

収穫時期，地域の違いがニンニクとショウガの無機元素量に及ぼす影響 —無機元素分析による産地判別への応用—

吉田 香, 池田佳菜, 岩崎祐佳, 片神美咲, 鴻野みさき

(同志社女子大学生生活科学部食物栄養科学科*)

(受付 2017年8月31日, 受理 2017年10月11日)

Effects of the geographical and seasonal variation in amounts of inorganic elements of garlics and gingers: Application to the determination of the geographic origin by inorganic analysis

Kaoru YOSHIDA, Kana IKEDA, Yuka IWASAKI, Misaki KATAGAMI and Misaki KONO

Department of Food Science and Nutrition, Faculty of Human Life Science,

Doshisha Women's College of Liberal Arts

Summary

Garlics and Gingers are common vegetables in Japan, being frequently used in cooking and being sold throughout the year. Foreign-made products, especially those made in China, are widely sold. We investigated seasonal or geographical variations in the concentrations of inorganic elements (Cu, Zn, Mn, Fe, Ca and Mg) in garlics and gingers, using atomic absorption spectrophotometer (AAS). The higher seasonal variations were observed in inorganic element concentrations of gingers produced in Japan, not observed in those in China, and the variations were not observed in those of garlics produced in Japan and China. Cu, Mn, Fe, Ca and Mg concentration of garlics in China was significantly higher than those in Japan. Linear discriminant analysis (LDA) was applied to discriminate the geographic origin of garlics. Using the established LDA model, 96.0 % of samples were correctly determined by analysis of the concentration of 3 elements (Mn, Fe and Ca). The results suggest that Chinese garlics could be distinguished from Japanese ones by determination of inorganic elements using AAS and by LDA using Microsoft Excel.

食べ物は生育する土壌や水質の無機元素組成，並びに気候などの生育環境から影響を受けるため，季節や産地によって無機元素の含有量に差が生じる可能性が示唆されている。しかし，これを立証しようとした試みは少なく，日本食品標準成分表 2015 年版（七訂）でも成分の季節変動を取り上げているのは，ホウレンソウとカツオのみであり，産地による違いについての記載はない。

近年，輸入食品が年々増えており，生鮮食品や冷凍食品においても輸入品が多くなっている。生鮮食品は「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）」に基づき制定された「生鮮食品品質表示基準（平成 12 年 3 月 31 日農林水産省告示第 514 号）」により，国産品にあっては都道府県名を，輸入品にあっては原産国名を記載することが義務付けられている。しかし，輸入品と国産品の価格が大きく異なるため，原産国の表示が偽装されていたという報告があつたとを絶たない。原産地表示に対する

消費者の関心は高く，正しい表示がなされていることは食べ物の信頼性を保つ上で重要であり，消費者が食品を選択する権利の確保となる。一方，生産者を守ることもつながる。

食品表示と内容物が一致するかの検査は従来から行われており，産地判別の手法として，これまでの同位体比分析装置による安定同位体の測定による手法²⁻⁴⁾に加えて，近年，新しい産地判別方法として無機元素分析による手法が報告されている⁵⁻¹²⁾。この方法は，農作物や海産物は生育する土壌や海域中の無機成分の影響を受けやすく，土壌や海水，海底土中の無機成分はその地域の地層の影響を受けるため，産地により無機元素組成に違いが生じることを利用したものである。カボチャ，玄米，黒大豆，ジャガイモ，ネギなどの無機元素分析による産地判別の報告があるが，利用されている無機元素の定量分析方法のほとんどが高度な手法や最先端機器を用いたもの，すなわち，マイクロ

*所在地：京都市上京区今出川通寺町西入（〒602-0893）

ウェーブ分解後、誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) または誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) による多元素分析によるものであり、定量後に解析して産地判別する際も特殊な解析ソフトを用いている⁷⁻¹²⁾。マイクロウェーブ分解装置、ICP-AES、ICP-MS 及び特殊な解析ソフトはいずれも高価であり、汎用機器やソフトとは言い難い。そこで本研究では、輸入食品の市場への流通が多いニンニクとショウガについて、定量分析には汎用機器である電気炉や原子吸光光度計 (AAS) を、統計解析には広く使われているマイクロソフト社の Excel を利用し、収穫時期、産地の違いが無機元素に与える影響を調べ、さらに無機元素分析による産地判別方法の検討を行った。

