

カボチャの無機元素組成による原産地判別の検討

渡邊 裕之*、法邑 雄司**、***、堀田 博**

Discrimination of the Geographic Origin of Pumpkin by Composition of Inorganic Elements

Hirofumi Watanabe*, Yuji Homura**, *** and Hiroshi Horita**

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

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

**National Food Research Institute

2-1-12 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642 Japan

*** Food and Agricultural Materials Inspection Center

2-1, Shintoshin, Chuo-ku, Saitama-City, Saitama 330-9731 Japan

The possibility of discriminating the country of origin of a pumpkin by the composition of inorganic elements contained in it was studied. As analytical samples, pumpkins produced in Tonga, Mexico and New Zealand were used. Sample solutions were adjusted by acid analysis using a microwave sample analyzer. For quantitative determination of inorganic elements, an inductively-coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) and inductively-coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) were used. Measurements of concentrations of inorganic elements in seeds of pumpkins from Tonga, Mexico and New Zealand gave significant differences on a 1% level in Zn and Ce and on a 0.1 level in Ba, Sr, Rb, Y, Cd, La, Nd, Sm, Gd, Co, Ni and Mo among these countries of origin. Principal component analysis of the 26 elements analyzed showed good separation by country of origin. Cluster analysis by the Ward method resulted in separation by country of origin for the most part. A linear discriminant for determining place of origin was created with Ba and Mo, which were selected by backward stepwise regression. The discriminant could identify 37 out of 41 samples, which were model samples. The results suggested that pumpkins produced in Tonga, Mexico and New Zealand can be discriminated on the basis of inorganic element contents.

1. 緒 言

日本は、WTO を中心とする多角的貿易体制を補完するものとして、2002 年 1 月にシンガポールとの間で初めて経済連携協定 (EPA) に署名し (2002 年 11 月発効)、つづいて、2004 年 9 月に、農産品を含む初めての EPA である日メキシコ EPA に署名 (2005 年 4 月 1 日発効)、また、2005 年 12 月には、日マレーシア EPA 署名 (2006 年 7 月発効)、2006 年 9 月には日フィリピン EPA に署名と積極的に EPA を結んでおり、今後も各国と EPA を結んでいく方針にある。

EPA 締結国からの輸入品は関税が優遇される。そのため、原産地が EPA 締結国以外である物品が、EPA 締結国からの輸入品であると偽って申告される恐れがある。現在、税関では輸入品の原産

地は書類で確認を実施している。そこで、輸入品の原産地を科学的に判別できれば、適正な通関に役立つものと考えられる。

原産地偽装の可能性があるものとして、関税率が高い農産品がある。この農産品の科学的な判別法には、DNA による品種識別を利用する判別法、含有成分 (有機成分、無機元素組成) による判別法及び同位体比による判別法がある。DNA による原産地判別は、判別対象試料の品種がその原産地毎に異なれば、塩基配列の違いを識別することにより原産地を判別できる。一方、含有成分による原産地判別は、判別対象試料の含有成分がその育った環境条件を反映するという識別法であるため、判別対象試料の品種が同じものでも原産地を判別できる。

無機元素組成による判別は、オレンジジュース¹⁾等の加工品において、その製品の産地の信頼性及び不純物の混和の確認のために研究がなされている。また、2000 年の「農林物資の規格化及び

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

** 独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所 〒305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-12

***現 農林水産消費安全技術センター 〒330-9731 埼玉県さいたま市中央区新都心 2-1

品質表示の適正化に関する法律」(JAS 法)の改正により、すべての生鮮食品について原産地表示が義務付けられて以降、日本においても、無機元素による産地判別の研究が盛んになった。玄米²⁾、ネギ³⁾⁻⁵⁾、シイタケ⁶⁾、黒ダイズ⁷⁾及びタマネギ⁸⁾等で研究がなされており、また、独立行政法人農林水産消費安全技術センターのホームページにおいて、ネギ、黒大豆(丹波黒)、湯通し塩蔵わかめの原料、梅農産物漬物の原料及びタマネギの無機元素組成による原産地判別マニュアルが公開されている。

本研究では、日メキシコ EPA により税率が無税になったメキシコ産カボチャ、輸入量の多いニュージーランド産カボチャ及びトンガ産カボチャを材料に用いて、無機元素組成による原産地判別の検討を行った。この研究は、独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所の依頼研究員として、平成 17 年 10 月 3 日から平成 18 年 3 月 31 日まで、「無機元素による産地判別」に関する試験研究を行った際の成果である。

2. 実 験

2. 1 試薬

水は Super-Q システム(ミリポアー社製)を通した超純水(Super-Q 水)を用いた。試料の分解には、高純度電子工業用(EL) 61%硝酸(関東化学製)及び超高純度 38%フッ化水素酸(TAMAPURE-AA-100、多摩化学工業製)を用いた。1%硝酸は 61%硝酸を Super-Q 水で希釈して調製したものを用いた。

誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)による測定のための検量線作成用標準溶液は、関東化学製の原子吸光分析用標準溶液を用いた。誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)による測定のための検量線作成用標準溶液は、SPEX 製の混合標準溶液 XSTC-1、XSTC-8 及び XSTC-331 を混合し、更に関東化学製の原子吸光分析用標準溶液 In の濃度が $10 \mu\text{g/L}$ となるように調製した。

2. 2 試料及び試料の調製

試料の前処理、測定法の検討には、米国標準技術局(National Institute of Standards & Technology) (NIST) の認証標準物質、Spinach Leaves (SRM1570a)を用いた。

判別に用いる測定部位の決定のために、市販の北海道産カボチャ 1 検体(10 玉)を供試した。比較した部位は、種子並びに果肉上部、中部及び下部である。種子の測定用試料調製では、まず、カボチャを、ヘタを上にしてプラスチック製のまな板の上に置き、セラミック製の包丁により、縦方向に二分割した。その分割したカボチャからポリエチレン製の手袋をして種子を採取したのち、プラスチック製のザルに取り、水道水中で種子をよく揉み洗いし、種子についたワタを取り除いた。次に、ワタを取り除いた種子を Super-Q 水ですすいで、ミキサー[ミキサー B400 (ビュッヒ社製)]用ビーカーに取り、種子の約 2 倍の重量の Super-Q 水をビーカーに加え、セラミック刃を装着したミキサーで粉碎した。この粉碎物を測定用試料とした。果肉部の測定用試料調製では、上記の種子を採取し終えたカボチャを、縮分のためにセラミック包丁を用いてカボチャを縦方向に 32 分割し、対になる 1 組を採取した

