

ソバの産地判別法と分析精度の向上に関する研究

鈴木理博*

Study on the Method of Distinguishing the Source of Buckwheat and the Precision of Analysis

SUZUKI Masahiro*

抄録

ソバに含まれる無機成分をICP-AES、ICP-MSを用いて定量し、その成分特性から日本、中国、北米の産地を判別するモデルを検討した。マハラノビスの汎距離による判別分析を行うと、95%の判別的中率が得られた。また、判別に用いた試料の前処理及び分析法が適当か確認するため外部精度管理試験に参加したところ、分析結果のZスコアは±2以内に収まり良好な結果を示した。

キーワード：産地判別，ソバ，マハラノビスの汎距離，外部精度管理試験

1 はじめに

食の安心・安全が注目される中、この1年間にタケノコの水煮やうなぎなど様々な食品で産地偽装が発覚した。その影響で消費者の生産地、特に輸入品に対する不信感が高まっており、偽装に対する厳罰化や抑止力が求められている。

日本の伝統食であるソバは国内消費量の8割前後を輸入に依存し、産地偽装が懸念される食品の1つに挙げられる。過去5年間の輸入品における国別シェアを図1に示す¹⁾。中国、アメリカ、カナダの上位3カ国で輸入量の97%以上を占めているが、中国産食品の問題が相次いだ影響で中国産の減少とアメリカ産の増加傾向が近年見られる。

既報ではソバを溶液化して含まれる無機成分をICP-AES、ICP-MSにより定量する方法²⁾、及びLA-ICP-MSにより固体のまま簡易・迅速に定量する手法³⁾の2通りで産地判別を試み、産地に

よって特徴的な分布が確認された。しかしサンプル数が少なく判別モデルの構築まで至らなかったため、本報では溶液法によるデータの蓄積を主な目的とした。さらに分析精度向上のため外部精度管理試験に参加し、試料の前処理及び測定法が妥当か検証した。

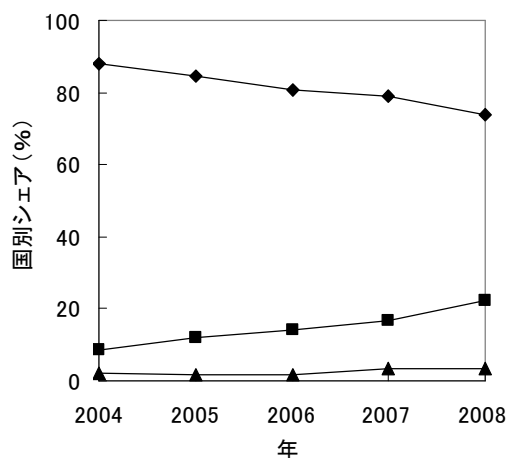


図1 過去5年間の輸入品における国別シェア
◆中国、■アメリカ、▲カナダ

* 北部研究所 技術支援交流室

2 実験

2.1 試料

国産の玄ソバは事業者から契約栽培や直接買付など産地が明確な試料の提供を受けたほか、一部は生産者から直接入手して信頼性の確保に努めた。外国産は事業者からの試料に加えて流通している物を使用し、これらは表示されている産地を用いた。既報^{2),3)}ではオーストラリア産を取り扱ったが、前述の国別シェアやここ数年の干ばつによって輸入量が激減しており、本研究に与える影響は極めて軽微であると考え除外した。表1にサンプルの一覧を示す。

表1 玄ソバ一覧

産地	試料数
日本	24
中国	13
北米 (アメリカ・カナダ)	5

2.2 実験方法

試料の調製方法、分析条件等は既報²⁾と同様のため、本報では省略する。

3 判別結果と考察

産地別の分析結果の概要を表2に示す。日本産は中国産に比べ、多くの元素でサンプル間の濃度のバラつきが大きい傾向が見られた。これは日本の国土が年代や由来の異なる地質が入り組んで多様な元素組成であるのに対し⁴⁾、中国の栽培地域は比較的均質な古い年代の大陸性地殻に起因すると考えられる^{5),6)}。

表2 産地別分析結果概要

	日本	中国	北米
K	6.11±0.78	5.00±0.72	5.43±0.77
Mg	2.54±0.17	2.21±0.09	2.69±0.14
Mn	15.1±1.8	11.6±0.8	12.4±1.0
Ni	2.49±2.82	1.18±0.30	0.744±0.207
Cu	6.76±1.01	5.15±0.23	6.32±0.53
Zn	31.3±4.1	21.5±1.6	27.6±2.58
Rb	9.20±7.57	14.3±1.5	5.56±2.80
Sr	0.559±0.237	0.434±0.087	0.509±0.235
Mo	0.405±0.201	0.499±0.093	0.684±0.066
Ba	0.350±0.260	0.108±0.019	0.0839±0.0121

