

I C P - M Sによるマンゴーの産地判別について

崎原 卓*, 隅野 隆永**, 榎本 康敬**, 山崎 幸彦**

Identification of Mangos by ICP-MS

Takashi SAKIHARA*, Takanaga SUMINO**, Yasuyuki ENOMOTO** and Yukihiko YAMAZAKI**

*Okinawa Regional Customs

4-17, Tondo-cho, Naha, Okinawa 900-0035 Japan

**Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

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

The customs duty on mangos differs between conventional and preferential tariffs, so we must identify the origin of mangos. We analyzed the origin by ICP-MS and principal component analysis, and showed that mangos produced in Kyushu can be distinguished from others.

1. 緒 言

一昨年沖縄県で、正規に輸入された台湾産マンゴーに、県内の宮古島産と表記されたシールを貼り、それを同産地名が表記された箱に詰め替えて販売するといった偽装事件が発生した。マンゴーは沖縄県の特産品の一つであることから、生産者はじめ県民にとって大きな問題となつた。また、マンゴーの関税率は、WTO協定に基づく協定税率が3%、関税暫定措置法第8条の2第1項に基づく特恵税率が無税となっており、原産地によって税率が異なることから適正な関税徴収のために原産地判別を行う必要がある。

原産地を判別するための研究は、DNA分析による北朝鮮産及びその周辺国のまつたけの遺伝的多型に関する調査^{1)~3)}、誘導結合プラズマ質量分析装置（以下、ICP-MS）を用いたあさり⁴⁾や中国産無煙炭⁵⁾の微量元素の分析及びICP-MS及び誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）を用いたカボチャの原産地判別⁶⁾などが報告されているが、マンゴーの産地判別についての研究はまだ報告されていない。

そこで今回、ICP-MSを用いてマンゴーに含まれる微量元素含有量を測定し、その結果を主成分分析することによって産地判別が可能か否かを検討した。なお、本研究におけるマンゴーの分析対象部位は、カボチャの原産地識別⁶⁾において、微量無機元素の定量値の変動が少なかった種子を分析対象部位として使用していることから、本研究においてもマンゴーの種子を分析対象部位とした。

2. 実験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試 料

マンゴーの種子：アーウィン種（台湾産20検体、九州産2地域（計16検体）、沖縄県産5地域（計38検体））、トミーアトキンス種（ブラジル産10検体）、ヘイデン種（沖縄県産6検体）、センセーション種（沖縄県産1検体）

種子はテフロン製の包丁で細切れにし、真空凍結乾燥機で乾燥させ、これを試料とした。

2.1.2 試 薬

硝酸（超微量分析用）：和光純薬

過酸化水素水（原子吸光分析用）：和光純薬

2.2 装置及び分析条件

誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）：7500CE

（アジレント・テクノロジー）

真空凍結乾燥機：FD-1000（東京理科器械（株））

マイクロウェーブ分解装置：ETHOS PRO（MILESTONE）

（分解条件：室温→15分昇温→150°C(30分)→15分昇温→220°C(30分)）

多変量解析ソフト：STATISTICA Pro 06J

（スタッツソフトジャパン（株））

* 沖縄地区税関業務部門 〒900-0035 沖縄県那覇市通堂町4-17

** 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉6-3-5

2.3 実験方法

試料をマイクロウェーブ用試料分解管に 0.2 g 採取し、これに硝酸 10 ml 及び過酸化水素水 5 ml を加えてマイクロウェーブ分解装置により分解した後、超純水で分解管を共洗いしながら試料をデジチューブに移し、超純水で 50 ml にメスアップしたものを検液とした。この検液中の微量無機元素を ICP-MS により分析し、その定量結果を多変量解析ソフトにより主成分分析を行い、産地毎に判別可能か否か検討する。なお、各マンゴーの種子における微量無機元素の定量値は、3 回測定した値の平均値とした。

3. 結果及び考察

3.1 ICP-MS によるマンゴーの種子中の微量無機元素含有量の比較

ICP-MS によって得られた微量無機元素の定量結果を Table 1 に

示す。表中の各無機元素は、2.3 により分析したもののうち、標準添加法による回収率が 86% 以上であった元素を採用した。この表から、九州 1 地域産 (Sample No.9-1~9-7) の ^{55}Mn 含有量は他の産地よりも高い傾向がみられた。次に、 ^{60}Ni については沖縄県の 1 地域産 (Sample No.2-1~2-12) 及びブラジル産のものが他の産地よりも高い傾向がみられ、また、 ^{133}Cs については九州 2 地域産のものが他の産地よりも高い傾向がみられた。