(Fig.1a)。それらの皮をセラミック包丁で取り除き、上部 2cm 部分(上部)、下部 2cm 部分(下部)、上部と下部に挟まれた中央部分(中部)に取り分けた(Fig.1b)。そして、おのおのをミキサー用ビーカーに取り、それらとほぼ同重量の Super-Q 水を加え、セラミック刃を装着したミキサーで粉碎した。それら粉碎物を測定用試料とした。

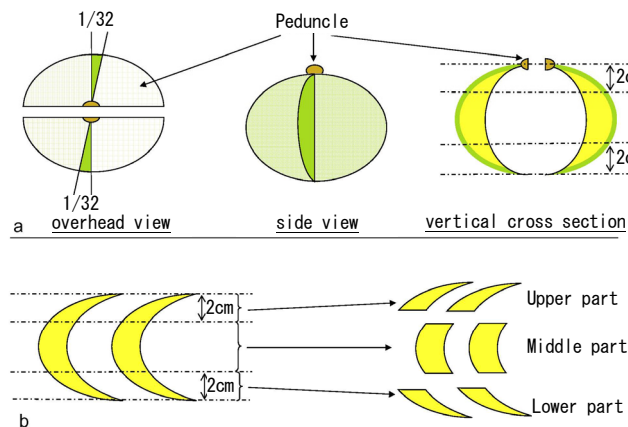


Fig. 1 Pattern diagrams of divided squash.

- a: Dual partitioned squash. This was divided into 32 equal parts vertically for reduction by a ceramic food chopper.
- b: Upper, middle and lower parts of flesh. The green skin was removed by ceramic food chopper, and the flesh was divided into upper, middle and lower parts. The upper part is the upper 2 cm of flesh, the lower part is the lower 2 cm, and the middle part is the remaining flesh.

ロット内における個体間の無機元素濃度の変動の比較では、Table 1にあるトンガ 1 (10 玉)を供試した。ここでは、1 玉ずつ上記と同様に粉碎したものを測定用試料とした。

カボチャの原産地判別の検討には、トンガ産、メキシコ産及びニュージーランド産カボチャを用いた(Table 1)。これらは市販のものであった。そのため、カボチャの入荷経路が特定できないものがほとんどであったが、集めた試料ができるだけ入荷経路の異なるものとなるように、平成 17 年 11 月から平成 18 年 2 月にかけて、茨城県の 3 市 1 町、千葉県 7 市、埼玉県 1 町及び青森県の 1 市内にある 24 の異なる系列のスーパー及び商社から、トンガ産 11 検体、メキシコ産 16 検体及びニュージーランド産 14 検体入手した。なお、1 検体は同一店で同時に購入した 10 玉のカボチャである。上記と同様に粉碎したものを測定用試料とした。

Table 1 Country of origin, variety, date of purchase, abbreviated shop and company name, and shop location where samples were purchased for this study

Sample	Country of origin	Variety	Date of purchase	Abbreviated shop and company name	Shop location
Tonga 1	Tonga	Kurijiman	2005/11/17	FI*	Hachinohe city (Aomori Prefecture)
Tonga 2	Tonga	Ajihei	2005/12/6	SRI	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
Tonga 3	Tonga	Unknown	2005/12/6	MT	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
Tonga 4	Tonga	Kofuki	2005/12/6	NHM	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
Tonga 5	Tonga	Kurijiman	2005/12/9	TY	Ryugasaki city (Ibaraki Prefecture)
Tonga 6	Tonga	Kurijiman	2005/12/9	LR	Ryugasaki city (Ibaraki Prefecture)
Tonga 7	Tonga	Unknown	2005/12/9	TY	Ryugasaki city (Ibaraki Prefecture)
Tonga 8	Tonga	Kurijiman	2005/12/9	EM	Ryugasaki city (Ibaraki Prefecture)
Tonga 9	Tonga	Kurijiman	2005/12/16	OKY	Chiba city (Chiba Prefecture)
Tonga 10	Tonga	Kurijiman	2005/12/16	TKL	Narashino city (Chiba Prefecture)
Tonga 11	Tonga	Kurijiman	2005/12/16	NRT	Yachiyo city (Chiba Prefecture)
Mexico 1	Mexico	Meruhen	2005/11/17	FI	Hachinohe city (Aomori Prefecture)
Mexico 2	Mexico	Meruhen	2005/11/25	UM	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
Mexico 3	Mexico	Ajihei	2005/12/16	SMT	Narashino city (Chiba Prefecture)
Mexico 4	Mexico	Ajihei	2005/12/16	ME	Funabashi city (Chiba Prefecture)
Mexico 5	Mexico	Kurihiro	2005/12/19	ASE	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
Mexico 6	Mexico	Meruhen	2006/1/11	UM	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
Mexico 7	Mexico	Ajihei	2006/1/11	NHM	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
Mexico 8	Mexico	Ajihei	2006/1/11	KSM	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
Mexico 9	Mexico	Ajihei	2006/1/13	YM	Ushiku city (Ibaraki Prefecture)
Mexico 10	Mexico	Ajiichi	2006/1/13	FOS	Ryugasaki city (Ibaraki Prefecture)
Mexico 11	Mexico	Meruhen	2006/1/13	EM	Ryugasaki city (Ibaraki Prefecture)
Mexico 12	Mexico	Kurihiro	2006/1/13	TKMT	Ryugasaki city (Ibaraki Prefecture)
Mexico 13	Mexico	Ajihei	2006/1/16	MSD	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
Mexico 14	Mexico	Kofuki	2006/1/13	TY	Ryugasaki city (Ibaraki Prefecture)
Mexico 15	Mexico	Ajihei	2006/1/13	LR	Tone town (Ibaraki Prefecture)
Mexico 16	Mexico	Ajihei	2006/1/13	TY	Ryugasaki city (Ibaraki Prefecture)
New Zealand 1	New Zealand	Unknown	2006/2/2	NHM	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
New Zealand 2	New Zealand	Unknown	2006/2/17	SMK	Nagareyama city (Chiba Prefecture)
New Zealand 3	New Zealand	Ebisu	2006/2/16	MSD	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
New Zealand 4	New Zealand	Kurijiman	2006/2/16	UM	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
New Zealand 5	New Zealand	Unknown	2006/2/16	KSM	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
New Zealand 6	New Zealand	Unknown	2006/2/17	IZM	Nagareyama city (Chiba Prefecture)
New Zealand 7	New Zealand	Unknown	2006/2/17	BRK	Sugito town (Saitama Prefecture)
New Zealand 8	New Zealand	Unknown	2006/2/17	ING	Noda city (Chiba Prefecture)
New Zealand 9	New Zealand	Kofuki	2006/2/24	TKMT	Ryugasaki city (Ibaraki Prefecture)
New Zealand 10	New Zealand	Unknown	2006/2/24	TY	Ryugasaki city (Ibaraki Prefecture)
New Zealand 11	New Zealand	Kurijiman	2006/2/17	KDY	Nagareyama city (Chiba Prefecture)
New Zealand 12	New Zealand	Unknown	2006/2/24	NRT	Abiko city (Chiba Prefecture)
New Zealand 13	New Zealand	Unknown	2006/2/28	NHM	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)
New Zealand 14	New Zealand	Kofuki	2006/2/28	ASE	Tsukuba city (Ibaraki Prefecture)

*, FI is a company, the other are shop names.