実験方法

1. 試薬

塩酸は関東化学株式会社 (東京) の精密分析用を使用した。原子吸光分析用の標準溶液 (100 ppm) 及びその他すべての試薬は、和光純薬株式会社 (大阪) 製の特級試薬を用いた。

2. 試料

試料のニンニクとショウガ (ヒネショウガ) は、それぞれ夏季 (2016 年 7 月 15 日 - 8 月 23 日)、秋季 (2016 年 9 月 27 日 - 10 月 25 日) に日本産と中国産を近畿圏内のスーパーや小売店より購入した。なお、日本産のものは産地が広域にわたるようにした。ニンニクについては、日本産 (高知、青森、大分、兵庫、香川、奈良、北海道産) 11 検体、中国産 12 検体の計 23 検体、ショウガについては、日本産 (高知、和歌山、長崎、鹿児島産) 9 検体、中国産 6 検体の計 15 検体を購入した。また、判別試験のための未知試料として、中国産のニンニク 2 検体も購入した (2016 年 12 月 14 日)。

3. 野菜中の無機元素の定量

ニンニクは外皮を剥がして鱗片を取り出し、鱗片の外皮を剥がしたのち、チタンコーティングした刃を装着したミルミキサーで均一に粉碎し、調製した。ショウガは表面に付着した泥などを落とし、皮をむかずに同様にミルミキサーで均一に粉碎し、調製した。産地判別式が正しいかどうかを判断するため、未知試料として購入した中国産のニンニク 2 検体も同様に調製して用いた。無機元素の定量は、食品衛生検査指針に準じた方法により試験溶液を調製し¹⁵⁾、原子吸光光度法により行った。すなわち、均一化した試料を乾式灰化後、塩酸抽出し、試験溶液とし、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、カルシウム (Ca) 及びマグネシウム (Mg) の測定を日立製作所偏光ゼーマン原子吸光光度計 (ZA-3300 型) により行った。分析はそれぞれ 2 点並行以上で行い、分析結果は平均値で示した。

4. 統計解析

統計解析はすべてマイクロソフト社の Excel により行った。夏季と秋季、日本産と中国産の有意差の検定は Student の t 検定 (両側) により行った。判別分析を行うため、日本産と中国産で有意差が認められた無機元素について、2 種類の元素間の相関を見る散布図を作成し、指標元素を選択した。この指標元素を用いて多変量解析による線形判別分析を行い、判別関数の作成を行った¹⁶⁾。

結果と考察

収穫時期による無機元素量の違いを調べるため、夏季と秋季に分けて購入したニンニクとショウガの無機元素濃度を原子吸光光度法により測定した。夏季及び秋季のニンニク中の無機元素濃度を Table 1, 2 に示した。平均値を比較すると、日本産では、秋季に比べて夏季で Fe 濃度が 1.6 倍、Mg 濃度が 1.2 倍高く、Mg で有意差が認められた。しかし、Cu, Zn, Mn, Ca 濃度は夏季と秋季で平均値がほぼ同じで有意差は認められなかった。中国産では、すべての元素で夏季と秋季の平均値がほぼ同じで、有意差は認められなかった。一方、ショウガでは、どの元素も個体間のばらつきが大きく、夏季と秋季で平均値に差が大きい元

Table 1 Seasonal variations in inorganic elements of garlics in Japan

Element	Inorganic element concentration (ppm)	
	Summer ^a (n = 7)	Autumn ^b (n = 4)
Cu	1.38 ± 0.41	1.27 ± 0.37
Zn	7.86 ± 2.29	7.05 ± 0.42
Mn	1.96 ± 0.60	2.16 ± 0.33
Fe	6.50 ± 2.32	4.05 ± 1.14
Ca	45.1 ± 11.6	47.2 ± 9.14
Mg	249 ± 21.5	214 ± 14.6*

^a Samples were purchased during summer (Jul-Aug).

^b Samples were purchased during autumn (Sep-Oct).