3.2 微量無機元素含有量の主成分分析による産地判別結果

ICP-MS による定量結果を主成分分析により統計処理した結果、九州 2 地域産とその他の産地とを判別できる可能性があった (Fig.1)。

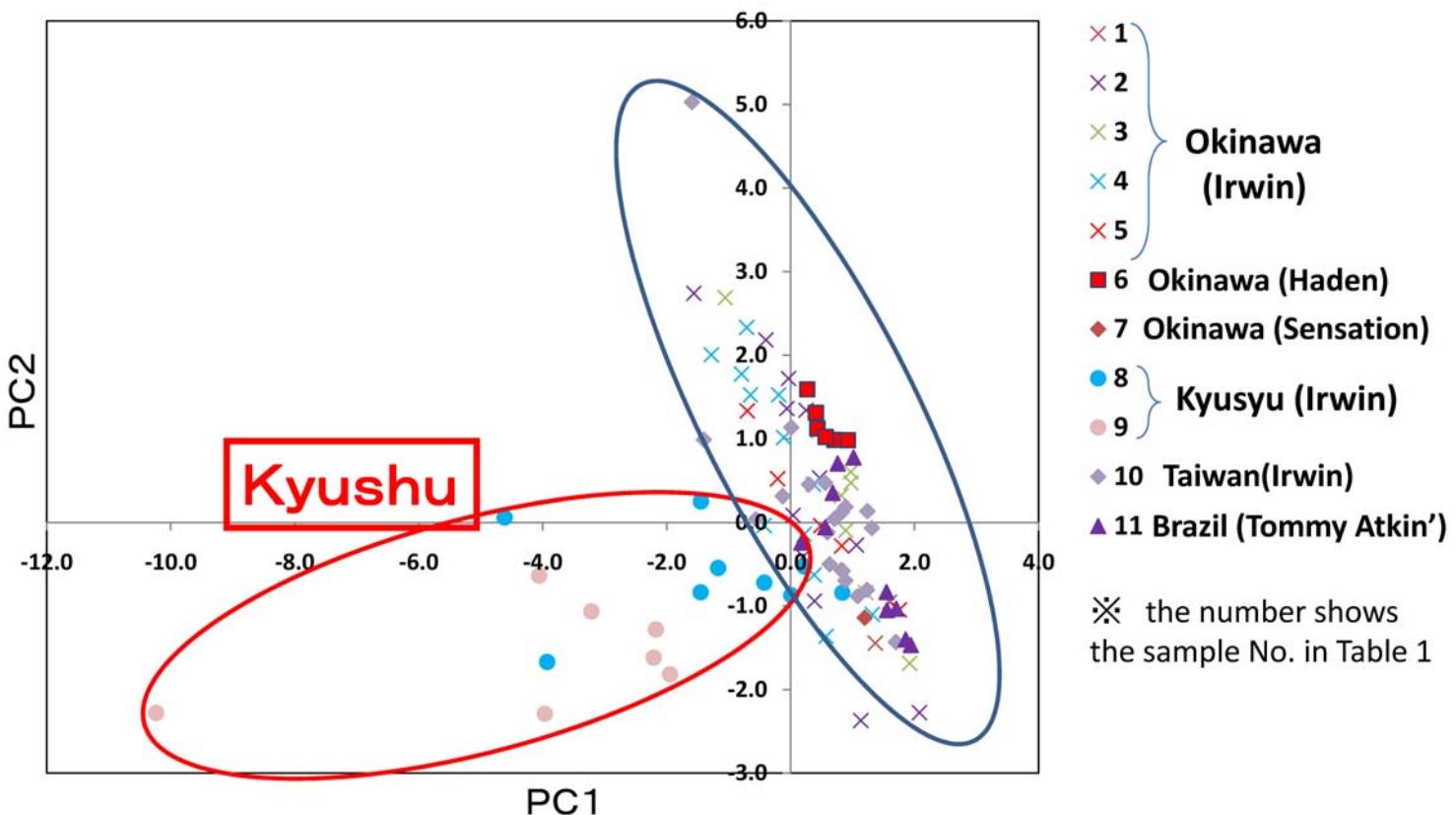


Fig.1 Result of principal component analysis using 9 elements between all samples
(Mg24, Mn55, Fe57, Ni60, Cu63, Rb85, Sr88, Cs133, Ba138)