2. 3 試料溶液の調製

ICP-AES 及び ICP-MS での無機元素定量のための前処理として、硝酸を用いた酸分解が一般的である。しかし、植物体中に存在するケイ酸化合物に捕捉されている元素については、硝酸のみでは分解されないため、精確に定量できないことが知られている³⁾。ケイ酸化合物を分解するにはフッ化水素酸による処理が必要であるため、本研究では、硝酸/フッ化水素酸分解を行った。乾重量約 0.5 g に相当する試料をテフロン製の分解容器に正確に量りとり、61%硝酸 10 mL 及び 38%フッ化水素酸 1 mL を添加して、マイク

ロ波分解装置 (マイルストーン製 ETHOS PLUS) に取り付け、80℃まで昇温 (5 分)、80℃を保持 (10 分)、150℃まで昇温 (5 分)、150℃を保持 (10 分)、200℃まで昇温 (3 分)、200℃を保持 (17 分) の加熱プログラムによる酸分解を行った。分解液は、1%硝酸で洗いこみながら、耐熱性テフロンビーカーに移した。分解液が未分解の有機物が残っていると思われる濃い黄色であったときは、ホットプレート上において乾固直前まで蒸発させた後、10 mL の 61%硝酸を加え、淡黄色になるまで分解した。

次に有機物が除去された分解液をホットプレート上で乾固直

前まで蒸発させた。その後、数 mL の 1% 硝酸を加えて、乾固直前までの蒸発を 2 回繰り返し、フッ化水素酸を完全に除去した。フッ化水素酸除去後のビーカー内の残留物を少量の 1% 硝酸で溶解し、その全量を 100 mL 容ポリプロピレン製メスフラスコへ移し入れ、ICP-MS に用いる内標準用 In を定容後 10 μ g/L になるよう加えた後、1% 硝酸で定容した。

2. 4 ICP-AES 及び ICP-MS による無機元素の測定

ICP-AES による測定には多元素同時測定が可能な Vista Pro (Varian 製) を用いた。ICP-MS による測定には、二重収束型 MS を備えた Element2 (Thermo Electron 製) を用いた。これらの測定条件と元素の検出限界を Table 2 に示す。ICP-AES では、Ba、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Na、P、Sr 及び Zn の 10 元素、ICP-MS では、Al、Cu、Rb、Y、Cd、Cs、La、Ce、Nd、Sm、Gd、W、Tl、V、Co、Ni 及び Mo の 17 元素を測定した。

Table 2 Operating conditions of ICP-AES and ICP-MS instruments and detection limits of elements

ICP-AES			ICP-MS		
Varian Vista Pro			Thermo Element2		
Plasma condition			Plasma condition		
RF power	1.2 kW		RF power	1.2 kW	
Plasma gas	15 L/min		Plasma gas	16 L/min	
Auxiliary gas	1.5 L/min		Auxiliary gas	0.8 L/min	
Nebulizer gas	0.75 L/min		Nebulizer gas	1.1 L/min	
			sampling position	3.4 mm	
Element	Wavelength (nm)	Detection limit (mg/kg)	Element	m/z	Detection limit (μ g/kg)
K	766.491	5	Resolution : 500		
Mg	285.213	4	Al	27	2000
P	213.618	10	Cu	63	50
Ba	493.408	0.02	Rb	85	3
Ca	317.933	2	Y	89	0.3
Fe	238.204	2	Cd	111	0.4
Mn	257.610	0.05	Cs	133	0.5
Na	589.592	3	La	139	1
Sr	407.771	0.02	Ce	140	2
Zn	213.857	0.4	Nd	146	0.5
			Sm	152	0.3
			Gd	158	0.3
			W	184	0.8
			Tl	205	0.2
			Resolution : 3000		
			V	51	3
			Co	59	0.8
			Ni	60	20
			Mo	98	4

ICP-AES による定量は、多元素混合標準液を調製し、発光強度と濃度で検量線を作成する検量線法により行った。ICP-MS による定量は、分解能 500 と 3000 に分け、In を内標準とした質量スペクトルの強度の比と濃度で検量線を作成する内標準法で行った。定量限界未満ではあるが検出限界以上の分析値も定量値として統計処理に用いた。

無機元素の含有量は乾重量あたりで示した。そのため、別途上記カボチャの果肉及び種子の粉碎物を常圧、70°C、24 時間乾燥させて水分値を求めて補正した。

2. 5 統計処理

クラスター分析、主成分分析及び線形判別分析には、STATISTICA 06J (スタットソフトジャパン製) を用いた。

3. 結果及び考察

3. 1 標準物質の分析

Spinach Leave について無機元素を定量した (Table 3)。Spinach Leaves の測定値は NIST の保証値又は参照値とよく一致した。このことから、この研究で用いる試料の硝酸/フッ化水素酸分解並びに ICP-AES 及び ICP-MS による無機元素の測定方法は適当であることが確かめられた。

Table 3 Analytical results of spinach leaves (NIST CRM1570a) obtained by ICP-AES and ICP-MS after microwave digestion with HNO₃ and HF

