

報 文

ネギの産地判別のための無機元素測定法の確立と予備的検討

有山 薫¹, 堀田 博¹, 安井 明美¹Establishment of an inorganic elements measuring method for
determining the geographic origin of Welsh onion
and preliminary examinationKaoru ARIYAMA¹, Hiroshi HORITA¹ and Akemi YASUI¹¹ National Food Research Institute, 2-1-12, Kannondai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8642

(Received 24 April 2003, Accepted 20 August 2003)

A method to quantify 22 inorganic elements in order to determination of the geographic origin of Welsh onion (*Allium fistulosum* L.) was established. A sodium extraction method with 1% HCl and an acid digestion method with HNO₃/HClO₄ and HNO₃/HClO₄/HF were studied and compared by using certified reference materials of Spinach Leaves and Apple Leaves. As a result, we applied a Na extraction method with 1% HCl and a HNO₃/HClO₄/HF digestion method to an inorganic elements measurement of Welsh onion. After analyzing different parts (lower, middle and upper, as well as outer and center) of Welsh onion, we decided to analyze a 10 cm part located in the lower part of Welsh onion and 22 elements. We determined Na by flame atomic absorption spectroscopy; Mg, P, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr and Ba by ICP-AES; and Al, Co, Ni, Rb, Mo, Cd, Cs, La, Ce, Tl and Pb by ICP-MS in sample solutions. A principal component analysis using 22 elements for 47 Japanese and 15 Chinese samples showed a different tendency, and suggested that Chinese Welsh onions could be distinguished from Japanese ones.

Keywords : Welsh onion; geographic origin; inorganic elements measurement; principal component analysis; acid digestion.

1 緒 言

2000年に「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)が改正され、すべての生鮮食品について原産地表示が義務付けられた。しかしその後、食品表示の偽装が次々と明らかになることにより、食品表示に対する国民の不信感が高まり、表示の徹底が行政側に求められるようになった。また、近年海外からの生鮮野菜等の輸入急増がその国内価格を下落させ、農家経営を大きく圧迫していることから、2001年4月から半年間、ネギ・生シタケ・イグサを対象とした暫定のセーフガードが中国に対して発動されており、国内農家の優位性を保つためにも食品の原産地表示の徹底が求められている。このような

情勢に対応して、JAS法に基づく原産地表示が適性に行われるようにするためには、表示の正当性を検証する技術の開発が必要である。そこで本研究では、ネギ(白ネギ又は根深ネギ)の原産国を判別する技術の開発を目的として研究を進めている。

DNAにより品種を判別する手法はコメで信頼性の高い手法として既に実用化されている¹⁾²⁾。しかし、この手法では産地の判別はできず、ネギのように商社等が日本の種子を海外に持ち込んで開発輸入するような場合には対応できない。

成分による産地判別の研究は、欧州を中心にワイン^{3)~9)}、オレンジジュース¹⁰⁾¹¹⁾、コーヒー¹²⁾¹³⁾、茶^{14)~16)}など、主に加工食品を対象にしてかなり以前から行われている。日本では最近になって盛んに行われるようになったが報告例は少なく、玄米^{17)~19)}などで行われている。これらの産地判

¹ 独立行政法人食品総合研究所: 305-8642 茨城県つくば市観音台2-1-12

別手法は無機元素組成及び同位体比によるものが主流である。本研究では無機元素組成に着目して、ネギの無機元素測定法を確立し、国産ネギ 47 検体と中国産ネギ 15 検体に適用して産地判別の予備的検討を行った。

食品や生体試料に存在する無機元素を定量分析する手法としては、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) が多元素を同時に定量することができる手法として広く用いられている。しかし、これらの手法で正確に多元素の定量を行うには、試料の前処理方法が重要になってくる。試料中の元素の揮散や容器への吸着を防ぎ、試料を完全に分解する必要のあることから、多元素定量分析のための前処理法としては酸分解法が適した分解法として広く行われているが、植物体を対象として酸分解する場合には注意を要する。酸分解では、硝酸が通常用いられるが、植物体中に存在するケイ酸化合物に捕そく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、正確に定量できないことが知られているためである²⁰⁾。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が、危険な試薬であるため、できれば使用したくない試薬である。本研究では高価な機器を必要とせず、多数の試料を同時に分解できるホットプレートを使用し、ネギに含まれる多くの元素をより迅速で正確に定量するために過塩素酸を用いた、 $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ 及び $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ による酸分解法の検討を行い、ネギの無機元素定量分析に適用した。

ネギの分析では、ネギの部位別 (下部, 中部, 上部及び外側, 中心部) に無機元素の定量分析を行うことで、部位による無機元素含有量の変動を調べ、産地判別に用いる元素と分析対象部位を決めるとともに、ネギ表面に付着している土の影響についても調べた。こうして確立したネギの産地判別のための無機元素分析法により、国産 47 検体及び中国産 15 検体のネギについて 22 無機元素の定量分析を行った。産地判別の予備的検討として、得られた結果について主成分分析を行ったところ、国産と中国産との間で無機成分組成に異なった傾向が見られたので報告する。

2 実験

2.1 試薬

水はミリポア製の、逆浸透膜処理をする Milli-RO システムを通したもの (RO 水) と、更に活性炭、イオン交換、精密濾過処理をする super-Q システムを通したもの (superQ 水) を用いた。試料の分解には関東化学製の原子吸光分析用、60% 硝酸、60% 過塩素酸及び 49.5% フッ化水素酸を用いた。1% 塩酸抽出には和光純薬製の精密分析用、20% 塩酸を用いた。

フレイム原子吸光分析法 (FAAS)、ICP-AES 及び ICP-MS 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と SPEX 製の混合標準溶液 XSTC-1 を単独又は混合して調製した。