次に、九州 2 地域産を除く、沖縄県 5 地域産、台湾産及びブラジル産についてのみ主成分分析を行った結果、両産地を区別することは困難であった (Fig.2)。最後に、沖縄県 (5 地域) 産、台湾産及びブラジル産のうち、分析対象を 2 地域に絞り込み主成分分

析した結果、台湾産とブラジル産を判別できる可能性が示唆された (Fig.3-1) が、ブラジル産と沖縄県産 (Fig.3-2) 及び台湾産と沖縄県産 (Fig.3-3) の主成分分析では産地を判別することは困難であった。

Table 1 Analytical results of the inorganic elements in mango seeds

	($\mu\text{g/g}$)											
sample No.	Mg24	Mn55	Fe57	Ni60	Cu63	Rb85	Sr88	Cs133	Ba138			
1-1	1521.835	6.864	20.157	0.314	3.793	7.020	0.485	0.086	0.123			
	34.621	0.114	0.424	0.016	0.075	0.065	0.083	0.009	0.009			
1-2	1403.274	8.352	21.309	0.340	5.302	4.444	0.713	0.048	0.081			
	117.691	0.618	1.853	0.038	0.394	0.355	0.058	0.005	0.009			
2-1	981.948	19.754	14.487	0.115	4.326	5.895	0.350	0.027	0.074			
	18.690	0.451	0.270	0.012	0.237	0.228	0.036	0.003	0.004			
2-2	1135.071	29.043	15.217	0.334	4.808	12.616	0.366	0.077	0.088			
	32.945	0.584	0.817	0.008	0.039	0.287	0.080	0.005	0.004			
2-3	1615.573	14.750	25.017	1.284	8.930	8.357	2.193	0.040	0.247			
	87.327	0.552	0.832	0.029	0.247	0.259	0.062	0.000	0.012			
2-4	1469.717	5.583	25.503	0.163	5.697	8.700	1.610	0.020	0.127			
	25.786	0.094	0.597	0.009	0.106	0.158	0.029	0.000	0.005			
2-5	1293.413	46.743	23.363	1.443	7.447	13.760	1.030	0.033	0.140			
	14.548	0.634	0.815	0.019	0.083	0.163	0.014	0.005	0.000			
2-6	1376.790	14.513	21.123	1.423	7.400	17.055	0.947	0.123	0.053			
	24.166	0.481	1.093	0.028	0.148	0.332	0.046	0.005	0.005			
2-7	2241.677	7.497	27.827	1.067	11.340	12.617	1.150	0.080	0.153			
	87.343	0.231	0.575	0.034	1.259	0.345	0.033	0.000	0.005			
2-8	2175.590	9.383	20.640	1.653	10.133	15.913	0.380	0.133	0.027			
	45.325	0.164	0.788	0.040	0.225	0.250	0.008	0.005	0.005			
2-9	2067.927	11.230	41.550	0.780	11.630	14.873	3.223	0.080	0.647			
	11.934	0.008	0.214	0.037	0.412	0.100	0.025	0.000	0.012			
2-10	1336.237	13.703	32.497	0.670	10.860	8.770	2.427	0.023	0.300			
	23.159	0.127	0.314	0.004	0.163	0.124	0.026	0.005	0.000			
2-11	1533.548	16.713	39.513	2.637	9.837	9.603	2.567	0.080	0.397			
	31.884	0.468	13.532	0.015	0.217	0.201	0.050	0.000	0.012			
2-12	2065.960	12.937	31.833	3.317	10.760	9.530	0.830	0.110	0.073			
	25.014	0.421	5.580	1.763	0.148	0.070	0.080	0.000	0.005			
3-1	678.482	3.344	14.218	0.140	5.918	7.692	1.656	0.021	0.297			
	40.608	0.116	0.318	0.021	0.578	0.368	0.087	0.002	0.011			
3-2	1160.777	8.891	17.604	0.153	6.901	5.236	2.434	0.021	0.688			
	12.266	0.107	0.292	0.025	0.608	0.110	0.051	0.001	0.010			
3-3	1923.653	6.447	18.960	0.417	10.793	3.037	4.137	0.003	0.487			
	29.463	0.076	0.170	0.012	0.285	0.038	0.059	0.005	0.005			
3-4	2535.987	13.127	30.723	0.703	11.107	7.663	4.880	0.010	0.517			
	43.520	0.176	0.214	0.147	0.177	0.117	0.086	0.000	0.005			
3-5	2006.770	6.747	18.500	-0.527	9.133	3.677	2.620	0.003	0.380			
	29.773	0.140	0.182	0.005	0.152	0.028	0.018	0.005	0.212			
3-6	1535.690	8.217	12.933	-0.247	10.288	3.733	3.700	0.000	0.670			
	19.903	0.097	0.224	0.019	0.192	0.070	0.078	0.000	0.008			
3-7	2180.073	6.797	17.840	-0.490	9.933	2.837	2.147	0.000	0.153			
	34.474	0.118	0.127	0.014	0.040	0.050	0.033	0.000	0.005			
