

ウメ干しの仁の微量元素濃度による日本産と中国産の判別

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	井上, 博道 梅宮, 善章 中村, ゆり
巻/号	76巻6号
掲載ページ	p. 875-880
発行年月	2005年12月

ウメ干しの仁の微量元素濃度による日本産と中国産の判別*

井上博道**・梅宮善章**・中村ゆり**

キーワード ウメ, 微量元素, 産地判別, 判別分析, KNN

1. はじめに

ウメは、東アジア原産の落葉果樹で、日本を始め、中国、台湾、朝鮮半島で栽培されている⁷⁾。生食に向かず加工して用いられるが、日本はそのほとんどを塩蔵ウメ（ウメを塩で漬けたもの）あるいはウメ干し（塩蔵ウメを干したもの）として輸入している。これらの輸入は、1990年には台湾からが全体の88%、中国からが11%であったが、2001年には中国からが全体の95%以上を占めるようになり、現在、輸入品のほとんどが中国産となっている²¹⁾。また、日本国内の生産量¹⁴⁾に匹敵する量の塩蔵ウメ・ウメ干しが輸入されている。産地によって価格が大きく異なることから農産物等の偽装表示が問題となっているが、国内産と中国産の価格差が大きいウメ干しについても原産地表示の偽装が懸念される。平成11年7月の農林物資の規格化および品質表示の適正化に関する法律（JAS法）の改正で生鮮食品の原産地表示が義務づけられ¹³⁾、ウメ干し・らっきょう漬けでは平成13年10月1日から原料原産地の表示が義務づけられたが、ウメ干しの原産地を判別する科学的根拠が必要となっている。

原産地の判別方法としては、原産地によって品種が異なる場合、DNA鑑定あるいは核の形状¹⁹⁾から品種識別が可能と考えられる。しかし、中国では日本のウメの主要品種である「南高」が栽培されるようになり、中国産「南高」が輸入されるとDNA鑑定や品種識別で原産地を判別することはできない。このためウメ干しの原産地判別においては、元素組成による判別方法が必要である。農産物が含有している元素組成から原産地を判別する方法としては、コムメ²⁰⁾、茶^{3,9,12)}、ジャガイモ¹⁾、ワイン^{2,8)}、ハチミツ¹⁶⁾などで報告されている。安井・進藤²⁰⁾はコメの13元素（P, K, Mg, Ca, Mn, Zn, Fe, Cu, Rb, Mo, Ba, Sr, Ni）を高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分析計あるいはICP質量分析計で分析し、主成分分析とクラスター分析を用いて産地判別の可能性が示唆されたとしている。Fernández-Cáceresら⁹⁾は、茶の12元素（Al, Ba,

Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr, Ti, Zn）をICP発光分析計で測定し、主成分分析、線形判別分析および人工的ニューラルネットワークを用いて産地を判別した。Latorreら⁸⁾は、ワインの7元素（Li, Rb, K, Fe, Na, Ca, Mn）を分析し、クラスター分析、主成分分析、判別分析、KNN（K-Nearest Neighbor）法、SIMCA（Soft Independent Modelling of Class Analogy）法およびニューラルネットワークを用いて産地を判別した。このように、農産物および産地の違いによってそれぞれ判別に用いられる元素の数と種類、それに多変量解析手法が異なっている。そのためウメ干しにおいても、特定の元素を用いた独自の原産地判別手法が必要と考えられる。ウメ干しの場合、ウメを塩漬けて干した後、塩抜きして調味液に漬ける（調味ウメ干し）ことが多いことから、この過程において、果肉の元素組成が添加された塩および調味液の影響により変動することが予想される。一方、ウメの核中の仁では、果肉に比べ塩蔵による元素の変動が小さいことが確認されている^{10,19)}。

そこで本研究では、塩蔵ウメとウメ干しの仁中の元素組成を分析し、多変量解析手法を用いて日本産と中国産の判別技術を開発することを目的とした。

2. 材料および方法

1) 試料

鹿児島、宮崎、熊本、大分、長崎、佐賀、愛媛、徳島、島根、和歌山、奈良、三重、福井、愛知、静岡、長野、神奈川、茨城、群馬各県の試験研究機関あるいは農家のウメ園から、ウメ果実（青果、品種：「南高」）54サンプルを入手した。1つのウメ園からは、1樹20個×3樹（計60個）の果実を採取した。ウメ重量の20%の食塩（JT）を用いて約5カ月間塩蔵し、日本産塩蔵ウメのサンプルとした。日本では、ウメ収穫後に塩蔵を始め、梅雨明け後に土用干しをするまで塩蔵されているので塩蔵期間は2カ月ほどであるが、中国産のウメ干し製品を作成する場合、中国で塩蔵されてから塩蔵のまま日本へ輸入され、その後日本で塩抜きして調味液などに漬けられてウメ干し製品となるため、塩蔵期間が長くなることが予想される。そのため、通常よりも塩蔵期間を長くした。中国産塩蔵ウメの34サンプルは、輸入業者を通じてウメ干し用の調味液に漬け込む前のものを入手した。中国産のウメ品種は「南高」以外の中国の品種（ほとんどが「白粉梅」または「青竹梅」）