2.2 試料

試料の前処理と測定法の検討及び精度管理には、National Institute of Standards & Technology (NIST) の標準物質、Spinach Leaves (SRM1570a) と Apple Leaves (SRM1515) を用いた。原産地の判別手法の開発では、いかにして由来のはっきりした試料を入手するかが、乗り越えるべき最も困難な問題の一つである。本研究で対象としたネギ (白ネギ又は根深ネギ, *Allium fistulosum* L.) は近畿地方と四国の東側を除いて全国的に栽培されているため、東京都、山梨県、岐阜県、滋賀県、三重県、京都府、大阪府、奈良県、和歌山県、香川県、徳島県、高知県、沖縄県を除いた国内 34 道県の 43 産地から 47 検体を直接産地から入手した。中国産ネギは主に山東省、上海、福建省の 3 産地で時期をずらして栽培されたものが輸入されているため、これらの産地から別のロットのものを、それぞれ 10, 4, 1 検体の計 15 検体を商社を通じて入手した。ネギはそれぞれ同一ロットの 2001 年 7 月～2002 年 8 月産のものを約 5 kg 分入手した。なお、ネギ試料はいずれもすぐに店頭で売られるように外側の皮をはいで調製しており、見た目には土がほとんど付着していない状態である。

ネギ試料は 25 本分を水道水、RO 水、superQ 水で順次洗浄し、セラミック包丁と測定対象元素の溶出が確認されなかったチタンコート刃のクッキングカッター (日立製、VA-PRO3) を用いて粉碎して測定用試料とした。ネギの部位別分析では、下部、中部、上部として、それぞれ基部から 1 cm 上の上部 10 cm の部位、白い部分と緑色の部分の境目から 5 cm 下の下部 10 cm の白又は薄い緑色の部位、白い部分と緑色の部分の境目から 5 cm 上の上部 10 cm の緑色の部位を 25 本分採取して試料とした。ネギの外側と中心部の分析では、入手したネギの下部 10 cm について、外側 1 枚目、2 枚目、それより中心側の 3 部位に分け、それぞれ 25 本分採取して試料とした。ネギ試料の水分量は、常圧 70℃ で 52 時間以上乾燥させて求め、この水分量から酸分解した試料の乾重量を換算した。無機元素の含有量は乾重量当たりで示した。

2.3 装置及び測定条件

FAAS による Na 測定には、日本ジャーレルアッシュ製 SOLAAR969 を用いた。ICP-AES による測定には、多元素同時分析可能な、Leeman Labs 製、JICP-PS3000UV を用いた。ICP-MS による測定には、日本電子製二重収束型 JMS-PLASMAX2 を用いた。FAAS、ICP-AES 及び ICP-MS の測定条件を Table 1 に示す。

Table 1 Operating conditions for FAAS, ICP-AES and ICP-MS instruments

FAAS	NIPPON Jarrel-Ash, SOLAAR969	ICP-MS	JOEL, JMS-PLASMAX2
Flame condition		Plasma condition	
Flame type	Air-C ₂ H ₂	RP power	1.3 kW
Fuel flow rate	1.2 l/min	Plasma gas	14.0 l/min
Burner type	50 mm	Auxiliary gas	0.7 l/min
Element	Wavelength	Nebulizer gas	0.96 l/min
Na	589.0 nm	Resolution: 500	
		Main slit	1400
		α slit	12
		Collect slit	294
		Element	<i>m/z</i>
		Cd	111
		In	115
		Te	125
		Cs	133
		La	139
		Ce	140
		Nd	146
		Sm	149
		Eu	153
		Tb	159
		Yb	172
		W	182
		Tl	205
		Pb	208
		Resolution: 3000	
		Main slit	201
		α slit	2.5
		Collect slit	50
		Element	<i>m/z</i>
		Al	27
		Co	59
		Ni	60
		Rb	85
		Mo	98
ICP-AES	Leeman Labs, JICP-PS3000UV		
Plasma condition			
RP power	1.0 kW		
Plasma gas	13 l/min		
Auxiliary gas	—		
Nebulizer gas	40 psi		
Element	Wavelength		
B	249.677 nm		
P	214.910 nm		
K	766.490 nm		
Mg	279.553 nm		
Ca	393.366 nm		
Mn	257.610 nm		
Fe	238.204 nm		
Cu	324.754 nm		
Zn	213.856 nm		
Sr	421.552 nm		
Ba	493.409 nm		

2・4 酸分解と ICP-AES 及び ICP-MS による無機元素の測定

ICP-AES と ICP-MS で定量する元素の試料溶液は、ホットプレートを用いた HNO₃/HClO₄ 及び HNO₃/HClO₄/HF による酸分解で調製し、測定結果を比較した。HNO₃/HClO₄ 分解では、乾重量で約 0.5 g に相当する、試料約 5 g を耐熱性テフロンピーカーに正確に量り取り、60% 硝酸を 10 ml 加えてテフロン製時計皿をかぶせ、家庭用ホットプレートで穏やかに加熱した (約 120℃)。褐色のガスが発生する激しい反応が収まったらホットプレートから下ろし、60% 過塩素酸 2.5 ml を加えて加熱した。約 200℃ まで徐々に温度を上げながら分解を続け、分解液が無色あるいは淡黄色になったら時計皿を外し、乾固直前まで濃縮した。HNO₃/HClO₄/HF 酸分解では、上記と同様に分解液が無色あるいは淡黄色になるまで分解した後ホットプレートから下ろし、49.5% フッ化水素酸を 2 ml 加えて約 40 分間加熱をして時計皿を外し、フッ化水素酸を除去するために、約 230℃ まで温度を上げて蒸発・乾固させた。分解残留物に 1 mol/l 硝酸を少量加え、ホットプレート上で加温・溶解した後、ICP-MS に用いる内標準用 In を定容後