※K,Mg : mg/g、その他の元素 : μ g/g

※測定値 : 平均値±標準偏差

このように産地間の分散が大きく異なるため、データのバラつきを考慮に入れたマハラノビスの汎距離による判別分析を検討した。まず各産地を分離するのに適した元素の組み合わせを探したところ、日本-中国は Mg・Mn・Zn、日本-北米は Mn・Zn・Sr、中国-北米は Mg・Rb・Sr であった。これらの組み合わせから求められたマハラノビスの汎距離と産地の判別確率を表3に示す。実際の産地とモデルの予想が一致した判別率的中率は95%と良い結果を示した。また異なる産地間のブレンドによる偽装が行われた場合、このモデルを用いる事でどの地域の物が使用されたか推測出来る。一方、課題として北米産の判別確率が日本産や中国産に比べて低く、特に日本産と誤判別する可能性がある。これを改善するには北米産のサンプル数を増やし、データのバラつきをより明確にする事が求められる。

本研究では試料調製の過程で金属のコンタミネーションを防ぐためにメノウ乳鉢等を使用し、玄ソバから全層粉と呼ばれるソバ粉を作った。そのため上記モデルは玄ソバ及び殻を外した抜き実への適用となるが、ソバの流通は実以外にソバ粉を考慮しなくてはならない。この場合、製粉に用いられる石臼やロール機の材質が元素組成に影響を与える可能性がある。また実の中心にある胚乳より外側の甘皮に金属成分は多く含まれており、特にロール挽きで多段階に製粉されたソバ粉に対して本モデルを使用するには更なる検討を要する。ここではまず、石臼で製粉されたソバ粉の判別を試みた。試料は異なる石臼を用いた日本産3試料、中国産1試料、北米産1試料である。その結果、日本産1試料を北米産と誤判別したが、モデルに使用した5元素の濃度を見ると玄ソバの濃度範囲にほぼ収まっており、製粉工程の影響とは判断出来なかった(表4)。今後はモデルの適用範囲を確定させるため、製粉済試料の分析を進める必要がある。

表3 マハラノビスの汎距離と判別確率

試料	マハラノビスの汎距離1	マハラノビスの汎距離2	確率(%)	試料	マハラノビスの汎距離1	マハラノビスの汎距離2	確率(%)
J1	2.56	49.0	75.2	C1	37.7	2.79	0
	2.23	4.77	0		18.4	42.6	100
	79.0	14.1	24.8		3.33	298	0
J2	1.33	48.6	99.9	C2	23.4	1.87	0
	1.54	16.3	0		11.5	23.8	100
	53.7	2.06	0.1		4.82	606	0
J3	0.190	63.5	99.3	C3	26.9	0.304	0
	0.907	10.1	0		13.2	16.2	100
	73.7	8.71	0.7		2.10	289	0
J4	8.23	107	100	C4	15.0	6.91	3.6
	0.856	26.4	0		9.85	32.9	96.4
	94.3	9.37	0		8.41	251	0
J5	0.193	92.2	100	C5	48.0	2.92	0
	0.144	34.6	0		19.7	51.3	100
	17.2	95.9	0		3.30	648	0
J6	2.12	65.4	81.8	C6	32.9	3.88	0
	3.98	5.13	0		13.8	10.2	97.8
	40.9	73.5	18.2		2.64	365	2.2
J7	0.230	56.7	99.5	C7	35.2	3.89	0
	0.614	10.9	0		18.7	35.9	100
	24.3	42.0	0.5		0.711	354	0
J8	3.80	192	100	C8	41.3	1.36	0
	3.65	86.1	0		17.9	37.8	100
	24.6	20.9	0		1.28	586	0
J9	1.34	135	100	C9	24.6	3.03	0
	0.178	43.0	0		12.0	10.2	98.3
	45.9	7.94	0		2.04	329	1.7
J10	3.41	242	100	C10	29.8	0.636	0
	3.62	80.1	0		15.1	29.7	100
	57.1	4316	0		0.406	367	0
J11	2.76	151	72.0	C11	44.8	3.27	0
	2.76	39.1	28.0		18.5	48.5	100
	4.65	289	0		3.16	544	0
J12	2.50	60.1	100	C12	27.6	4.50	0
	3.81	46.2	0		17.0	51.4	100
	112	190	0		2.83	448	0
J13	12.7	275	3.0	C13	39.4	0.652	0
	11.0	123	97.0		18.6	49.1	100
	5.72	505	0		0.963	546	0
J14	6.52	122	100	A1	1.53	38.3	51.6
	13.1	251	0		2.54	1.66	0
	17.9	126	0		62.4	2.62	48.4
J15	4.37	72.1	100	A2	5.67	85.4	21.9
	3.85	32.2	0		5.19	3.13	0
	51.4	7.07	0		62.5	2.98	78.1
J16	2.96	74.4	100	A3	6.90	46.4	13.3
	2.43	33.2	0		7.25	3.15	0
	14.1	81.0	0		49.7	0.179	86.7
J17	1.43	39.7	100	A4	14.5	24.1	0.3
	1.69	19.2	0		13.9	3.11	0
	34.6	2.66	0		51.2	3.19	99.7
J18	4.11	26.0	97.1	A5	3.56	52.3	21.4
	3.09	11.1	0		3.11	0.953	0
	32.4	7.60	2.9		51.7	3.03	78.6
J19	2.30	181	100	※ 試料はJ: 日本、C: 中国、A: 北米である。 ※ マハラノビスの汎距離は上段: 日本-中国、中段: 日本-北米、下段: 中国-北米である。 ※ 確率は上段: 日本、中段: 中国、下段: 北米である。			
	2.67	53.2	0				
	61.8	5.83	0				
J20	1.40	160	100				
	1.50	54.7	0				
	28.0	22.9	0				
J21	0.811	137	95.1				
	0.645	40.1	4.9				
	6.75	174	0				
J22	1.53	33.8	98.9				
	1.59	10.5	0				
	85.7	580	1.1				
J23	0.570	81.5	100				
	0.739	37.9	0				
	55.1	10.4	0				
J24	1.69	152	100				
	2.41	113	0				
	39.4	3.01	0				

