

あさりの無機元素組成による原産地判別の検討

隅野 隆永*, 榎本 康敬*

Determination of Place of Origin of Short-neck Clams by Inorganic Element Composition

Takanaga SUMINO*, Yasuyuki ENOMOTO*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

A method of determining the origin of short-neck clams by inorganic element composition was examined. The shells of clams caught in South Korea and China were used as samples. The shells were digested with nitric acid by a microwave digester. Inorganic element concentrations were determined by inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Contents of Li, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Ba, La, Ce, Nd and U were measured. Using the analytical results for these 16 elements, samples were analyzed by principal component analysis. The results showed a tendency to form clusters by country of origin. By using discriminant analysis, we classified the origins of short-neck clams with 81% (Korea) and 75% (China) accuracy, respectively.

1. 緒 言

平成 18 年 10 月からの北朝鮮に対する輸入禁止措置に伴い、原産地を科学的に識別する分析手法が求められている。

本研究では、我が国の北朝鮮からの主要輸入品の一つであったあさりについて、中国産と韓国産のものを使用して、その生育環境の影響を受けると考えられている貝殻中の微量無機元素の含有量を誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) で定量し、多変量解析の手法を用いて定量結果を解析することにより原産地の識別が可能かどうか検討した。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

あさり (韓国産、中国産)

汎用混合標準元素 (30 元素) (SPEX)

汎用混合標準元素 (16 元素) (SPEX)

硝酸 超微量分析用 (和光純薬)

過酸化水素 原子吸光分析用 (和光純薬)

水は MILLIPORE 社製純水製造装置を通した超純水を使用した。

2.2 装置

誘導プラズマ質量分析装置 ICP-MS 7500CE (アジレント・テクノロジー)

マイクロウェーブ分解装置 ETHOS PRO (MILESTONE)

デジチューブ (ジーエルサイエンス)

統計解析: 統計解析ソフト STATISTICA 06J (スタットソフトジャパン)

2.3 実験方法

身を取り除いたあさりの貝殻を水で洗浄した後、乾燥させ、粉砕器で 10 分間粉砕し均質化した。この粉末試料約 0.05 g を精評し、マイクロウェーブの分解管にとり、硝酸 5 ml、過酸化水素水 3 ml を加え、マイクロウェーブ分解装置で 220℃まで昇温 (25 分)、220℃を保持 (15 分) し、貝殻中の無機元素を完全に溶出した。分解液を 50 ml デジチューブにメスアップし、貝殻中に含まれる微量元素 16 元素について ICP-MS により定量を行った。定量は同一試料について 2 回ないし 3 回行い、その平均値を定量値とした。また添加回収試験として、粉末試料に測定元素を添加し、同様の操作を行って試料溶液の調製、分析を行い、その回収率を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 無機元素の定量結果

今回使用したあさりの主な産地を Fig.1 に、産地ごとのロット数及び検体数を Table 1 に示す。ICP-MS の定量結果を Table 2 に示す。Ga と Ba について韓国産と中国産で有意な差がみられた。添加回収試験では 16 元素について 70~130% の回収率を得た。

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

Table 1 Number of lots and samples used in the experiment

Korea	number of lots	number of samples	China	number of lots	number of samples
Kyongsangnamdo	9	45	Dandong	10	40
Chollanamdo	5	20	Dalian	8	32
Chollabukto	11	44	Shandong	7	28
Chungchongnamdo	1	4			
Kyonggido	2	8			
	28	129		25	100



Fig.1 The origins of short-neck clams used in the experiment

Table 2 Results of ICP-MS analysis of short-neck clam shells

	Li	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Korea	1.4±0.84	0.31±0.16	35±29	0.92±0.26	6.2±0.20	0.74±1.1	1.0±1.4	0.54±0.21
China	1.3±0.52	0.35±0.11	31±20	0.83±0.25	5.9±1.1	0.32±3.5	0.76±0.87	0.70±0.16
	As	Se	Rb	Ba	La	Ce	Nd	U
Korea	0.51±0.41	0.27±0.13	0.28±0.12	7.7±2.8	0.19±0.12	0.36±0.23	0.16±0.15	0.14±0.12
China	0.55±0.26	0.23±0.10	0.29±0.12	11±2.4	0.23±0.15	0.39±0.19	0.15±0.08	0.18±0.09

Table 3 Recovery of added standard

	Li	V	Mn	Co	Ni60	Cu63	Zn	Ga	As	Se	Rb	Ba137	La139	Ce140	Nd	U
20ppb	102.6	111.2	100.5	95.7	89.5	71.0	49.4	119.0	69.3	60.8	106.2	94.7	96.0	95.5	99.0	105.5
2ppb	89.2	105.4		90.7	86.2	75.8	50.7	121.7	67.3	59.3	98.0	77.6	91.9	92.4	93.7	106.8
0.4ppb	87.0	102.7	101.5	47.9	102.0	75.2	97.8	135.3	68.1	64.4	99.8	135.8	89.7	90.3	92.1	112.0
0.2ppb	120.2	118.6		13.2	108.3	28.3	38.8	116.4	70.5	71.0	77.9		94.7	92.5	95.9	128.8