5 µg/l になるように加えた、容量 50 ml のホウケイ酸ガラス製メスフラスコに洗い込んだ。同じ操作を更に 4 回繰り返して、放冷後、1 mol/l 硝酸で定容し、試料溶液とした。フッ化水素酸を用いないで分解した場合には、分解されないケイ酸化合物を除去するために、孔径 0.45 µm のメンブランフィルター (親水性 PTFE 製) で濾過し、試料溶液とした。一連の操作は 3 点併行で行い、試料を加えないで同様の操作をした空試験用溶液も 3 点調製した。

ICP-AES による測定は、多元素混合標準を調製し、発光強度と濃度で検量線を作成する検量線法により、多元素同時測定で行った。

ICP-MS による測定は、分解能 500 と 3000 に分け、In を内標準とした質量スペクトル強度の比と濃度で検量線を作成する内標準法で行った。Ni の測定では、Ni の *m/z* = 59.930789 のピーク近くに現れる ¹⁶O₂²⁸Si の *m/z* = 59.966750 及び ¹⁸O¹H⁴⁰Ar の *m/z* = 58.977192 のピークが測定の妨げになり、Co の測定では、Co の *m/z* = 58.933198 のピーク近くに現れる ¹⁸O¹H⁴⁰Ar の *m/z* = 58.969367 のピークが測定の妨げになるが、いずれも分解能 3000 で測定することにより、妨害となる多原子イオン

Table 2 Analytical results of Spinach Leaves (NIST CRM1570a) obtained FAAS after 1% HCl extraction and by ICP-AES and ICP-MS after digestion with HNO₃/HClO₄ and HNO₃/HClO₄/HF

Element	Instrument	Measured value ^{a)}			Certified value
		HNO ₃ /HClO ₄	HNO ₃ /HClO ₄ /HF	1% HCl extraction	
		wt% ^{b)}			wt%
P	ICP-AES	0.529 ± 0.019	0.523 ± 0.002		0.518 ± 0.011
K	ICP-AES	2.78 ± 0.05	2.81 ± 0.02		2.903 ± 0.052
Ca	ICP-AES	1.48 ± 0.07	1.52 ± 0.04		1.527 ± 0.041
Na	FAAS			1.91 ± 0.04	1.818 ± 0.043
Mg	ICP-AES	0.920 ± 0.002	0.908 ± 0.004		(0.89) ^{c)}
		μg/g ^{b)}			μg/g
B	ICP-AES	33 ± 4.0	4.8 ± 0.9		37.6 ± 1.000
Al	ICP-MS	232 ± 3	295 ± 3		310 ± 11
Fe	ICP-AES	255 ± 7	257 ± 2		
Co	ICP-MS	0.35 ± 0.03	0.32 ± 0.02		0.39 ± 0.05
Ni	ICP-MS	1.97 ± 0.10	1.98 ± 0.06		2.14 ± 0.1
Cu	ICP-AES	11.8 ± 0.1	12.3 ± 0.0		12.2 ± 0.6
Zn	ICP-AES	82 ± 2	81 ± 1		82 ± 3
Mn	ICP-AES	72.3 ± 5.9	74.4 ± 0.2		75.9 ± 1.9
Rb	ICP-MS	11.9 ± 0.4	12.6 ± 0.1		(12.7) ^{c)}
Sr	ICP-AES	49.7 ± 0.7	50.6 ± 0.5		55.6 ± 0.8
Mo	ICP-MS	0.36 ± 0.01	0.37 ± 0.00		
Cd	ICP-MS	3.01 ± 0.02	2.98 ± 0.05		2.89 ± 0.07
Te	ICP-MS	0.848 ± 0.062	0.828 ± 0.108		
Cs	ICP-MS	0.022 ± 0.000	0.024 ± 0.000		
Ba	ICP-AES	6.2 ± 0.1	7.9 ± 0.1		
La	ICP-MS	0.32 ± 0.04	0.31 ± 0.08		
Ce	ICP-MS	0.234 ± 0.013	0.253 ± 0.005		
Nd	ICP-MS	0.095 ± 0.005	0.104 ± 0.006		
Eu	ICP-MS	0.003 ± 0.000	0.005 ± 0.000		(0.0055) ^{c)}
Tl	ICP-MS	0.021 ± 0.001	0.022 ± 0.001		
Pb	ICP-MS	0.19 ± 0.03	0.20 ± 0.01		(0.20) ^{c)}

a) Mean ± SD (n = 3); b) The units indicate the concentration unites of the elements on the dry weight basis; c) Reference values

によるピークから分けることができた。Mo の測定は、 $m/z = 95$ で行う報告もあるが、今回行った標準物質やネギの測定では、マトリックス成分由来と思われるスペクトル干渉を除去することができなかったため、 $m/z = 98$ で測定した。この m/z では、多原子イオンによる干渉は確認されず、十分な精確さで標準物質の定量を行うことができた。

2.5 塩酸抽出と FAAS による Na の測定

Na 定量用の試料溶液は、ネギ中の Na 含有量が少ないこと、酸分解に用いる酸に含まれる Na により空試験値が高くなることから、1% 塩酸抽出で調製した。乾重量で約 0.3 g に相当する、試料約 3 g を容量 50 ml のポリプロピレン製保存瓶に正確に量り取り、全体で約 1% になるように、1.15% 塩酸を 17.3 ml 加え、常温で 1 時間振り混ぜた。耐酸耐アルカリ性沓紙で沓過し、試料溶液とした。一連の操作は 3 点併行で行い、試料の代わりに superQ 水を 2.7 ml 加えて同様の操作をした、空試験用溶液も 3 点調製した。

FAAS による測定は、吸光度と濃度で検量線を作成する検量線法で行った。Na 濃度は、量り取った試料量 (g)

と、別に測定した水分 (%) から算出した試料中の水分量 (ml) を、抽出用塩酸 17.3 ml に足すことで試料溶液量 (ml) を算出し、この値と FAAS により定量した Na 濃度 (mg/l) を用いて、乾重量当たりの Na 濃度 (μg/g) として求めた。