3-8	2035.053	10.757	21.203	0.567	9.313	3.690	1.680	0.000	0.197			
	44.683	0.210	0.102	0.052	0.207	0.065	0.028	0.000	0.005			
4-1	1039.789	13.542	24.473	0.098	3.686	7.234	1.758	0.020	0.244			
	12.975	0.294	0.735	0.056	0.220	0.349	0.342	0.003	0.012			
4-2	1366.767	13.860	17.444	0.761	4.592	15.326	1.955	0.022	0.881			
	12.958	1.022	1.863	0.081	0.366	0.944	0.151	0.001	0.059			
4-3	1640.067	15.427	32.550	-0.453	12.140	16.340	3.073	0.020	0.247			
	41.368	0.538	0.498	0.005	0.380	0.291	0.054	0.000	0.008			
4-4	1487.847	18.293	27.393	0.743	9.266	11.957	1.727	0.020	0.230			
	55.530	0.849	1.335	0.021	0.204	0.269	0.092	0.000	0.018			
4-5	1929.140	7.090	19.877	0.297	8.013	17.277	2.217	0.033	0.123			
	21.527	0.134	0.375	0.005	0.224	0.128	0.028	0.005	0.040			
4-6	1938.093	11.593	26.927	0.400	13.317	17.133	3.807	0.020	0.300			
	7.803	0.047	0.465	0.008	0.085	0.061	0.021	0.000	0.050			
4-7	2436.583	9.940	18.810	0.407	7.410	21.253	2.347	0.027	0.297			
	10.960	0.570	1.094	0.048	0.503	0.066	0.105	0.005	0.109			
4-8	2599.723	12.600	32.470	0.350	13.367	15.497	1.393	0.020	0.107			
	84.696	0.258	0.574	0.016	0.388	0.446	0.048	0.000	0.005			
4-9	3279.437	21.537	26.457	0.600	12.610	17.877	1.283	0.030	0.303			
	101.191	0.819	0.793	0.022	0.178	0.523	0.031	0.000	0.012			
4-10	1725.033	6.810	17.643	0.143	8.537	16.140	1.743	0.067	0.170			
	58.306	0.147	0.154	0.088	0.249	0.495	0.078	0.052	0.085			
4-11	2515.487	12.220	25.337	0.120	40.393	8.077	2.783	0.010	0.250			
	203.774	1.116	2.517	0.016	0.844	0.776	0.173	0.000	0.022			
4-12	2368.773	7.557	26.720	0.043	8.787	11.763	2.133	0.030	0.193			
	88.382	0.399	2.457	0.012	0.384	0.408	0.190	0.000	0.028			
5-1	1164.105	4.079	15.056	0.057	5.742	4.008	1.671	0.022	0.399			
	21.125	0.040	0.581	0.082	0.975	0.114	0.061	0.002	0.030			
5-2	1717.397	17.793	27.113	0.487	10.793	13.677	4.450	0.020	0.450			
	16.037	0.097	0.154	0.009	0.301	0.116	0.036	0.000	0.005			
5-3	1230.737	7.200	19.470	0.110	7.967	10.637	3.510	0.010	0.133			
	27.787	0.193	0.407	0.008	0.144	0.274	0.098	0.000	0.005			
5-4	1508.117	9.537	21.823	0.317	9.320	14.820	4.767	0.020	0.310			
	20.462	0.074	0.103	0.005	0.104	0.179	0.041	0.000	0.000			
5-5	1327.903	10.140	23.000	0.190	8.513	12.587	2.727	0.020	0.333			
	9.198	0.028	0.466	0.024	0.049	0.111	0.009	0.000	0.005			
Okinawa (haden)	6-1	1692.587	14.633	28.817	0.290	12.180	7.243	0.063	0.023	0.357		
	6-2	1939.243	14.100	30.083	0.283	12.223	7.743	0.200	0.020	0.433		
	6-3	1939.013	13.460	31.360	0.280	13.140	8.633	0.250	0.020	0.433		
	6-4	1433.637	13.947	26.150	0.233	13.433	6.313	0.903	0.010	0.170		
	6-5	1579.977	15.517	28.207	0.320	12.213	7.230	1.450	0.020	0.400		
	6-6	1818.480	12.813	26.873	0.250	11.183	6.307	1.227	0.010	0.417		
okinawa (sensation)	6-7	1614.400	9.793	15.200	-0.953	6.260	8.557	2.130	0.010	0.063		
	7-1	1614.400	9.793	15.200	-0.953	6.260	8.557	2.130	0.010	0.063		
	7-2	1614.400	9.793	15.200	-0.953	6.260	8.557	2.130	0.010	0.063		
	7-3	1614.400	9.793	15.200	-0.953	6.260	8.557	2.130	0.010	0.063		
	7-4	1614.400	9.793	15.200	-0.953	6.260	8.557	2.130	0.010	0.063		
	7-5	1614.400	9.793	15.200	-0.953	6.260	8.557	2.130	0.010	0.063		

