10	神奈川県	外国産 1	2007.05.21	ニュージーランド
国産 22	2006.07.12	愛知県	外国産 2	2007.05.31	ニュージーランド

2.2 無機分析

既報²⁾のタマネギの無機分析法に従って試料溶液の調製と水分測定を行い、ニンニク³⁾及びショウガ⁴⁾の方法に従って Na, Mg, P, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs 及び Ba の 14 元素を測定した。

2.3 統計処理

統計処理及び線型判別分析には STATISTICA Pro 06J (スタットソフトジャパン(株))を用いた。有意差を判定するための検定は、Welch の t 検定(両側)により行った。線型判別分析ではステップワイズ法により、できるだけ少ない元素数で判別精度が高くなるように元素を絞り込み、判別関数を構築した。

3. 結果と考察

定量した 14 元素のうち、国産と外国産タマネギの間で 5 % の水準で有意差が認められた元素は、Na, Mg, Co, Cu, Sr, Cs 及び Ba であり、いずれも外国産タマネギの方が平均濃度が高かった(表 2)。14 元素のデータを用いて線型判別分析を行い、11 元素(Na, Mg, P, Mn, Zn, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs 及び Ba)から成る判別関数を構築した。これら判別関数は各元素の濃度を独立変数とする一次関数であり、未知試料の元素濃度を代入し、得られた判別関数のスコアが大きい産地を未知試料の産地と判定する。各元素の係数及び定数を表 3 に示す。この判別関数により、国産品は 279 試料について 97 %、外国産品は 74 試料について 88 % 正しく分類された。この判別関数の判別精度を 10-fold cross validation (1/10 の試料のデータを除いて新たに判別モデルを構築し、除いた試料について予測する操作を 10 回を行い、全試料を予測することで判別精度を得る)により確認した結果、国産品は 97 %、外国産品は 84 % の的中率が得られた(表 4)。

既報⁵⁾において、北海道、兵庫県及び佐賀県産表示品が外国産でないか判定する手法の判別誤差を見積もった。本研究で開発した判別法の判別誤差を見積もるため、この研究で得られた、室内及び室間の分析誤差と同一ロット内個体差、本研究で得た各産地のロット間差から、既報と同様にして判別誤差を見積もった。その結果、国産品については 3 %、外国産品については 30 % 誤判別する可能性のある手法と見積もられた。スクリーニング判別法としては十分なレベルであり、今回構築した 11 元素濃度から成る判別関数を用いたタマネギの原産国判別法が開発できた。

表 2 国産及び外国産タマネギの 14 元素濃度 ($\mu\text{g/g}$) の平均と Welch の t 検定の結果

元素	国産 (n=279)	中国産 (n=74)	p値
Na	112 \pm 71	338 \pm 221	0.000
Mg	858 \pm 135	942 \pm 209	0.001
P	2.98 $\times 10^3$ \pm 0.57 $\times 10^3$	3.00 $\times 10^3$ \pm 0.59 $\times 10^3$	0.770
Mn	14.0 \pm 6.9	15 \pm 11	0.371
Co	0.023 \pm 0.026	0.037 \pm 0.049	0.020
Ni	0.42 \pm 0.77	0.47 \pm 0.60	0.552
Cu	3.0 \pm 1.2	3.9 \pm 1.3	0.000
Zn	15.0 \pm 6.2	14.5 \pm 5.1	0.458
Rb	6.7 \pm 7.1	7.7 \pm 8.5	0.320
Sr	5.0 \pm 2.0	13.0 \pm 6.0	0.000
Mo	0.13 \pm 0.17	0.16 \pm 0.21	0.177
Cd	0.13 \pm 0.14	0.15 \pm 0.15	0.282
Cs	0.007 \pm 0.016	0.017 \pm 0.041	0.034
Ba	1.5 \pm 1.8	4.0 \pm 3.1	0.000

測定値は乾燥重量あたり、平均値 \pm 標準偏差で表示

表3 判別関数の係数と定数

元素	国産品	外国産品
	係数	
Na	0.004236	0.01797
Mg	0.02948	0.02760
P	0.005424	0.006402
Mn	-0.004970	-0.08348
Zn	0.2048	0.1574
Rb	-0.1306	-0.3026
Sr	0.1690	0.8567
Mo	3.465	7.407
Cd	4.363	8.557
Cs	44.79	118.2
Ba	0.2201	0.8947
	定数	
	-23.50	-36.17

表4 日本 - 外国間の判別モデルによる分類及びクロスバリデーションの結果

対象産地	試料数	分類 (%)	クロスバリデーション (%)
日本	279	97	97
外国	74	88	84

4. まとめ

- 1) 国産 279 試料、外国産 74 試料中の 14 元素を定量分析した結果、国産 - 外国産間で Na, Mg, Co, Cu, Sr, Cs 及び Ba の 7 元素において有意差 ($p < 0.05$) が認められた。
- 2) Na, Mg, P, Mn, Zn, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs 及び Ba の 11 元素濃度から成る判別関数が構築できた。この判別関数の判別精度を 10-fold cross validation により確認した結果、国産品は 97 %、外国産品は 84 % の的中率が得られた。
- 3) この判別法は、国産品は 3 %、外国産品は 30 % 誤判別する可能性があると思われた。
- 4) 日本に流通しているタマネギを対象として、原産国が日本か外国かを判別する手法が開発できた。

5. 謝辞

この研究は、農林水産省の委託研究「安全で信頼性、機能性が高い食品・農産物供給のための評価・管理技術の開発」の中で行われた。

6 . 文 献

- 1) Ariyama, K., Aoyama, Y., Mochizuki, A., Homura, Y., Kadokura, M, Yasui, A., *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 347-354 (2007).
- 2) タマネギの原産地表示(北海道、兵庫県、佐賀県)判定マニュアル、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、第31号、(2007)。
- 3) 門倉雅史、有山薫、無機分析によるニンニクの原産国判別法の開発、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、第31号、(2007)。
- 4) 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食品関係等調査研究報告、第31号、(2007)。
- 5) Ariyama, K., Kadokura, M, Suzuki, T., *J. AOAC Int.*, in press.