2.6 統計処理

基本的な統計処理にはマイクロソフト製の Excel 2000 を、正規性の検定にはstattソフトジャパン製の STATISTICA Pro 2000 を、主成分分析にはエスミ製の Excel 多変量解析, Ver. 4.0 を用いた。

3 結果及び考察

3.1 標準物質の分析

Spinach Leaves と Apple Leaves について、フッ化水素酸を使用しない HNO₃/HClO₄ と使用する HNO₃/HClO₄/HF により分解し、無機元素を測定した (Table 2, Table 3)。Spinach Leaves, Apple Leaves 共に B と Al で保証値又は参照値と一致しなかった。B については、フッ化水素酸を使用しない分解では測定値が保証値よりもやや小さく、使用することにより著しく小さな値となった。過塩素

Table 3 Analytical results of Apple Leaves (NIST CRM1515) obtained by FAAS after 1% HCl extraction and by ICP-AES and ICP-MS after digestion with HNO₃/HClO₄ and HNO₃/HClO₄/HF

Element	Instrument	Measured value ^{a)}			Certified value
		HNO ₃ /HClO ₄	HNO ₃ /HClO ₄ /HF	1% HCl extraction	
		wt% ^{b)}		wt%	
P	ICP-AES	0.158 ± 0.002	0.156 ± 0.005	0.159 ± 0.011	
K	ICP-AES	1.58 ± 0.03	1.60 ± 0.05	1.61 ± 0.02	
Ca	ICP-AES	1.52 ± 0.03	1.52 ± 0.04	1.526 ± 0.015	
Mg	ICP-AES	0.244 ± 0.005	0.253 ± 0.004	0.271 ± 0.008	
		μg/g ^{b)}		μg/g	
B	ICP-AES	14 ± 0	2 ± 2	27 ± 2	
Na	FAAS			24.4 ± 1.2	
Al	ICP-MS	178 ± 16	259 ± 5	286 ± 9	
Mn	ICP-AES	51.9 ± 1.0	53.4 ± 1.2	54 ± 3	
Fe	ICP-AES	69 ± 2	73 ± 1	83 ± 5	
Co	ICP-MS	0.07 ± 0.00	0.09 ± 0.01	(0.09) ^{c)}	
Ni	ICP-MS	0.85 ± 0.04	0.91 ± 0.03	0.91 ± 0.12	
Cu	ICP-AES	5.5 ± 0.2	5.4 ± 0.2	5.64 ± 0.24	
Zn	ICP-AES	12 ± 1	13 ± 1	12.5 ± 0.3	
Rb	ICP-MS	11.3 ± 0.4	10.5 ± 0.5	10.2 ± 1.5	
Sr	ICP-AES	21.7 ± 0.4	21.9 ± 0.6	25 ± 2	
Mo	ICP-MS	0.10 ± 0.01	0.09 ± 0.05	0.094 ± 0.013	
Cd	ICP-MS	0.019 ± 0.001	0.021 ± 0.001	0.013 ± 0.002	
Te	ICP-MS	1.06 ± 0.06	1.22 ± 0.16		
Cs	ICP-MS	0.007 ± 0.001	0.006 ± 0.000		
Ba	ICP-AES	47.8 ± 1.0	47.8 ± 1.7	49 ± 2	
La	ICP-MS	21.2 ± 0.8	15.6 ± 0.3	(20) ^{c)}	
Ce	ICP-MS	3.76 ± 0.08	2.97 ± 0.03	(3) ^{c)}	
Nd	ICP-MS	18.4 ± 0.1	16.2 ± 0.0	(17) ^{c)}	
Sm	ICP-MS	3.21 ± 0.08	2.80 ± 0.01	(3) ^{c)}	
Eu	ICP-MS	0.278 ± 0.008	0.262 ± 0.013	(0.2) ^{c)}	
Tb	ICP-MS	0.415 ± 0.010	0.367 ± 0.002	(0.4) ^{c)}	
Yb	ICP-MS	0.208 ± 0.006	0.190 ± 0.005	(0.3) ^{c)}	
W	ICP-MS	0.007 ± 0.000	0.009 ± 0.000	(0.007) ^{c)}	
Tl	ICP-MS	0.016 ± 0.001	0.013 ± 0.000		
Pb	ICP-MS	0.53 ± 0.02	0.45 ± 0.01	0.470 ± 0.024	

a) Mean ± SD (n = 3); b) The units indicate the concentration unites of the elements on the dry weight basis; c) Reference values

酸及びフッ化水素酸処理により B が揮散した可能性があるが、原因の検討は行っていない。Al については、フッ化水素酸を使用しないと、保証値よりも小さな測定結果となったが、フッ化水素酸を使用することにより改善した。これは、フッ化水素酸処理をしないと、ケイ酸成分に取り込まれている Al が遊離されないためと考えられる。ただし、既にケイ酸化合物という形で取り込まれている Al が遊離されないのか、分解中に一部の Al がケイ酸成分に取り込まれ、その Al が遊離されないのか、あるいはその両方なのかについては検討していない。Spinach Leaves の他の元素については、保証値又は参照値とよく一致し、フッ化水素酸使用の有無による差はなかった。Apple Leaves については、Fe もフッ化水素酸を使用しないと、やや小さな測定結果となった。ほかに、Cd, Yb において、保証値又は参照値との一致が悪かった。Cd は保証値に比べて大きな測定結果となった。これは ⁹⁵Mo¹⁶O の m/z = 110.900753 のピークと ¹¹¹Cd の m/z = 110.904182 のピークとの重なりが原因として考えられたが、¹¹²Cd 及び ¹¹⁴Cd