Element	Instrument	Measured value ^{a)}		Certified value	
K	ICP-AES	2.76 ± 0.20	wt% ^{b)}	2.903 ± 0.052	wt%
Mg	ICP-AES	0.843 ± 0.009	wt%	(0.89) ^{c)}	wt%
P	ICP-AES	0.519 ± 0.007	wt%	0.518 ± 0.011	wt%
Ba	ICP-AES	6.77 ± 0.07	μ g/g		μ g/g
Ca	ICP-AES	1.48 ± 0.02	wt%	1.527 ± 0.041	wt%
Fe	ICP-AES	243 ± 2	μ g/g		μ g/g
Mn	ICP-AES	71.1 ± 0.6	μ g/g	75.9 ± 1.9	μ g/g
Na	ICP-AES	1.75 ± 0.12	wt%	1.818 ± 0.043	wt%
Sr	ICP-AES	56.2 ± 0.5	μ g/g	55.6 ± 0.8	μ g/g
Zn	ICP-AES	83.3 ± 0.2	μ g/g	82 ± 3	μ g/g
Al	ICP-MS	322 ± 8	μ g/g	310 ± 11	μ g/g
Cu	ICP-MS	11.2 ± 0.3	μ g/g	12.2 ± 0.6	μ g/g
Rb	ICP-MS	12.9 ± 0.3	μ g/g	(12.7)	μ g/g
Y	ICP-MS	0.0946 ± 0.0020	μ g/g		μ g/g
Cd	ICP-MS	2.49 ± 0.06	μ g/g	2.89 ± 0.07	μ g/g
Cs	ICP-MS	0.0208 ± 0.0006	μ g/g		μ g/g
La	ICP-MS	0.141 ± 0.003	μ g/g		μ g/g
Ce	ICP-MS	0.285 ± 0.006	μ g/g		μ g/g
Nd	ICP-MS	0.129 ± 0.002	μ g/g		μ g/g
Sm	ICP-MS	0.0283 ± 0.0008	μ g/g		μ g/g
Gd	ICP-MS	0.0278 ± 0.0004	μ g/g		μ g/g
W	ICP-MS	0.0091 ± 0.0007	μ g/g		μ g/g
Tl	ICP-MS	0.0198 ± 0.0007	μ g/g		μ g/g
V	ICP-MS	0.562 ± 0.010	μ g/g	0.57 ± 0.03	μ g/g
Co	ICP-MS	0.367 ± 0.008	μ g/g	0.39 ± 0.05	μ g/g
Ni	ICP-MS	1.96 ± 0.12	μ g/g	2.14 ± 0.10	μ g/g
Mo	ICP-MS	0.375 ± 0.010	μ g/g		μ g/g

^{a)} Mean ± SD (n = 3); ^{b)} The units indicate the concentration units of the elements on a dry weight basis; ^{c)} Numerical values shown in parentheses indicate reference values.

3. 2 部位別分析

カボチャの測定対象部位を選定するために、種子並びに果肉上部、中部及び下部について無機元素を定量した。Al については全ての検体において検出限界未満であったので、残りの 26 元素における定量結果を Table 4 に示した。種子と果肉の上部、中部及び下部の 3 部位における元素濃度間には明らかな差がみられた。また、果肉の上部、中部及び下部の 3 部位間にはほとんど差がみられないものの、全体的にみて若干、上部が他の部位より元素濃度が高い傾向にあった。

精度の高い産地判別手法を確立するためには、同じ栽培地のカボチャ間で、元素濃度に変動が少ないことが望まれる。そこで、果肉 3 部位の中で元素濃度が他のものより若干高かった上部を除いた果肉と種子において同一ロット内の 10 玉の無機元素濃度の変動を比較した (Table 5)。全体的にみて、種子の方が果肉よりも変動が少なかった。従って、カボチャの産地判別の検討には、種子を分析対象にすることにした。

Table 4 Analytical results for upper, middle, lower parts of flesh and seed of squash samples obtained by ICP-AES and ICP-MS

Element	Measured value ^{a)}			
	Seed	Upper ^{b)}	Middle ^{c)}	Lower ^{d)}
	g/kg ^{e)}	g/kg	g/kg	g/kg
K	6.98 ± 0.13	11.9 ± 0.4	17.4 ± 3.1	14.7 ± 0.3
Mg	2.86 ± 0.13	0.909 ± 0.039	0.720 ± 0.039	0.791 ± 0.044
P	6.13 ± 0.12	1.63 ± 0.07	1.64 ± 0.09	1.55 ± 0.08
	mg/kg	mg/kg ^{e)}	mg/kg	mg/kg
Ba	0.59 ± 0.02	0.80 ± 0.02	0.64 ± 0.03	0.62 ± 0.07
Ca	617 ± 2	549 ± 14	431 ± 9	468 ± 33
Fe	68 ± 1	15 ± 0	17 ± 1	15 ± 1
Mn	24.2 ± 0.4	3.24 ± 0.09	2.74 ± 0.02	2.77 ± 0.17
Na	39 ± 2	9 ± 1	12 ± 1	9 ± 3
Sr	2.27 ± 0.04	2.21 ± 0.08	1.83 ± 0.09	1.85 ± 0.20
Zn	46.8 ± 2.6	12.1 ± 0.6	12.6 ± 0.3	12.7 ± 0.7
Cu	4.28 ± 0.44	0.27 ± 0.53	ND ^{f)}	ND
Rb	2.14 ± 0.06	2.72 ± 0.13	3.68 ± 0.04	3.62 ± 0.08
Y	0.0035 ± 0.0005	0.0040 ± 0.0015	0.0017 ± 0.0004	0.0016 ± 0.0002
Cd	0.0515 ± 0.0006	0.0379 ± 0.0014	0.0374 ± 0.0007	0.0333 ± 0.0005
Cs	0.0024 ± 0.0000	0.0063 ± 0.0001	0.0066 ± 0.0001	0.0070 ± 0.0001
La	ND	0.002 ± 0.000	0.002 ± 0.000	0.002 ± 0.000
Ce	ND	ND	ND	ND
Nd	ND	ND	0.0005 ± 0.0003	0.0007 ± 0.0001
Sm	0.0003 ± 0.0000	0.0003 ± 0.0001	ND	0.0004 ± 0.0001
Gd	ND	0.0003 ± 0.0001	0.0003 ± 0.0001	0.0004 ± 0.0002
W	ND	0.0020 ± 0.0005	0.0008 ± 0.0002	0.0015 ± 0.0010
Tl	ND	ND	ND	ND
V	0.006 ± 0.000	ND	ND	ND
Co	0.0423 ± 0.0016	0.0451 ± 0.0003	0.0546 ± 0.0020	0.0485 ± 0.0008
Ni	0.55 ± 0.00	0.39 ± 0.01	0.39 ± 0.00	0.44 ± 0.02
Mo	1.35 ± 0.02	0.189 ± 0.007	0.173 ± 0.006	0.193 ± 0.003

^{a)} Mean ± SD (n = 3); ^{b)} Upper 2 cm of flesh; ^{c)} Flesh after removal of upper and lower 2 cm of flesh; ^{d)} Lower 2 cm of flesh; ^{e)} The units indicate the concentration units of the elements on a dry weight basis; ^{f)} ND: not detected.