Values are expressed as means ± SD; n = number of samples. Significant different from summer garlics in Japan (**p* < 0.05)

Table 2 Seasonal variations in inorganic elements of garlics in China

Element	Inorganic element concentration (ppm)	
	Summer ^a (n = 2)	Autumn ^b (n = 10)
Cu	1.63 ± 0.07	1.74 ± 0.16
Zn	7.22 ± 0.40	7.20 ± 1.20
Mn	2.98 ± 0.24	3.09 ± 0.29
Fe	7.66 ± 0.66	8.19 ± 0.94
Ca	57.0 ± 3.89	61.7 ± 8.16
Mg	306 ± 3.54	273 ± 40.9

^a Samples were purchased during summer (Jul-Aug).

^b Samples were purchased during autumn (Sep-Oct).

Values are expressed as means ± SD; n = number of samples. Not significant different from summer garlics in China.

素が多かった。特に、日本産の Cu, Zn, Mn, Mg 濃度の平均値は、夏季に比べて秋季で約 2 倍高く、Mg 濃度では有意差が認められた (Table 3)。中国産でも、Fe 及び Ca 濃度の平均値が夏季に比べて秋季でそれぞれ 1.7 倍及び 1.6 倍高く、Ca 濃度で有意差が認められた (Table 4)。一般にショウガ (ヒネショウガ) は梅雨時期から秋に収穫した新ショウガを数か月間貯蔵したのち、出荷される。今回、夏季と秋季に購入したショウガの間で微量元素量が異なったのは、収穫時期及び個体による貯蔵期間の差により生じた可能性がある。以上の結果より、日本産では、ニンニクの無機元素濃度は収穫時期による変動が小さく、ショウガの無機元素濃度は個体間のばらつき及び収穫時期・貯蔵期間による変動が大きいことが示された。一方、中国産では、ニンニク、ショウガとも季節による変動は日本産に比べて小さいことが示された。

次に、産地による無機成分の違いを比較するため、日本産と中国産のニンニクとショウガの無機元素濃度を Table 5, 6 に示した。ニンニクは、日本産に比べて中国産の方が Cu, Mn, Fe, Ca, Mg 濃度が有意に高かった (Table 5)。一方、ショウガにおいて有意差が認められた元素は Ca のみで、日本産に比べて中国産で有意に低くなっていた。Zn 濃度も日本産に比べて中国産で低い傾向があった

が、有意差は認められなかった (Table 6)。以上の結果より、ニンニクでは、日本産と中国産で有意差がある無機元素が多く、ショウガでは、有意差がある元素が少ないことが示された。

有意差がある元素を多くもつニンニクについて、無機元素分析による産地判別の可能性が示唆されたため、産地判別式を求めることにした。判別式を導くには、まず、判別の指標となる可能性がある無機元素を決める必要がある。Table 5 で有意差が認められた Cu, Mn, Fe, Ca, Mg について、2 種類ずつの元素を組み合わせて散布図を作成し、中国産と日本産が分かれるかを調べた。散布図の代表例を Fig. 1 に示した。Mn と Fe, Mn と Ca 濃度の散布図では、日本産と中国産が明瞭に分かれたが、Ca と Cu, Fe と Mg 濃度の散布図では、明瞭に分かれなかった。以上の結果より、Mn, Fe, Ca の 3 元素が産地判別の指標として使用できる可能性が示唆された。得られた分析値の統計解析には、通常、統計用のコンピューターソフトを用いて、クラスター分析、主成分分析、線形判別分析などが使われている。今回、日本産と中国産を判別するのが目的であるため、判別関数を作成し、計算により日本産と中国産の 2 つのグループに分けることのできる線形判別分析を用いるのが適当である¹⁾。このため、Mn, Fe, Ca 濃度に絞って、

Table 3 Seasonal variations in inorganic elements of ginger in Japan

Element	Inorganic element concentration (ppm)	
	Summer ^a (n = 3)	Autumn ^b (n = 6)
Cu	0.28 ± 0.25	0.57 ± 0.31
Zn	1.96 ± 0.83	4.09 ± 3.41
Mn	37.1 ± 30.1	78.5 ± 66.4
Fe	6.02 ± 3.10	5.74 ± 3.56
Ca	103 ± 34.2	83.6 ± 28.6
Mg	81.1 ± 11.7	178 ± 90.1*

^a Samples were purchased during summer (Jul-Aug).

^b Samples were purchased during autumn (Sep-Oct).