表4 石臼製粉の産地別濃度

	日本 1	日本 2	日本 3	中国	北米
Mg	2.42	2.37	2.37	2.40	2.22
Mn	14.7	13.4	17.6	13.5	13.0
Zn	33.0	29.6	31.5	20.8	24.5
Rb	8.45	18.5	12.8	10.5	10.5
Sr	0.655	0.340	0.538	0.506	0.622

※Mg : mg/g、その他の元素 : μ g/g

4 外部精度管理試験

4.1 試験概要

FAPAS (英国) が実施するチリパウダー中 Cd、Pb の定量試験が本研究の手法をそのまま利用できるため、分析精度の評価に適していると考えた。表5に試験の概要を示す。

表5 試験概要

試験名	FAPAS Proficiency Test 07105 Metallic Contaminants in Chilli Powder
実施期間	2008/7/11~8/22
参加機関数	Cd : 30 Pb : 32

4.2 結果と考察

報告したデータは Z スコアにより評価される。Z スコアとは参加機関のデータ分布を正規分布と仮定した場合の確率変数であり、 $|Z| \leq 2$ の範囲に 95.5% のスコアが収まるため、この範囲を超えるデータは分析手法の再検討を要するとされている⁷⁾。分析結果、付与された値及び Z スコアを表6に示す。いずれの元素も Z スコアは良好な結果を示し、本研究で用いた試料の前処理法及び分析法が適当である事が確認された。

表6 チリパウダー分析結果

	分析結果	付与された値	Z スコア
Cd	100	96.7	0.2
Pb	362	402	-0.5

※ 分析結果、付与された値：μg/kg

5 まとめ

溶液法による産地判別モデルの構築、及び外部精度管理試験による実験方法の評価を行ったところ、以下の知見が得られた。

- 1) マハラノビスの汎距離による判別分析を用いる事で、日本、中国、北米の産地間において 95% の高い判別の中率が得られた。
- 2) 本研究で用いた手法によりチリパウダー中の Cd、Pb を定量する外部精度管理試験に参加したところ、Z スコアは±2 以内と良好な結果を示し、試料の前処理及び分析法が適当であると確認された。

参考文献

- 1) 財務省, <http://www.mof.go.jp/>, 2009.2.19
- 2) 鈴木理博, 関根正裕: 微量金属成分を用いた食品原料産地判別技術の確立, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **5**, (2007)
- 3) 鈴木理博, 関根正裕: 食品産地判別法の簡易迅速化に関する研究, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **6**, (2008)
- 4) 産業技術総合研究所地質調査総合センター, <http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geochemmap/index.htm>, 2009.2.20
- 5) Takanori Nakano, Masataka Nishikawa, Ikuko Mori, Kicheol Shin, Takahiro Hosono and Yoriko Yokoo: Source and evolution of the "perfect Asian dust storm" in early April 2001: Implications of the Sr-Nd isotope ratios, *Atmospheric Environment*, **39**, (2005)5568
- 6) 横尾頼子: Sr-Nd 同位体を用いた地圏環境研究, 筑波大学陸域環境研究センター電子モノグラフ, **2**, (2008)
- 7) 食品総合研究所: 精米粉末中のカドミウム及び必須元素のプロフィシエンシィテスト報告書, (2007)