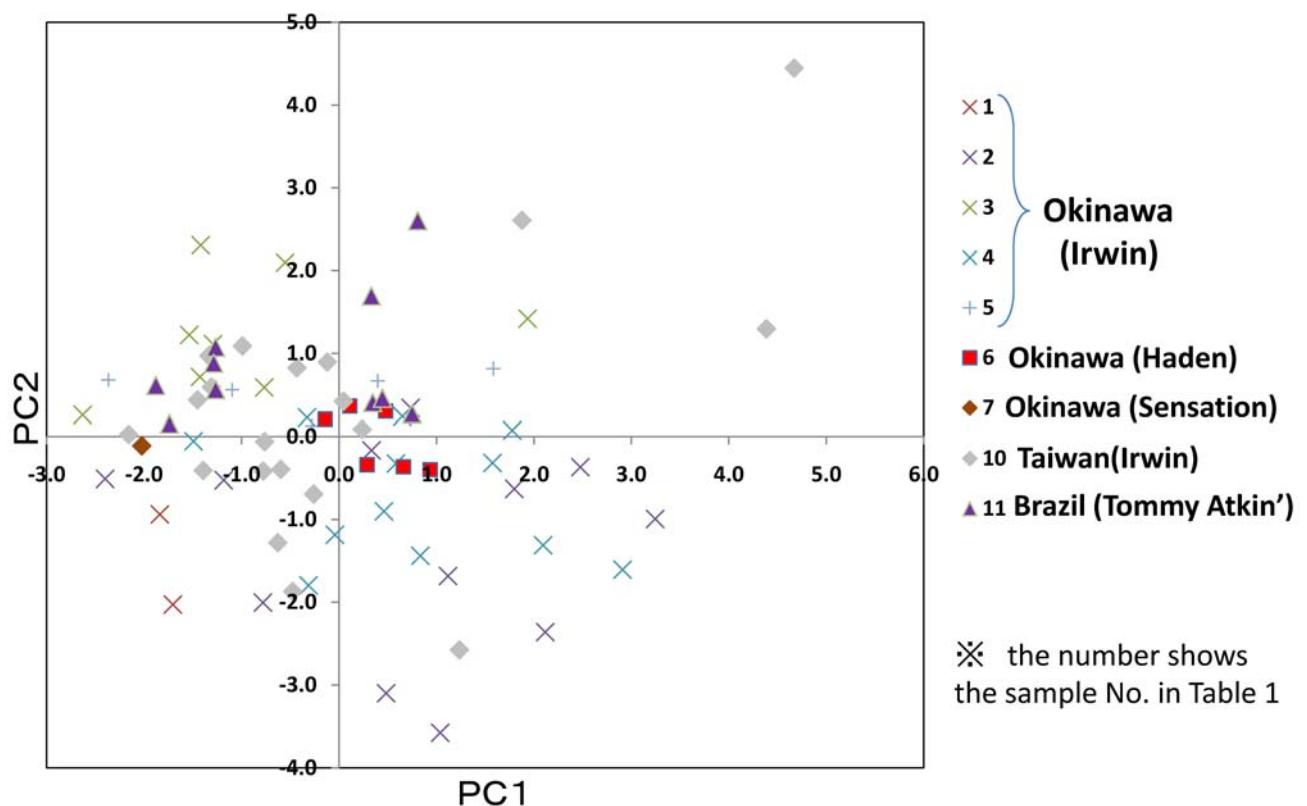


Fig.2 Result of principal component analysis using 9 elements between Okinawa, Taiwan and Brazil
(Mg24, Mn55, Fe57, Ni60, Cu63, Rb85, Sr88, Cs133, Ba138)