Values are expressed as means ± SD; n = number of samples. Significant different from summer gingers in Japan (**p* < 0.05)

Table 4 Seasonal variations in inorganic elements of ginger in China

Element	Inorganic element concentration (ppm)	
	Summer ^a (n = 3)	Autumn ^b (n = 3)
Cu	0.45 ± 0.12	0.49 ± 0.02
Zn	2.00 ± 0.72	1.65 ± 0.38
Mn	60.3 ± 36.3	56.9 ± 32.4
Fe	4.66 ± 1.05	7.80 ± 4.42
Ca	43.4 ± 1.42	69.3 ± 9.26*
Mg	148 ± 22.6	139 ± 53.5

^a Samples were purchased during summer (Jul-Aug).

^b Samples were purchased during autumn (Sep-Oct).

Values are expressed as means ± SD; n = number of samples. Significant different from summer gingers in China (**p* < 0.05)

Table 5 Inorganic element concentrations of garlics in Japan and China

Element	Inorganic element concentration (ppm)	
	Japan (n = 11)	China (n = 12)
Cu	1.34 ± 0.38	1.72 ± 0.15**
Zn	7.57 ± 1.83	7.20 ± 1.09
Mn	2.03 ± 0.51	3.07 ± 0.27**
Fe	5.61 ± 2.27	8.10 ± 0.90**
Ca	45.9 ± 10.3	60.9 ± 7.71**
Mg	236 ± 25.6	279 ± 39.1**

Values are expressed as mean ± SD; n = number of samples. Significant different from garlics in Japan (***p* < 0.01)

Table 6 Inorganic element concentrations of ginger in Japan and China

Element	Inorganic element concentration (ppm)	
	Japan (n = 9)	China (n = 6)
Cu	0.47 ± 0.32	0.47 ± 0.08
Zn	3.38 ± 2.93	1.83 ± 0.55
Mn	64.7 ± 58.4	58.6 ± 30.9
Fe	5.83 ± 3.22	6.23 ± 3.35
Ca	89.9 ± 29.9	56.3 ± 15.4*
Mg	146 ± 86.3	144 ± 37.1

Values are expressed as means ± SD; n = number of samples. Significant different from gingers in Japan (**p* < 0.05)

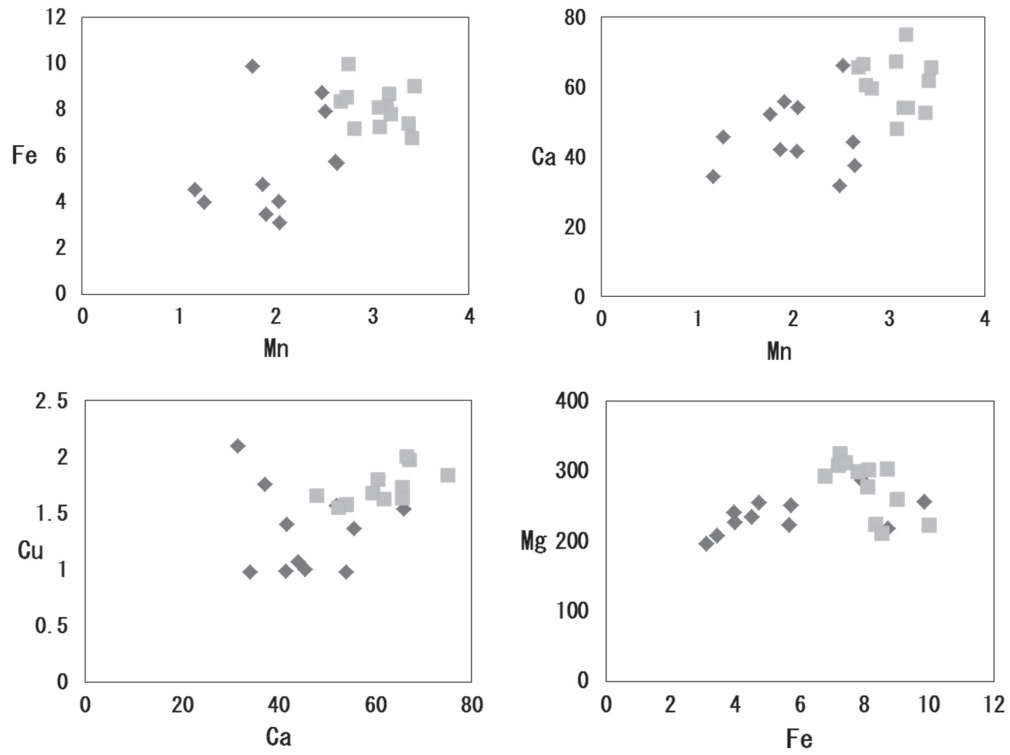


Fig. 1 Distribution of Mn:Fe, Mn:Ca, Ca:Cu, and Fe:Mg concentration (ppm) in garlics: \blacklozenge , garlic in Japan: \blacksquare , garlic in China.