3.2 多変量解析

測定した 16 元素を変数とした主成分分析結果を Fig.2 に示す。韓国産と中国産で分布にまとまりが見られるが、明確に分かれるものではないことが示された。

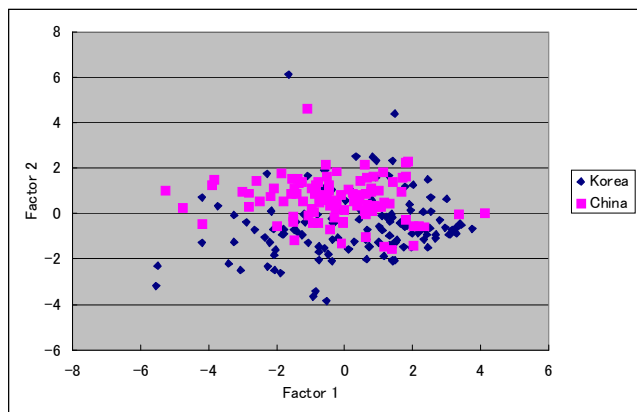


Fig.2 Score distribution map by multivariate analysis

次に 16 元素の中から統計解析ソフトにより、後進ステップワイズ法を用いて判別に用いる元素を選択した。その結果、韓国産と中国産を判別する関数において、Ga と Ba が選択された。選択された 2 元素を用いて、下に示す判別関数を構築した。

$$Y(\text{韓国}) = 0.00634 \times [\text{Ga}] + 0.00070 \times [\text{Ba}] - 4.97671$$

$$Y(\text{中国}) = 0.00101 \times [\text{Ga}] + 0.00150 \times [\text{Ba}] - 9.49274$$

[Ga], [Ba] : Ga 及び Ba の濃度 (μg/g)

上記の判別関数に算出された試料の元素濃度を代入し、得られた数値を判別得点とした。

$Y(\text{韓国}) > Y(\text{中国})$ であれば、韓国産と判定し、 $Y(\text{韓国}) < Y(\text{中国})$ であれば、中国産と判定した。この判別関数による判別関数構築用試料の判別率の中率は、韓国産 81%、中国産 75%であった。また、これら判別得点の分布を Fig.3 に示す。n = 10 の交差検定による的中率では韓国産 77%、中国産 63%となった。

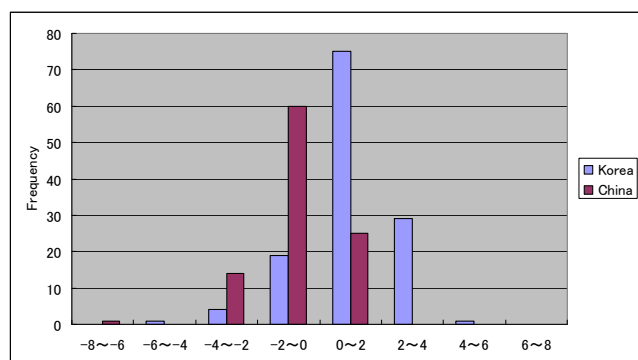


Fig.3 Frequency distributions of discriminant scores by Korea-China model

3.3 考 察

主成分分析の結果から、あさり貝殻に含まれる無機元素には韓国産と中国産で一定の傾向は認められる。概して、中国産のあさり貝殻は Ga 及び Ba を多く含む傾向が見られる。韓国産及び中国産と申告されたものが、その原産地について妥当か否かについては、今後判別モデルを検討することにより、ある程度の確率をも

って可能であると推定される。しかし、その元素組成から産地を判別することは現在のところ困難である。判別モデルを韓国・中国といった括りではなく、より地勢学的な分け方で行えば、的中率に改善が見られものと思われるが、標準サンプルの採取地に高い信頼性が必要であると考えられる。

4. 要 約

無機元素組成によるあさりの産地判別を行った。分析試料には韓国、中国産のあさり貝殻を使用した。試料溶液の調製は、マイクロウェーブ分解装置を用いた酸分解により行った。無機元素の定量は誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) により行い、Li, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Ba, La, Ce, Nd 及び U の 16 元素を定量した。16 元素の定量結果を用いた主成分分析では、韓国、中国それぞれ類似関係が見られた。韓国－中国判別モデルを作成し、得られた判別関数の的中率は韓国産 81%、中国産 75%であった。

文 献

- 1) 渡邊裕之, 上野勝, 三浦誠, 三浦徹, 三枝朋樹: 関税中央分析所報, **48**, 13 (2008).
- 2) 山崎幸彦, 緋田敬士, 隅野隆永: 関税中央分析所報, **48**, 61 (2008).