Table 5 Analytical results for flesh and seed of squash samples obtained by ICP-AES and ICP-MS

Element	Measured value ^{a)}			
	Seed		Flesh ^{b)}	
	g/kg ^{c)}	CV (%)	g/kg	CV (%)
K	5.51 ± 0.71	13	20.3 ± 4.3	21
Mg	3.06 ± 0.22	7	0.648 ± 0.218	34
P	6.80 ± 0.49	7	1.52 ± 0.35	23
	mg/kg		mg/kg	
Ba	0.17 ± 0.04	21	0.24 ± 0.13	53
Ca	593 ± 108	18	774 ± 377	49
Fe	56 ± 6	11	13 ± 1	8
Mn	28.1 ± 4.2	15	5.28 ± 2.18	41
Na	22 ± 10	45	48 ± 35	72
Sr	3.17 ± 0.61	19	5.44 ± 1.40	26
Zn	59.6 ± 5.6	9	10.3 ± 1.7	17
Cu	6.57 ± 0.41	6	2.30 ± 0.48	21
Rb	2.88 ± 1.96	68	6.07 ± 3.11	51
Y	0.0034 ± 0.0015	45	0.0043 ± 0.0015	35
Cd	0.0125 ± 0.0048	39	0.0128 ± 0.0023	18
Cs	0.0036 ± 0.0033	92	0.0138 ± 0.0136	99
La	0.000 ± 0.000	-	0.001 ± 0.001	63
Ce	0.000 ± 0.000	-	0.001 ± 0.001	133
Nd	0.0002 ± 0.0003	161	0.0009 ± 0.0010	109
Sm	0.0000 ± 0.0000	-	0.0007 ± 0.0009	125
Gd	0.0001 ± 0.0002	131	0.0009 ± 0.0009	99
W	0.0007 ± 0.0008	118	0.0109 ± 0.0135	124
Tl	0.0003 ± 0.0004	134	0.0082 ± 0.0047	57
V	0.003 ± 0.003	91	0.005 ± 0.005	101
Co	0.138 ± 0.090	65	0.173 ± 0.114	66
Ni	0.18 ± 0.06	33	0.13 ± 0.11	88
Mo	0.831 ± 0.300	36	0.178 ± 0.136	76

^{a)} Mean ± SD (n = 10), Not detected data is calculated as 0; ^{b)} Flesh after removal of upper 2 cm; ^{c)} The units indicate the concentration units of the elements on a dry weight basis.

3. 3 産地判別分析

トンガ、メキシコ及びニュージーランド産カボチャの種子について無機元素を定量した。Al については全ての検体において検出限界未満であったので、残りの 26 元素における定量結果を Table 6 に示した。トンガ産カボチャは他の産地のものより、Zn、Y 及び Co 濃度が高く、Ba、Cd 及び Ni 濃度が低い傾向にあった。メキシ

コ産カボチャは、Sr、Cd 及び Mo 濃度が高く、Y、Nd 及び Gd 濃度が低い傾向にあった。ニュージーランド産カボチャは、Ba、Rb、La、Ce、Sm 及び Ni 濃度が高く、Sr 濃度が低い傾向にあった。また、トンガ、メキシコ及びニュージーランド産の無機元素濃度の平均値間に、Zn 及び Ce は 1%、Ba、Sr、Rb、Y、Cd、La、Nd、Sm、Gd、Co、Ni 及び Mo は 0.1%水準で有意差が認められた。