Table 7 Discriminant analysis

No ^a	X ₁ Mn	X ₂ Fe	X ₃ Ca	Y	Predicted value	Results ^b
1	1.17	4.52	34.3	1	2.16	○
2	2.52	7.93	66.2	1	-0.574	×
3	2.49	8.74	31.7	1	0.127	○
4	1.87	4.73	41.9	1	1.00	○
5	1.76	9.87	52.2	1	0.219	○
6	2.63	5.73	44.1	1	0.110	○
7	1.27	3.98	45.6	1	1.66	○
8	2.64	5.66	37.4	1	0.214	○
9	2.05	3.10	54.1	1	0.526	○
10	2.04	4.00	41.6	1	0.883	○
11	1.91	3.44	55.9	1	0.617	○
12	3.15	8.12	54.2	-1	-0.647	○
13	2.81	7.19	59.7	-1	-0.411	○
14	3.07	8.09	67.3	-1	-0.905	○
15	3.17	8.71	75.1	-1	-1.30	○
16	2.68	8.36	65.7	-1	-0.475	○
17	2.73	8.54	66.6	-1	-0.564	○
18	3.08	7.25	48.0	-1	-0.336	○
19	3.20	7.80	54.0	-1	-0.664	○
20	2.76	1.00	60.6	-1	-0.498	○
21	3.41	6.77	61.9	-1	-1.02	○
22	3.44	9.01	65.7	-1	-1.31	○
23	3.38	7.42	52.5	-1	-0.770	○
24	3.13	6.92	54.6	-1	-0.553	○
25	3.41	9.46	55.2	-1	-1.02	○

^a 1–11: garlics in Japan, 12–23: garlics in China, 24–25: unknown sample (garlics in China)

^b In case of correct discrimination, marked with ○. In case of wrong discrimination, marked with ×.

線形判別分析による判別関数の作成をマイクロソフト社の Excel による多変量解析により行った。

重回帰分析の結果、次に示した回帰式が判別式として得られた。

$$Y = 4.06 - 0.862X_1 - 0.0686X_2 - 0.0262X_3 \quad (\text{式 1})$$

X_1 : Mn X_2 : Fe X_3 : Ca

この回帰式(式1)では、 X_1 、 X_2 、 X_3 に Mn、Fe、Ca それぞれの分析値を代入し、結果が正の値になれば日本産、負の値になれば中国産と判別される。実際に未知試料として購入した中国産のニンニク 2 検体の Mn、Fe、Ca の測定値 X_1 : 3.13 X_2 : 6.92 X_3 : 54.6、及び X_1 : 3.41 X_2 : 9.46 X_3 : 55.2 を回帰式に代入したところ、 -0.543 、 -0.975 という結果が得られ、2 検体とも中国産と正しく判別することができた。

回帰式の有効性を評価するには、回帰式の作成に用いなかった別の観測対象を正しく判別できるかを確認しておく必要がある。一つ取って置き法により、試料の分析値の中の 1 個を除いた観測対象で回帰式を作成し、その回帰式を使って、除いた 1 個の観測対象が正しく判別できるかを確認し、判別率を求めた¹⁶⁾。日本産 11 検体、中国産 12 検体、未知試料(中国産) 2 検体の Mn、Fe、Ca の分析値を用いて、目的変数 Y の予測値をそれぞれ回帰式より算出し、Table 7 に示した。試料番号 1~11 が日本産、12~25 が中国産なので、予測値が 1~11 が正の値、12~25 が負の値となれば正解が得られたことになる。試料番号 2 番の日本産の予測値が負の値となり誤判別となったが、それ以外は正しい予測値が得られ、判別率は 96.0% となった。以上の結果より、回帰式は判別式として使えることが明らかとなり、ニンニクでは、Mn、Fe、Ca の分析により産地を判別できる可能性があることが示された。今後、試料数を増やしてさらにこの判別式の有効性を調べていく必要はあるが、ICP-AES や ICP-MS による多元素分析や特殊な解析ソフトを用いなくても AAS による Mn、Fe、Ca 3 元素の分析とマイクロソフト社の Excel による多変量解析でニンニクの判別分析ができる可能性があることが明らかになった。