でもほぼ同じ測定結果になったことから原因は特定できなかった。Yb については保証値は設定されていないが、参照値よりも小さな測定結果となった。これについても原因は分からなかった。他の元素については、おおむね保証値又は参照値との一致がよく、フッ化水素酸処理の有無による差もほとんどなかった。

3.2 ネギの下部, 中部, 上部の部位別分析

ネギにおいてフッ化水素酸処理の有無による分析結果の違いを調べたところ、Al のみでケイ酸化合物による影響が確認された。本研究では、ネギに含まれる可能な限り多くの元素を分析対象にするためにフッ化水素酸を用いた HNO₃/HClO₄/HF により酸分解を行うこととした。

標準物質の分析で定量した 30 元素のうち、B を除いた 29 元素の検出限界を Table 4 に示す。通常、検出限界以上、かつ定量限界未満の分析値はこん跡量として扱うが、こん跡量では数値でないため統計解析ができない。未検出 (ND) の場合にはゼロとして扱ったが、こん跡量でも検出

Table 4 Analytical results for lower, middle and upper parts of Welsh onion samples obtained by FAAS, ICP-AES and ICP-MS

Element	Instrument	Measured value ^{a)}			Detection limit ^{g)}
		Lower ^{b)}	Middle ^{c)}	Upper ^{d)}	
		wt% ^{e)}			wt%
P	ICP-AES	0.383 ± 0.014	0.366 ± 0.012	0.433 ± 0.015	0.002
K	ICP-AES	1.43 ± 0.05	1.73 ± 0.07	2.15 ± 0.06	0.008
Ca	ICP-AES	0.321 ± 0.024	0.360 ± 0.023	0.566 ± 0.004	0.0008
		µg/g ^{e)}			µg/g
Na	FAAS	99 ± 0	113 ± 5	114 ± 2	1
Mg	ICP-AES	1186 ± 93	1169 ± 75	1765 ± 53	1
Al	ICP-MS	8.8 ± 0.4	11.3 ± 0.5	47.6 ± 3.4	0.5
Mn	ICP-AES	17.9 ± 0.1	28.6 ± 1.6	49.7 ± 1.0	0.4
Fe	ICP-AES	18 ± 1	25 ± 1	66 ± 2	3
Co	ICP-MS	0.12 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.01
Ni	ICP-MS	1.41 ± 0.02	1.14 ± 0.04	1.40 ± 0.04	0.04
Cu	ICP-AES	2.3 ± 0.1	2.4 ± 0.1	2.8 ± 0.1	0.9
Zn	ICP-AES	22 ± 1	19 ± 1	20 ± 1	2
Rb	ICP-MS	3.2 ± 0.0	3.3 ± 0.1	4.7 ± 0.2	0.4
Sr	ICP-AES	14.7 ± 0.1	15.8 ± 1.2	18.3 ± 0.2	0.1
Mo	ICP-MS	0.10 ± 0.01	0.22 ± 0.03	0.36 ± 0.02	0.02
Cd	ICP-MS	0.199 ± 0.016	0.107 ± 0.005	0.119 ± 0.018	0.003
Te	ICP-MS	ND ^{f)}	ND	ND	0.01
Cs	ICP-MS	0.006 ± 0.001	0.004 ± 0.000	0.010 ± 0.001	0.003
Ba	ICP-AES	3.5 ± 0.2	4.6 ± 0.4	5.9 ± 0.2	0.6
La	ICP-MS	0.009 ± 0.001	0.008 ± 0.003	0.030 ± 0.002	0.006
Ce	ICP-MS	0.012 ± 0.000	0.020 ± 0.004	0.074 ± 0.008	0.002
Nd	ICP-MS	ND	ND	0.030 ± 0.013	0.006
Sm	ICP-MS	ND	ND	ND	0.008
Eu	ICP-MS	ND	ND	ND	0.003
Tb	ICP-MS	ND	ND	ND	0.006
Yb	ICP-MS	ND	ND	ND	0.005
W	ICP-MS	ND	ND	ND	0.008
Tl	ICP-MS	0.008 ± 0.000	0.005 ± 0.000	0.008 ± 0.001	0.002
Pb	ICP-MS	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.11 ± 0.02	0.01
Moisture (%)		91.0	92.0	92.3	

a) Mean ± SD ($n = 3$); b) 10 cm part from 1 cm above the base of sheath; c) White or slight light green 10 cm part from 5 cm bellow the boundary between white and green part; d) Green 10 cm part from 5 cm above the boundary between white and green part; e) The units indicate the concentration unites of the elements on the dry weight basis; f) ND: not detected; g) The detection limits were calculated as three times the standard deviation of blank solution expressed in weight concentration.

されている以上ゼロではないため、本研究では検出限界以上、かつ定量限界未満の分析値も得られた数値を結果として表記し、統計解析に用いた。

ネギの産地判別に用いる分析対象部位と測定対象元素を選定するために、ネギの根元部、その上の白又は薄い緑色の部位、上部の緑色の部位、それぞれ 10 cm の部位についての 29 元素の定量分析を行った (Table 4)。全体的にネギ上部緑色の部位のほうが下部の白い部位よりも濃度の高いことが分かった。特に、Al, Fe, Mn, La, Ce, Nd, Pb で著しかった。Na, Co, Ni, Cu, Zn, Cd 及び Tl については、ネギの下部と上部とでほとんど濃度差がなかった。ネギの下部と上部とで濃度差がなければ、下部あるいは上部どこを使っても、そのネギに含まれる元素濃度として扱うことができる。しかし、精度の高い産地判別手法を確立するためには、可能な限り多くの元素を定量してデータを蓄積する必要があるため、同じ産地のネギでばらつき

が少なく、安定して採取できる部位を決める必要がある。そこで、既に切り取られて店頭に並べられているため、緑色の部分の状態が一定していない上部よりも、部位を特定しやすく、安定して採取できるネギの下部が適していると判断し、分析対象部位とした。また、ネギの下部 10 cm の部位において、濃度が検出限界以上になった Na, Mg, Al, P, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Tl, Pb の 22 元素を分析対象に決定した。