Table 6 Analytical results for squash seed obtained by ICP-AES and ICP-MS

Sample	Element																										
	K ⁺ a)	Mg	P	Ba ^{***}	Ca	Fe	Mn	Na	Sr ^{***}	Zn ^{**}	Cu	Rb ^{***}	Y ^{***}	Cd ^{***}	Cs	La ^{***}	Ce ^{**}	Nd ^{***}	Sm ^{***}	Gd ^{***}	W	Tl	V	Co ^{***}	Ni ^{***}	Mo ^{***}	
	g/kgb)	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Tonga 1	6.00	3.03	6.81	0.08	541	54	27.2	25	3.16	55.7	6.33	2.82	0.0047	0.0114	0.0036	ND	ND	0.0015	0.0004	0.0008	0.0050	0.0003	0.006	0.139	0.16	0.787	
Tonga 2	5.70	3.21	7.16	0.12	467	61	28.8	27	2.60	58.8	6.33	1.59	0.0022	0.0122	0.0019	ND	ND	0.0009	ND	0.0004	ND	ND	0.005	0.086	0.11	0.767	
Tonga 3	6.19	2.91	6.78	0.23	543	60	25.1	19	2.87	60.4	6.79	2.37	0.0051	0.0142	0.0022	ND	ND	0.0013	ND	0.0006	ND	ND	0.004	0.162	0.10	0.668	
Tonga 4	5.38	2.70	6.31	0.13	674	47	27.8	23	4.25	54.9	6.01	2.50	0.0073	0.0158	0.0161	ND	ND	0.0011	0.0003	0.0006	0.0018	ND	0.005	0.108	0.09	0.773	
Tonga 5	5.73	3.32	7.56	0.15	514	66	28.1	19	3.44	65.4	6.64	2.42	0.0025	0.0196	0.0028	ND	ND	0.0008	0.0008	0.0007	0.0017	ND	0.006	0.085	0.05	0.981	
Tonga 6	4.88	3.09	7.13	0.08	546	60	26.7	15	3.01	65.2	6.21	1.91	0.0063	0.0239	0.0056	ND	ND	0.0009	0.0007	0.0009	ND	ND	ND	0.074	0.11	0.688	
Tonga 7	5.84	3.00	7.14	0.16	536	66	28.1	13	3.02	64.5	6.76	2.72	0.0092	0.0173	0.0048	ND	ND	0.0010	0.0009	0.0010	ND	ND	ND	0.103	0.13	0.722	
Tonga 8	5.80	2.99	7.11	0.20	536	65	24.9	19	3.75	57.4	5.95	6.14	0.0038	0.0214	0.0073	ND	ND	0.0005	0.0007	0.0006	0.0026	ND	0.005	0.090	0.11	0.519	
Tonga 9	5.04	3.13	7.10	0.18	544	61	25.2	15	4.15	65.1	5.75	1.87	0.0037	0.0142	0.0062	ND	ND	ND	0.0003	ND	ND	ND	ND	0.108	0.11	0.652	
Tonga 10	5.31	3.16	7.47	0.14	493	65	24.6	16	3.18	66.6	6.16	1.64	0.0030	0.0161	0.0024	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.073	0.09	0.660	
Tonga 11	5.57	2.96	7.13	0.14	529	60	36.3	15	3.55	62.1	6.85	1.58	0.0077	0.0132	0.0045	ND	ND	0.0012	0.0004	0.0007	ND	ND	ND	0.228	0.11	0.293	
Mexico 1	9.12	2.85	6.59	0.89	707	64	23.6	25	4.66	52.2	6.52	3.55	0.0015	0.0506	0.0188	ND	ND	ND	0.0009	ND	0.0011	ND	0.007	0.060	0.73	1.95	
Mexico 2	6.41	2.76	6.20	0.96	726	59	21.4	32	4.97	53.3	6.15	3.72	0.0004	0.0485	0.0169	ND	ND	ND	0.0008	ND	0.0015	ND	0.008	0.037	0.32	2.15	
Mexico 3	7.66	3.39	7.81	0.40	583	59	27.2	23	7.43	60.6	6.70	1.77	ND	0.0330	ND	ND	ND	ND	0.0008	ND	0.0027	ND	0.005	0.051	1.02	2.77	
Mexico 4	6.83	3.54	8.26	0.41	568	65	30.4	27	7.72	59.5	6.73	1.62	0.0003	0.0306	ND	ND	ND	ND	0.0005	ND	ND	ND	0.004	0.062	1.17	2.53	
Mexico 5	6.12	2.74	6.35	0.57	489	70	25.0	19	3.06	57.4	6.57	3.55	0.0003	0.0641	0.0201	ND	ND	ND	0.0007	ND	0.0017	ND	0.006	0.033	0.41	2.06	
Mexico 6	6.06	2.80	6.51	0.41	644	68	19.2	14	4.15	55.3	6.08	2.76	ND	0.0302	0.0252	ND	ND	ND	0.0003	ND	ND	ND	0.004	0.047	0.20	2.27	
Mexico 7	6.77	3.36	7.66	0.58	548	65	27.2	30	4.32	53.8	6.15	1.65	ND	0.0363	0.0006	ND	ND	ND	0.0005	ND	ND	ND	0.005	0.042	0.38	2.36	
Mexico 8	6.19	3.01	7.36	0.51	543	62	26.5	28	4.96	53.7	6.34	4.54	ND	0.0364	0.0574	ND	ND	ND	0.0004	ND	ND	ND	0.005	0.039	0.28	2.25	
Mexico 9	5.99	3.45	7.59	0.48	626	56	24.4	21	4.72	56.6	6.30	1.34	ND	0.0437	0.0006	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005	0.029	0.31	1.91	
Mexico 10	5.85	3.09	7.15	0.28	656	76	24.5	15	4.20	66.1	6.46	1.63	ND	0.0317	0.0052	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.025	0.29	2.27	
Mexico 11	5.36	2.69	6.38	0.45	625	70	19.9	15	4.16	54.8	5.42	2.68	ND	0.0206	0.0254	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.039	0.15	2.13	
Mexico 12	7.49	2.77	6.68	0.43	496	64	20.9	19	3.87	50.9	6.02	1.60	ND	0.0279	0.0082	ND	ND	ND	0.0004	ND	ND	ND	ND	0.041	0.30	2.18	
Mexico 13	5.65	2.81	6.64	0.31	523	56	24.0	21	4.07	57.6	5.36	1.52	ND	0.0308	0.0049	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.017	0.40	2.18	
Mexico 14	6.00	2.82	6.79	0.70	659	54	24.1	25	12.8	53.6	5.95	2.35	ND	0.0368	0.0081	ND	ND	0.0006	0.0007	ND	ND	ND	ND	0.108	0.81	1.04	
Mexico 15	5.90	3.11	7.08	0.46	573	45	23.4	17	4.22	50.6	5.46	1.58	ND	0.0325	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.028	0.45	1.99	
Mexico 16	5.19	2.97	6.48	0.52	484	55	22.7	28	4.36	56.9	5.59	2.59	ND	0.0329	0.0012	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.004	0.020	0.42	1.75	
New Zealand 1	6.77	2.68	6.53	0.54	507	47	23.6	13	2.58	55.5	5.66	12.69	0.0028	0.0111	0.0264	0.009	0.007	0.0026	0.0007	ND	ND	ND	ND	0.019	0.93	0.075	
New Zealand 2	6.32	2.98	7.09	0.81	533	40	23.4	16	2.61	45.7	5.86	4.20	0.0009	0.0126	0.0030	0.002	0.003	0.0011	0.0014	0.0003	ND	ND	0.005	0.049	5.54	0.774	
New Zealand 3	6.23	2.96	6.66	1.51	601	68	22.7	25	2.95	54.3	6.78	3.84	0.0015	0.0187	0.0041	0.002	0.003	0.0014	0.0023	ND	ND	ND	0.006	0.072	7.29	0.796	
New Zealand 4	6.70	3.04	7.11	0.77	600	73	23.2	19	2.69	59.7	6.80	1.78	0.0006	0.0160	ND	ND	ND	0.0009	0.0010	ND	ND	ND	ND	0.057	2.85	1.36	
New Zealand 5	6.48	2.97	6.58	0.90	628	48	22.7	22	3.14	56.1	5.43	7.42	0.0019	0.0197	0.0410	0.008	0.010	0.0030	0.0012	0.0009	ND	ND	0.004	0.022	0.69	0.529	
New Zealand 6	6.58	3.26	7.44	0.25	900	60	22.8	30	3.43	46.5	6.44	2.32	ND	0.0258	0.0038	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.004	0.065	0.63	2.25
New Zealand 7	6.89	3.11	7.56	1.38	611	77	25.7	19	2.75	55.6	6.87	7.52	ND	0.0223	0.0092	ND	ND	0.0007	0.0019	ND	ND	ND	ND	0.041	8.23	1.10	
New Zealand 8	6.36	2.93	7.09	1.09	599	107	34.8	35	3.36	52.1	5.57	3.21	0.0027	0.0195	0.0013	0.004	0.004	0.0025	0.0016	0.0005	ND	ND	ND	0.118	4.71	0.497	
New Zealand 9	5.67	2.46	4.82	0.49	576	82	25.6	40	3.63	51.5	6.92	7.98	0.0004	0.0202	0.0238	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.144	1.64	0.723	
New Zealand 10	6.91	3.10	7.23	1.11	601	71	26.5	15	2.84	56.7	7.03	6.45	0.0005	0.0209	0.0067	ND	ND	ND	0.0014	ND	ND	ND	ND	0.031	5.29	1.22	
New Zealand 11	5.27	3.07	6.92	0.75	623	58	24.7	20	2.59	65.7	6.65	6.90	0.0032	0.0309	0.0502	0.009	0.012	0.0032	0.0012	0.0010	ND	ND	ND	0.018	0.46	0.898	
New Zealand 12	6.50	3.10	7.57	1.17	710	103	37.8	33	3.16	57.5	6.94	6.07	0.0018	0.0187	0.0090	0.004	ND	0.0015	0.0019	0.0004	ND	ND	ND	0.093	2.97	0.512	
New Zealand 13	5.54	3.33	7.62	0.99	578	72	27.2	15	2.27	57.7	6.07	5.15	0.0038	0.0231	0.0045	0.004	0.005	0.0025	0.0017	0.0007	ND	ND	ND	0.063	1.23	0.501	
New Zealand 14	5.18	2.90	6.36	0.47	536	63	24.3	48	3.22	53.5	6.30	5.74	0.0006	0.0199	0.0167	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005	0.059	1.50	1.27	
Tonga																											
mean	5.59	3.05	7.06	0.15	538	60	27.5	19	3.36	61.5	6.34	2.51	0.0050	0.0163	0.0052	0.000	0.000	0.0008	0.0004	0.0006	0.0010	0.0000	0.003	0.114	0.11	0.683	
cv (%)	7	5	5	30	10	9	12	25	16	7	6	51	46	24	77	-	-	58	78	56	162	332	97	41	25	25	
Mexico																											
mean	6.41	3.01	6.97	0.52	591	62	24.0	22	5.23	55.																	