本研究により産地判別式を導くことができたのがニンニクのみであったが、この結果は、ニンニクは季節による無機元素濃度の変動が小さく、かつ産地による無機元素濃度の差が大きかったことが原因と考えられる。一方、ショウガでは、無機元素濃度の個体間のばらつきが大きく、しかも日本産で季節による変動もあったため、産地判別式が導けなかったと考えられる。今回、ショウガの個体間のばらつきが大きかった原因として、検体数が少なかったこと、皮ごと分析したことが考えられる。Ariyama らは、ウェールズネギの産地判別でネギの根本より 10 cm の部分を用いて分析することにより産地判別に成功している¹⁷⁾。産地判別に使用する試料の部位についても今後、検討する

必要がある。

参考文献

- 1) 安井明美 (2009) 食品の産地判別技術の展望. 食衛誌 50 : 191-197.
- 2) 中下留美子, 鈴木彌生子, 一宮孝博, 伊永隆史 (2009) 生元素安定同位体比解析による養殖ウナギの産地判別の可能性. 食科工誌 56 : 495-497.
- 3) Kelly S, Heatonb K, Hoogewerff J (2005) Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. Trends Food Sci Tech 16: 555-567.
- 4) 石田悦基, 中村健治, 有山薫, 川崎晃 (2014) 微量元素濃度及び重元素同位体比を利用する小麦の産地判別. 分析化学 63 : 255-256.
- 5) Furia E, Naccarato A, Sindona G, Stabile G, Tagarelli A (2011) Multielement fingerprinting as a tool in origin authentication of PGI food products: Tropea red onion. J Agric Food Chem 59: 8450-8457.
- 6) Schwartz RS, Hecking LT (1991) Determination of geographic origin of agricultural products by multivariate analysis of trace element composition. J Anal At Spectrom 6: 637-642.
- 7) 渡辺裕之, 法邑雄司, 堀田博 (2008) 無機元素組成による輸入カボチャの産地判別. 食科工誌 55 : 37-639.
- 8) 安井明美, 進藤久美子 (2000) 玄米中の無機元素組成による産地判別. 分析化学 49 : 405-410.
- 9) 法邑雄司, 鈴木忠直, 小阪英樹, 堀田博, 安井明美 (2000) 無機元素組成による黒大豆「丹波黒」の一粒産地判別. 食科工誌 53 : 619-626.
- 10) Anderson KA, Magnuson BA, Tschirgi ML, Smith B (1999) Determining the geographic origin of potatoes with trace metal analysis using statistical and neural network classifiers. J Agric Food Chem 47: 1568-1575.
- 11) Di Giacomo F, Del Signore A, Giaccio M (2007) Determining the geographic origin of potatoes using mineral and trace element content. J Agric Food Chem 55: 860-8696.
- 12) 有山薫, 堀田博, 安井明美 (2003) 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. 分析化学 52 : 969-978.
- 13) Marcos A, Fisher A, Rea G, Hill SJ (1998) Preliminary study using trace element concentrations and a chemometrics approach to determine the geographical origin of tea. J Anal At Spectrom 13: 521-525.
- 14) Baxter MJ, Crews HM, Dennis MJ, Goodall I, An-

- derson D (1997) The determination of the authenticity of wine from its trace element composition. *Food Chem* 60: 443-450.
- 15) 厚生労働省監修 (2015) 食品衛生検査指針 理化学編 2015, 日本食品衛生協会, 東京, pp.214-215.
- 16) 内田治 (2004) すぐわかる EXCEL による多変量解析, 東京図書, 東京, pp.115-133.
- 17) Ariyama K, Yasui A (2006) The Determination Technique of the Geographic Origin of Welsh Onions by Mineral Composition and Perspectives for the Future. *JARQ* 40: 33-339.