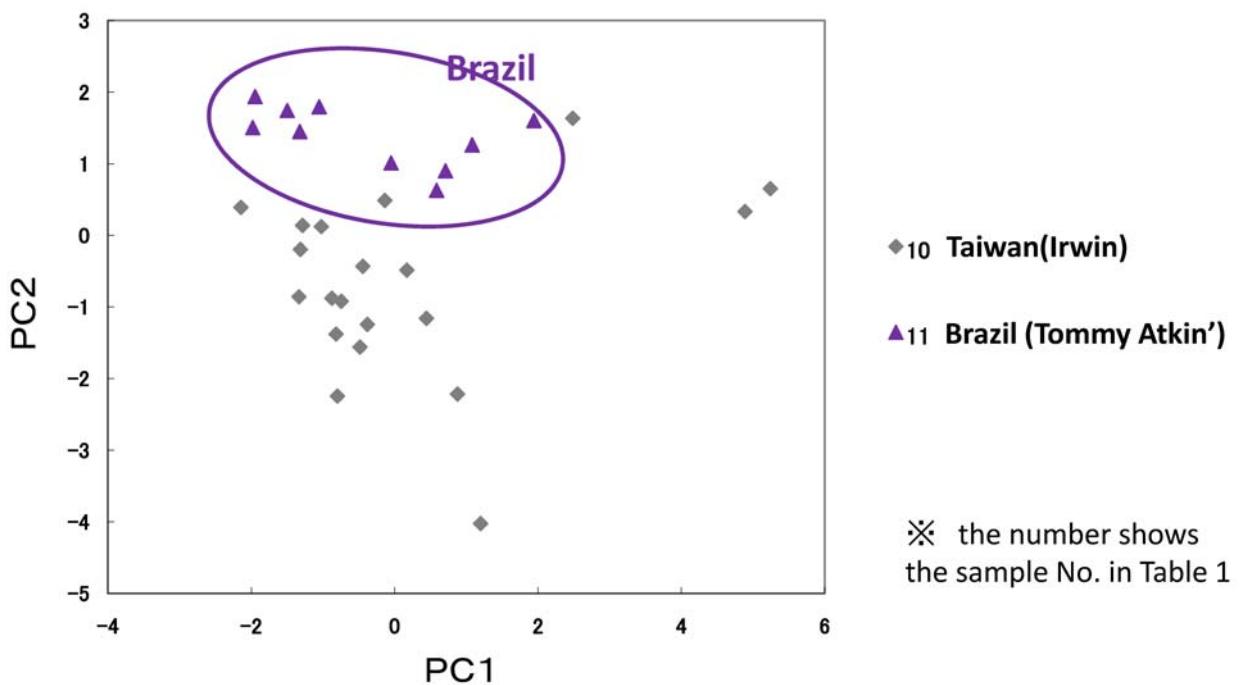


Fig.3-1 Result of principal component analysis using 9 elements between Taiwan and Brazil
(Mg24, Mn55, Fe57, Ni60, Cu63, Rb85, Sr88, Cs133, Ba138)