次に、26 元素のデータを用いて、ウォード法によるクラスター分析を行った。その結果、トンガ産、メキシコ産、ニュージーランド産におおむね分離した (Fig.2)。

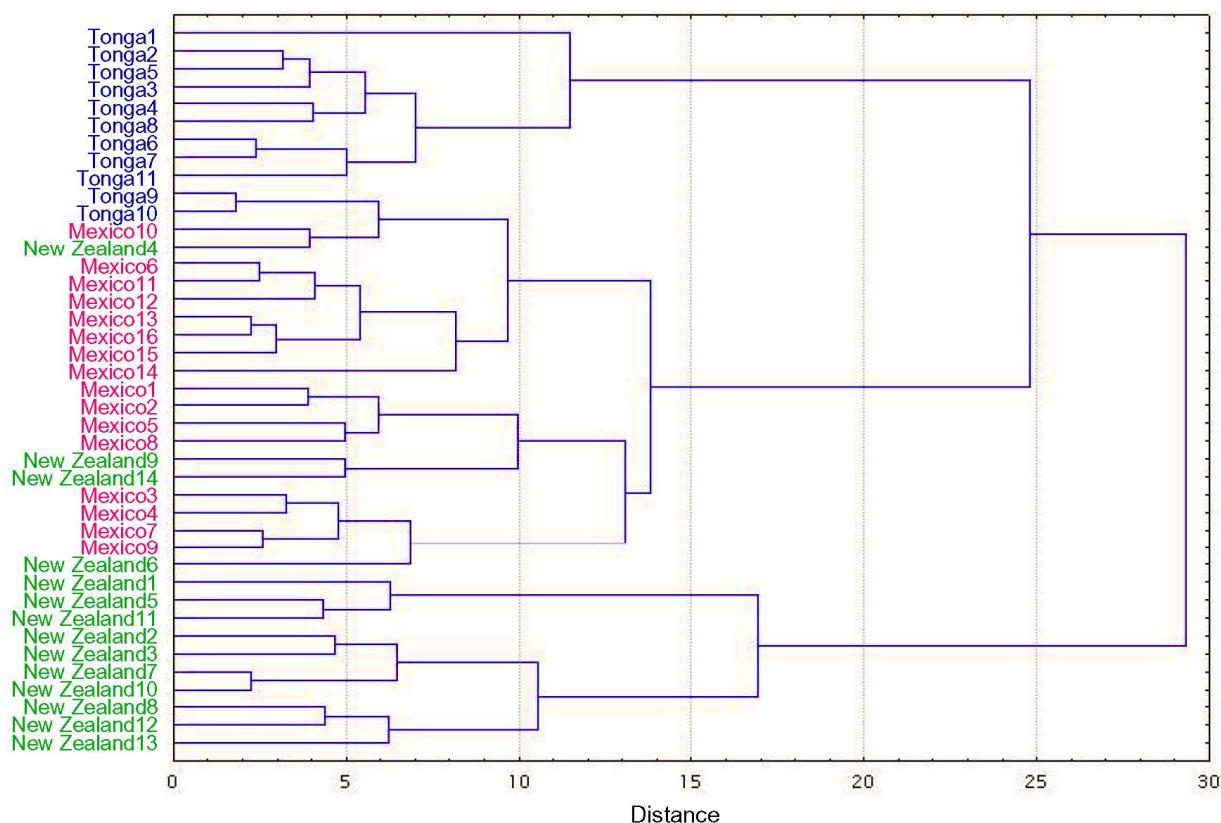


Fig. 2 Tree diagram of 41 samples using the standardized data of 26 elements (Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr, Al, Cu, Rb, Y, Cd, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Gd, W, Tl, V, Co, Ni and Mo); distance metric is Euclidian distance; Cluster analysis by the Ward method.

26 元素の濃度を変数、39 検体の試料をケースとして主成分分析を行った。主成分結果について、産地別及び品種別にプロットしたものをそれぞれ Fig.3 上図及び下図に示した。産地別プロットでは、トンガ、メキシコ及びニュージーランド産が分離した。また、各産地にまたがって収穫した品種であるくりじまんやこふきが、品種毎に分離せず、産地別に分離していることから、カボチャ種子における無機元素濃度は、品種よりも、産地に影響を受けるものと考えられる。主成分の固有値、寄与率及び固有ベクトルは Table 7 に示した。

また、固有ベクトルについて、第 1 主成分では、Mo が最も大きく、Nd が最も小さかった。第 2 主成分では、Ba が最も大きく、Y が最も小さかった。Fig.3 上図において第 1 主成分で、メキシコ産とそれ以外の産地、第 2 主成分でトンガ産とそれ以外の産地が分離していることから、これらの元素がそれぞれの産地判別に有用な元素である可能性が示唆された。