3.3 ネギ表面に付着した土の影響及び外側と中心部の部位別分析

無洗浄と洗浄したネギについて分析し、比較することでネギ表面に付着した土の影響を見ると、Al が突出しており、ほかに Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Tl, Pb で影響が見られた (Table 5)。Al は土壌の主成分

Table 5 Analytical results for first and second layer parts from outer and center part and not washed (slightly with soil) of Welsh onion samples which are from lower 10 cm parts obtained by FAAS, ICP-AES and ICP-MS

Element	Measured value ^{a)}				Calculated value ^{b)}		
	Center ^{c)}	Second layer from outer ^{c)}	First layer from outer ^{c)}	Not washed first layer from outer ^{d)}	Whole sample removed the first layer ^{c)}	Washed whole sample ^{c)}	Not washed whole sample ^{d)}
	wt% ^{e)}				wt%		
P	0.317 ± 0.005	0.205 ± 0.003	0.155 ± 0.002	0.159 ± 0.002	0.291	0.264	0.265
K	1.82 ± 0.04	1.47 ± 0.00	1.23 ± 0.00	1.32 ± 0.02	1.74	1.64	1.66
Ca	0.106 ± 0.003	0.206 ± 0.008	0.327 ± 0.015	0.373 ± 0.008	0.130	0.168	0.177
	μg/g ^{e)}				μg/g		
Na	67 ± 1	61 ± 14	65 ± 12	59 ± 2	66	65	64
Mg	640 ± 14	358 ± 10	315 ± 12	369 ± 9	573	523	533
Al	1.4 ± 0.2	2.8 ± 0.2	9.4 ± 1.8	42.8 ± 0.8	1.7	3.2	9.8
Mn	55.7 ± 1.3	63.2 ± 2.5	72.1 ± 2.8	90.6 ± 2.9	57.5	60.3	64.0
Fe	17 ± 1	10 ± 1	10 ± 0	25 ± 2	15	14	17
Co	0.01 ± 0.00	0.03 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.11 ± 0.02	0.01	0.03	0.03
Ni	3.11 ± 0.17	2.26 ± 0.22	2.58 ± 0.24	3.10 ± 0.09	2.91	2.84	2.95
Cu	2.7 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1	2.3	1.9	1.9
Zn	26 ± 0	22 ± 1	24 ± 1	29 ± 1	25	25	26
Rb	8.4 ± 0.5	5.4 ± 0.4	5.0 ± 0.4	5.4 ± 0.1	7.7	7.2	7.2
Sr	3.3 ± 0.1	7.2 ± 0.4	10.2 ± 0.5	11.8 ± 0.4	4.2	5.4	5.7
Mo	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.04	0.04	0.03
Cd	0.348 ± 0.007	0.483 ± 0.031	0.581 ± 0.021	0.738 ± 0.018	0.380	0.419	0.450
Cs	0.016 ± 0.001	0.009 ± 0.000	0.010 ± 0.000	0.015 ± 0.001	0.014	0.013	0.014
Ba	1.1 ± 0.2	0.0 ± 0.2	2.9 ± 0.3	3.3 ± 0.3	0.8	1.2	1.3
La	0.008 ± 0.001	0.020 ± 0.001	0.033 ± 0.002	0.048 ± 0.006	0.011	0.015	0.018
Ce	0.007 ± 0.001	0.019 ± 0.001	0.030 ± 0.002	0.050 ± 0.008	0.010	0.014	0.018
Tl	0.042 ± 0.001	0.066 ± 0.002	0.067 ± 0.001	0.076 ± 0.000	0.048	0.051	0.053
Pb	0.01 ± 0.00	0.03 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.01	0.03	0.03
Ratio of dry weight	0.614	0.190	0.196				

a) Mean ± SD (n = 3); b) Values calculated from measured values of each parts; c) Samples from same 25 welsh onions which are from the same lot; d) Samples from 25 welsh onions which are from the same lot but others than washed smples; e) The units indicate the concentration unites of the elements on the dry weight basis.

の一つであり, Ca と Fe も土壌中の存在量が高いことから, 妥当な結果と言える. Co, Ni, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Tl, Pb は植物にとって必須元素とされていないことから, 土壌中に多く存在しても, ネギにはあまり吸収されないためと考えられる. ただし, 今回用いたネギ試料は, 外側の皮をはがされて調製してあり, 見た目にはほとんど土が付着していない状態のものである. 以上の結果から, 農産物の無機元素分析をする際には, 十分な洗浄が必要であり, 特に Al については土壌からの影響を大きく受けることが分かった.

中心部と外側とでの無機元素の含有量の違いでは, Al, Co, Pb において, ネギの外側のほうが中心部よりも含有量が著しく大きかった. ほかに, Ca, Mn, Sr, Cd, Ba, La, Ce, Tl において, ネギの外側のほうが中心部よりも含有量が大きかった. 一方, P, K, Mg, Fe, Cu, Rb, Cs では, ネギの中心部のほうが外側よりも含有量が大きかった. Na, Zn, Mo はネギの中心部と外側で含有量の差が小さく, 土による影響も小さかった. Na と Zn については, ネギの下部と上部での差も小さく, ネギ全体で一様に存在していると考えられる.

以上のことから, Al は洗浄不十分により, 実際よりも大きく濃度を見積もる危険性のあることが分かった. また, Al, Co, Pb, この中でも特に Al については, ネギの外側と中心部とで濃度が著しく異なるため, 調製の際に外側の皮が何枚はがれたかによって, 同じ産地でも濃度差が大きくなる可能性のあることが分かった.