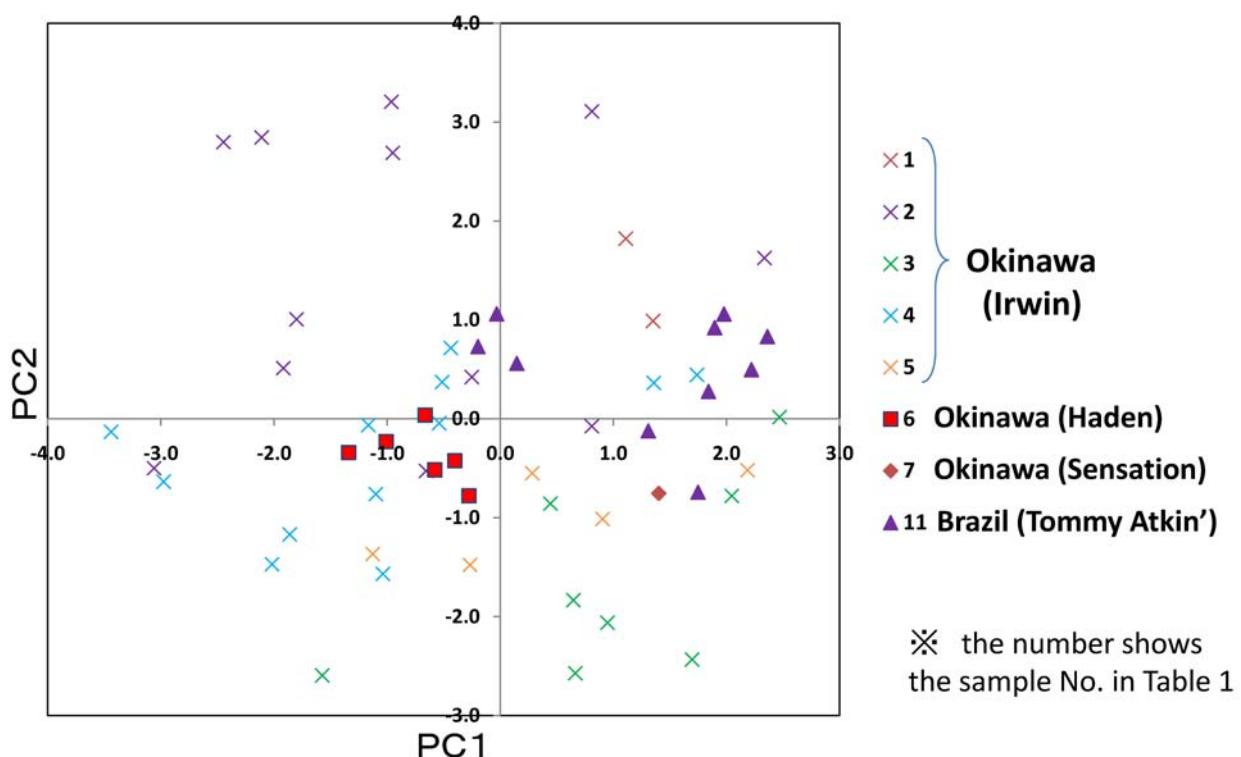


Fig. 3-2 Result of principal component analysis using 9 elements between Okinawa and Brazil
(Mg24, Mn55, Fe57, Ni60, Cu63, Rb85, Sr88, Cs133, Ba138)