クラスター分析及び主成分分析において、良好に産地別に分離したことから、統計的手法による産地判別の可能性が示唆された。

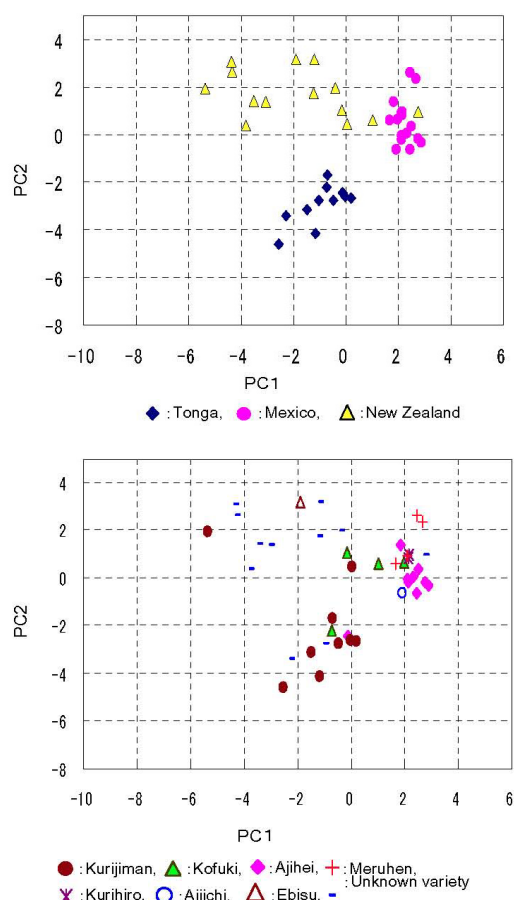


Fig. 3 PCA plot using 26 elements (Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr, Zn, Cu, Rb, Y, Cd, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Gd, W, Ti, V, Co, Ni, Mo). Marks of the upper plot show country of origin; marks of the lower plot show varieties.

Table 7 Eigenvalue, proportion and eigenvector of PC analysis using 26 elements for 41 samples.

	PC1	PC2
Eigenvalue	5.47	4.37
Proportion	0.210	0.168
Eigenvector		
Ba	-0.108	0.390
Ca	0.058	0.183
Fe	-0.067	0.075
K	0.097	0.228
Mg	0.034	-0.108
Mn	-0.168	-0.166
Na	0.073	0.117
P	0.005	-0.096
Sr	0.213	0.008
Zn	-0.109	-0.267
Cu	-0.030	-0.039
Rb	-0.241	0.259
Y	-0.253	-0.313
Cd	0.256	0.167
Cs	-0.093	0.202
La	-0.317	0.209
Ce	-0.298	0.196
Nd	-0.389	0.057
Sm	-0.245	0.227
Gd	-0.307	-0.209
W	0.035	-0.149
Tl	-0.034	-0.152
V	0.152	0.026
Co	-0.118	-0.291
Ni	-0.119	0.253
Mo	0.365	0.109

次に線形判別分析を行うことにより、判別モデルの構築を行った。26 元素全てを用いた判別関数をモデリングすることも可能であるが、試料数が十分でない場合は不安定なモデルになる。そこで、後進ステップワイズ法により判別に用いる元素を Ba と Mo の 2 元素に選択した。これら 2 元素による、トンガ、メキシコ及びニュージーランドを判別する下記の線形判別関数を構築した。

$$X = 5.517[\text{Ba}] + 5.416[\text{Mo}] - 3.573 \quad (\text{a})$$

$$Y = 18.30[\text{Ba}] + 17.02[\text{Mo}] - 23.70 \quad (\text{b})$$

$$Z = 20.17[\text{Ba}] + 9.772[\text{Mo}] - 14.25 \quad (\text{c})$$

ここで[Ba]及び[Mo]は、それぞれの元素の試料中の濃度 (mg/kg) を示す。これらの式 (a)、(b) 及び (c) に試料の元素濃度を代入し、得られた値が $X > Y$ 、 Z の場合は試料をトンガ産、 $Y > X$ 、 Z の場合はメキシコ産、 $Z > X$ 、 Y の場合はニュージーランド産と判別する。構築した判別式は、モデルに使用した試料ではあるが、トンガ産 11 検体中 11 検体 (100%)、メキシコ産 16 検体中 15 検体 (94%)、そしてニュージーランド産 14 検体中 11 検体 (79%) を正しく分類した。全体として、41 検体中 37 検体 (90%) と高い分類的中率であった。

以上の結果から、カボチャ種子の無機元素含有量、とくに Ba 及び Mo により、トンガ産、メキシコ産及びニュージーランド産カボチャを判別できる可能性が示唆された。しかしながら、今回の試料であるカボチャのような農産品は天候等により、無機元素組成が変わる可能性もある。そこで、さらなる産地判別の信頼性の向上のためには、複数年にわたるカボチャの無機元素濃度の蓄積、そしてその統計的解析が必要であると考えられる。

4. 要 約

無機元素組成によるカボチャの産地判別について検討を行った。分析試料には、トンガ産、メキシコ産及びニュージーランド産のカボチャを用いた。試料溶液の調製はマイクロ波試料分解装置による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発光分析法 (ICP-AES) 及び誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) により行った。トンガ、メキシコ及びニュージーランド産カボチャの種子の無機元素濃度を測定したところ、Zn 及び Ce は 1%、Ba、Sr、Rb、Y、Cd、La、Nd、Sm、Gd、Co、Ni 及び Mo は 0.1% 水準で産地間に有意差が認められた。また、分析した 26 元素全てを用いて主成分分析を行ったところ、産地別に良好な分離を示した。また、ワード法によるクラスター分析では、おおむね産地別に分離した。後進ステップワイズ分析により Ba 及び Mo を選択し、これらの元素により産地判別する線形判別モデルを構築した。モデル試料ではあるが 41 検体中 37 検体を正しく分類した。このことから、無機元素含有量によりトンガ産、メキシコ産及びニュージーランド産カボチャを判別できる可能性が示唆された。

文 献

- 1) Wayne A. Simpkins, Honway Louie, Michael Wu, Mark Harrison, David Goldberg : Food Chemistry, 71, 423 (2000)
- 2) 安井明美, 進藤久美子 : 分析化学, 49, 405 (2000).
- 3) 有山薫, 堀田博, 安井明美 : 分析化学, 52, 969 (2003).
- 4) 有山薫 : 総説 食糧ーその科学と技術ー, 42, 37 (2004).
- 5) Kaoru ARIYAMA, Hiroshi HORITA, Akemi YASUI : ANALYTICAL SCIENCE, 20, 871 (2004)
- 6) 門倉雅史, 臼井裕一, 有山薫 : 日本食品科学工学会誌, 53, 489 (2006).
- 7) 法邑雄司, 鈴木忠直, 小阪英樹, 堀田博, 安井明美 : 日本食品科学工学会誌, 53, 619 (2006).
- 8) KAORU ARIYAMA, TADASHI NISHIDA, TOMOAKI NODA, MASASHI KADOKURA, AKEMI YASUI : Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, 3341 (2006)