3・4 産地判別用ネギ試料の分析

Al, Co, Pb については, 同じ産地のネギでも濃度のばらつきが大きくなる可能性が示されたが, 今回は 25 本分を粉碎して平均化したものを試料にしているので, その影響は小さくなっていると判断し, 既に調製されたネギの外側を更にはぐことはせずに分析に用いることとした. 様々な産地からのネギについて元素濃度の違いの傾向を調べるために, ネギ試料は十分に洗浄して付着している土を洗い流し, 3・3 で分析した元素と同じ 22 無機元素濃度について, 国産 43 産地 47 検体, 中国産 3 産地 15 検体の計 62 検体を定量分析し, 基本的な統計処理を行った (Table 6). 試料間のばらつきは相対標準偏差 (RSD) で, P, K, Mg は 20% 前後で小さく, Ca, Fe, Zn, Sr で 35~50%, Na,

Table 6 Statistics of analytical results for 62 Welsh onion samples^{a)} which are from lower 10 cm parts obtained by FAAS, ICP-AES and ICP-MS

Element	Mean	Maximum	Minimum	Median	Skewness	Kurtosis	SD	RSD
	wt% ^{b)}						wt%	%
P	0.303	0.428	0.164	0.306	0.04	-0.44	0.063	20.9
K	1.70	2.77	1.19	1.63	0.90	0.82	0.33	19.0
Ca	0.280	0.533	0.0934	0.254	0.52	-0.31	0.103	36.8
	μg/g ^{b)}						μg/g	%
Na	59	223	15	48	1.91	4.20	45	75.9
Mg	988	1369	523	996	-0.26	-0.39	198	20.1
Al	4.5	21.2	0.6	3.8	2.52	8.01	4.0	87.5
Mn	14.6	72.4	3.3	9.9	2.71	8.63	13.0	89.0
Fe	18	33	7	18	0.58	0.45	6	30.3
Co	0.03	0.13	ND ^{c)}	0.02	1.50	1.83	0.03	116.3
Ni	1.06	4.35	0.09	0.69	1.42	1.87	0.93	87.4
Cu	3.4	10.5	0.9	2.9	1.44	2.40	1.9	55.6
Zn	28	57	11.6	25	1.06	1.11	9.9	35.8
Rb	6.8	31.4	1.1	5.6	2.60	8.92	5.5	80.4
Sr	11.5	28.2	3.8	10.7	0.73	0.27	5.7	49.9
Mo	0.14	0.78	ND	0.09	2.23	5.88	0.16	115.4
Cd	0.178	0.686	0.019	0.131	1.34	1.82	0.139	78.3
Cs	0.018	0.32	ND	0.006	5.19	26.57	0.056	314.0
Ba	4.0	25.20	ND	2.7	2.35	7.40	4.6	114.8
La	0.010	0.15	ND	ND	4.74	27.84	0.022	234.0
Ce	0.007	0.04	ND	0.004	1.96	4.34	0.009	122.7
Tl	0.033	0.32	0.002	0.012	3.87	16.37	0.060	184.4
Pb	0.02	0.12	ND	0.01	1.51	2.35	0.03	122.9

a) 47 samples were collected from 43 producing areas in Japan and 15 samples were collected from 3 producing areas in China; b) The units indicate the concentration units of the elements on the dry weight basis; c) ND: not detected

Table 7 Eigenvalue, proportion and cumulative contribution rate of principal component (PC) analysis using 22 elements for 62 samples

	Eigenvalue	Proportion	Cumulative contribution rate
PC1	5.14	0.234	0.234
PC2	2.84	0.129	0.363
PC3	2.73	0.124	0.487

Al, Mn, Ni, Cu, Rb, Cdで50~100%, Co, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Tl, Pbで100%より大きくなった。P, K, Mgのような含有量が多く、植物にとって必要な元素はばらつきが小さいのに対して、Co, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Tl, Pbのように含有量が少なく、植物にとって必須とされていない元素は非常にばらつきが大きくなった。各元素の濃度分布の正規性を、Lilliefors検定したところ、K, Na, Mg, Al, Fe, Sr以外は1%の危険率で正規分布であることが棄却された。また、PとMg以外はゆがみ度が0.5より大きく、ほとんどの元素で高濃度側にすそを引く分布であった。

3・5 主成分分析による産地の判別

3・4で分析した22元素の含有量を変数、62検体の試料をケースとして主成分分析を行った。第1主成分を用い

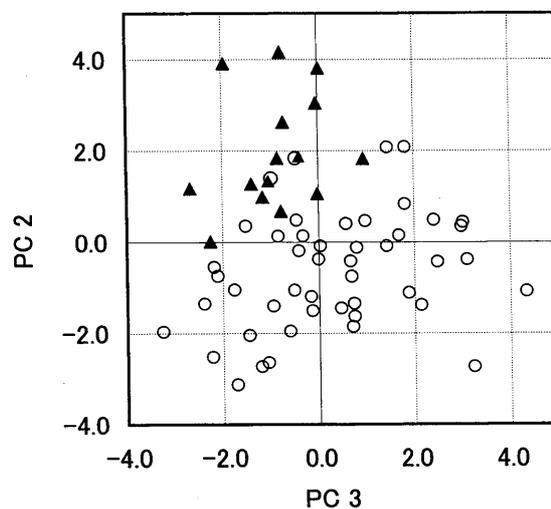


Fig. 1 PCA plot using 22 elements (Na, Mg, Al, P, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Tl, Pb) for 47 Japanese and 15 Chinese Welsh onion samples

○: Japan, ▲: China

たプロットでは国産と中国産ネギとの間の重なりが大きかったが、第2主成分と第3主成分のプロットではある程度分かれた (Fig. 1)。国産47検体に対して中国産15検体であるため、国産内でのばらつきが第1主成分に現れた結果となり、第2主成分が中国産と国産とを分ける主