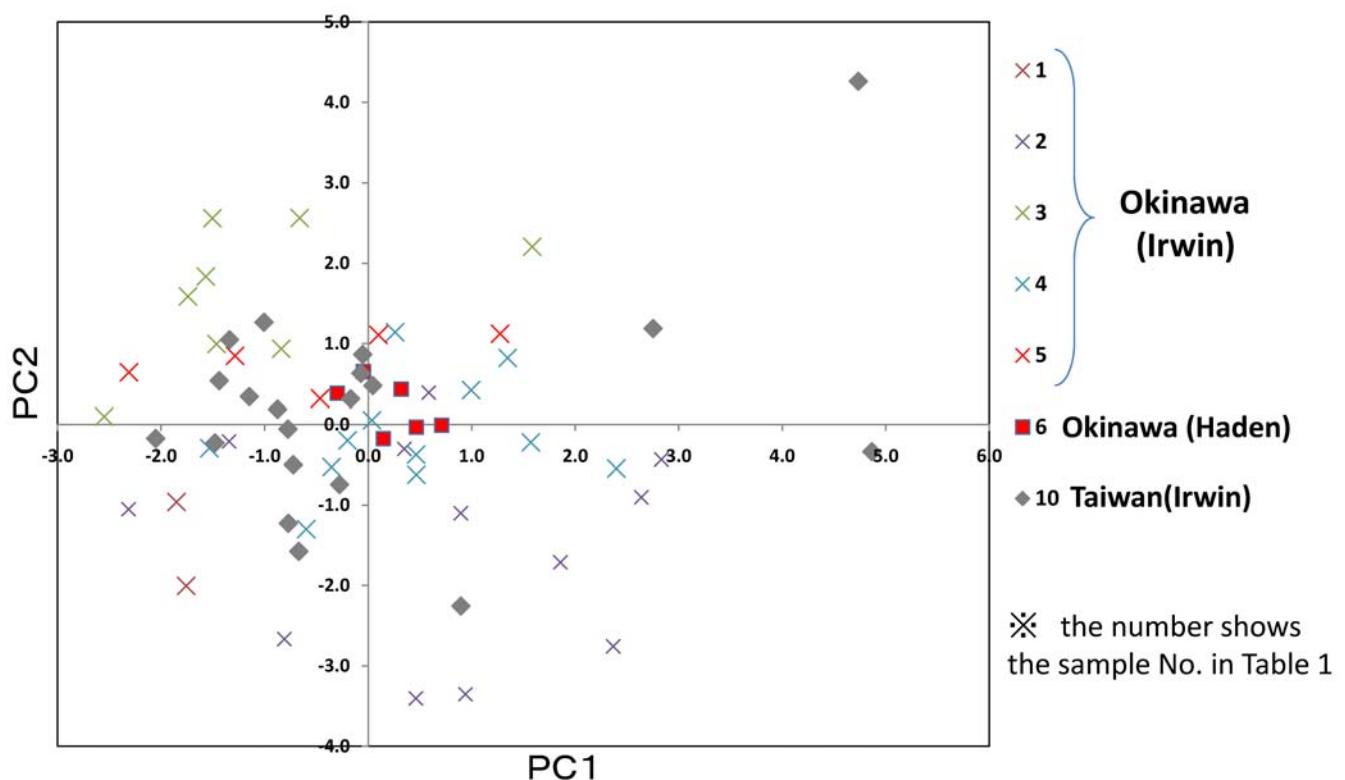


Fig. 3-3 Result of principal component analysis using 9 elements between Okinawa and Taiwan
(Mg24, Mn55, Fe57, Ni60, Cu63, Rb85, Sr88, Cs133, Ba138)

3.3 考 察

マンゴーの種子中の微量無機元素を定量し、得られた定量結果を主成分分析により統計処理した結果、全試料を産地ごとに全て区別することは困難であるが、ブラジル産と台湾産を分析対象とした主成分分析結果のように、比較検討する産地を絞り込むことにより判別が可能になる場合があると思われる。ICP-MSによる微量無機元素含有量から産地を判別するための今後の課題として、各地域の同一品種の種子による比較及び各品種の同一環境での比較を検討する必要がある。さらに今回は主成分分析により産地判別の検討を行ったが、判別分析やクラスター分析等、他の多変量解析による産地判別の可能性を探る必要がある。

4. 要 約

ICP-MSによるマンゴーの種子中の微量無機元素含有量から主成分分析を行った結果、九州2地域産とそれ以外の産地とを区別することができる可能性が有る。今回分析対象とした試料を主成分分析で各々明確に区別することは困難であるが、主成分分析で比較検討する産地を絞り込むことにより、判別も可能になる場合があると思われる。

文 献

- 1) 竹元賢治、渡邊裕之、三枝朋樹：関税中央分析所報、**47**, 5 (2007).
- 2) 上野勝、三浦誠、三浦徹、渡邊裕之、三枝朋樹：関税中央分析所報、**48**, 5 (2008).
- 3) 三浦徹、片山貴之、三枝朋樹：関税中央分析所報、**49**, 29 (2009).
- 4) 隅野隆永、山崎幸彦：関税中央分析所報、**49**, 65 (2009).
- 5) 山崎幸彦、緋田敬士、隅野隆永：関税中央分析所報、**48**, 61 (2008).
- 6) 渡邊裕之、法邑雄司、堀田博：関税中央分析所報、**47**, 15 (2007).