Table 8 Eigenvectors of PCs using 22 elements for 62 samples

	PC 1	PC 2	PC 3
Na	-0.089	0.213	-0.235
Mg	-0.105	0.234	0.408
Al	-0.049	0.405	-0.130
P	-0.135	0.165	0.410
K	-0.207	-0.126	0.307
Ca	-0.057	0.364	0.024
Mn	-0.065	-0.128	-0.217
Fe	-0.165	0.367	0.217
Co	-0.185	0.159	-0.133
Ni	-0.252	-0.043	-0.023
Cu	-0.180	0.222	0.072
Zn	-0.252	-0.151	0.316
Rb	-0.259	-0.103	-0.019
Sr	-0.089	0.359	-0.236
Mo	0.053	-0.226	0.307
Cd	-0.277	-0.208	-0.024
Cs	-0.328	-0.149	-0.130
Ba	-0.314	-0.013	-0.108
La	-0.243	-0.056	0.024
Ce	-0.346	0.010	-0.234
Tl	-0.373	-0.172	-0.103
Pb	-0.101	0.143	0.189

因子になった。第2主成分に寄与している元素は、大きな正の固有ベクトルを持つ Al, Ca, Fe, Sr 及び負の固有ベクトルを持つ Zn, Mo, Cd, Tl などであるが (Table 8), これらの元素だけでは完全に分けることはできない。国産と中国産ネギの間で無機元素組成に異なった傾向が見られ、産地を判別できる可能性が示唆されたが、より正確に産地を判別するためには中国産の検体を更に多くする必要がある。また、今回は特定の商社からの中国産ネギを用いたため、中国産でも限られたほ場からのネギの傾向しか得られていないことになる。産地判別の研究では、由来の確かな試料の入手が困難であり克服すべき大きな問題であるが、適切な試料が入手できなければ精度の高い産地判別手法を確立することはできない。今後、日本に入ってきている様々な商社からのネギを入手し、データを蓄積する必要がある。

国産ネギ試料を収集していただいた農林水産省東海農政局の伊藤弘明氏と同生産局の宇佐美直樹氏、本研究を進める上で様々なご助言をいただいた独立行政法人食品総合研究所の進藤久美子主

任研究官に感謝します。

本研究は、農林水産省の行政対応特別研究「ネギの産地判別技術の開発」によるものである。

文 献

- 1) 大坪研一, 中村澄子, 興座宏一, 宍戸功一: 日本食品科学工学会誌, **48**, 306 (2001).
- 2) 大坪研一, 中村澄子, 今村太郎: 日本農芸化学会誌, **76** (4), 388 (2002).
- 3) G. J. Martin, C. Guillou, M. L. Martin, M. T. Cabanis, Y. Tep, J. Aerny: *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 316 (1988).
- 4) P. Etiévant, P. Schlich: *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 25 (1988).
- 5) M. P. Day, B. Zhang, G. Martin: *J. Sci. Food Agric.*, **67**, 113 (1995).
- 6) M. S. McDonald, M. Hughes, J. Burns, M. E. J. Lean, D. Matthews, A. Crozier: *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 368 (1998).
- 7) S. Kallithraka, I. S. Arvanitoyannis, P. Kefalas, A. El-Zajouli, E. Soufleros, E. Psarra: *Food Chemistry*, **73**, 501 (2001).
- 8) C. M. Almeida, M. T. Vasconcelos: *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 607 (2001).
- 9) M. Barbaste, K. Robinson, S. Guilfoyle, B. Medina, R. Lobinski: *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 135 (2002).
- 10) P. P. Mouly, E. M. Gaydou, L. Lapierre, J. Corsetti: *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 4038 (1999).
- 11) W. A. Simpkins, H. Louie, M. Wu, M. Harrison, D. Goldberg: *Food Chemistry*, **71**, 423 (2000).
- 12) É. J. Santos, E. Oliveira: *J. Food Comp. Anal.*, **14**, 523 (2001).
- 13) K. A. Anderson, B. W. Smith: *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 2068 (2002).
- 14) M. E. Wieser, S. S. Iyer, H. R. Krouse, M. I. Cantagallo: *Appl. Geochem.*, **16**, 317 (2001).
- 15) A. Marcos, A. Fisher, G. Rea, S. J. Hill: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 521 (1998).
- 16) P. L. Fernández-Cáceres, M. J. Martín, F. Pablos, A. G. González: *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 4775 (2002).
- 17) 安井明美, 進藤久美子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 405 (2000).
- 18) H. Oda, A. Kawasaki, T. Hirata: *Anal. Sci.*, **17**, 1627 (2001).
- 19) A. Kawasaki, H. Oda, T. Hirata: *Soil Sci. Plant Nutr.*, **48**, 635 (2002).
- 20) 勝木富美恵, 保倉明子, 岩畑大悟, 生熊孝人, 小栗佐知子, 原口紘亮: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 835 (1998).

要 旨

ネギの産地判別を目的として、ネギに含まれる 22 無機元素の含有量測定法を確立した。標準物質 (Spinach Leaves と Apple Leaves) について、1% 塩酸による Na 抽出法の検討と $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ と $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ による酸分解法の比較検討を行い、1% 塩酸での Na 抽出法と $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ 分解法をネギの無機元素分析に適用した。この方法を用いてネギを部位別に分析することで、産地判別に用いる分析対象部位としてネギの下部 10 cm の部位を、測定対象元素として 22 元素を決定した。試料溶液について、Na はフレーム原子吸光分析法で、Mg, P, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Ba は誘導結合プラズマ発光分析法で、Al, Co, Ni, Rb, Mo, Cd, Cs, La, Ce, Tl, Pb は誘導結合プラズマ質量分析法により、国産 47 検体及び中国産 15 検体のネギについて 22 元素を定量した。得られた測定値についての主成分分析の結果から、国産と中国産ネギの間で無機元素組成に異なった傾向が見られ、産地を判別できる可能性が示唆された。