* 本報告の一部は、園芸学会平成16年度秋季大会において発表した。本研究は、農林水産研究高度化事業（野菜・茶およびウメの原産地表示判別技術の開発）において行った。

** 果樹研究所（305-8605 つくば市藤本2-1）

2005年4月11日受付・2005年5月26日受理

日本土壤肥科学雑誌 第76巻 第6号 p.875~880 (2005)

である。

市販品のウメ干しサンプル（日本産、中国産とも44サンプル）は、小売店、製造業者などから入手した。なお、日本産の市販ウメ干しサンプルの中には、「南高」以外の品種も含まれている。

2) 分析方法

塩蔵ウメおよび市販ウメ干しからセラミックナイフを用いて果肉を除去し、万力を用いて核（内果皮）を割り、内部の仁を採取した。その後純水で洗浄し、70°Cで乾燥後、硝酸（関東化学、EL）により湿式灰化した。湿式灰化は既往の方法⁹⁾に準じ、試料0.5~1.0gをコニカルビーカー（PYREX製）に入れ、硝酸10mLを加え、ホットプレート上で90°Cで1時間加熱後、140°Cで溶液化するまで（約4時間）加熱した。その後純水で希釈後ろ過し、試料液とした。分析に用いた純水は、純水製造装置（MILLIPORE, Elix-UV 10）により得られた水を、さらに超純水製造装置（MILLIPORE, Milli-Q Element A-10）に通したものである。

分解液の元素はICP発光分析装置（リガク、SPECTRO CIROS CCD）により分析した⁴⁾。測定した元素と波長はZn (213.856), Fe (238.204), Mn (257.610), Cu (324.754), Sr (407.771), Ba (455.404), Ni (231.604), Co (228.615), Cr (205.552 nm)とした。

3) 統計処理

主成分分析、KNN法は、多変量解析ソフトウェアのpirouette ver. 3.01を用いた。線形判別分析については、Microsoft Excelのアドインソフトであるエクセル統計2002を用いた。

3. 結果および考察

1) 塩蔵ウメの仁の元素濃度

施肥などによって土壤に供給される多量元素（K, Ca, Mgなど）を除く微量元素のうち、比較的安定して測定可能な9元素（Fe, Zn, Sr, Mn, Ba, Cu, Co, Cr, Ni）の塩蔵ウメの仁中濃度を表1に示した。平均値で日本産と中国産を比較すると、Fe, Zn, Sr, Mn, Ba, Cr濃度は有意水準1%で、Ni濃度は有意水準5%で

差があった。特に、SrとBa濃度については、中央値で見ると日本産に比べ中国産では10倍以上の値を示し、原産地を判別する上で、有効な元素であると考えられる。中国産の農産物で日本産に比べSr濃度が高い例としてはネギ⁵⁾、ブロッコリー¹⁷⁾がある。このことから、日本への輸入農産物が多く作られている中国の産地の土壤には、作物に吸収されやすい形態でSrが多く含まれていることが予想できる。

塩蔵ウメやウメ干しの場合、塩蔵に用いられた塩の微量元素濃度が仁の元素濃度に影響する可能性がある。そこで、中国産の原塩（中国塩）と今回塩蔵に用いた日本産（日本塩）の塩および国内の主産地で用いられているオーストラリア産の天日塩（豪塩）の微量元素濃度を比較すると、仁中の濃度に大きな差が見られたSr濃度は、中国塩、日本塩、豪塩でそれぞれ10.8, 1.9, 2.6 mg kg⁻¹、Ba濃度は中国塩、日本塩でそれぞれ0.08, 0.04 mg kg⁻¹であり、豪塩では検出限界以下であった。Sr, Ba濃度とも、ウメ仁中の濃度は塩の濃度よりも高いものが多く、また産地によって、元素濃度は様々であったことから、日本産と中国産のSr, Ba濃度差は塩蔵の影響よりも、塩蔵前のウメ自体にこれら微量元素の濃度差があったと考えられる。

2) ウメ干し仁中のストロンチウムおよびバリウム濃度

日本産と中国産の元素濃度の差が大きかった塩蔵ウメ仁中のSrとBa濃度の関係を図1に示した。日本産のSr濃度は54サンプル中52サンプルが8.0 mg kg⁻¹未満であり、8.0 mg kg⁻¹以上のものは2サンプルであった。一方、中国産のサンプルはSr濃度が8.0 mg kg⁻¹未満のものはなかった。日本産のBa濃度は1サンプルを除き10 mg kg⁻¹未満であり、中国産では34サンプル中13サンプルが10 mg kg⁻¹未満であった。塩蔵ウメの濃度比較に用いたサンプルは、日本産ではすべて同一品種「南高」であったのに対し、中国産の品種はほとんどが「白粉梅」と「青竹梅」であった。市場で流通しているウメ干しの場合、複数の品種が混ざっていることもあるので、SrとBa濃度の品種間差が原産地間の差よりも大きい場合、簡易に比較に利用することはできない。そこで、市販ウメ干しをサンプルとして測定した日本産と中国産のウメ干し仁中の

表1 塩蔵ウメの仁中元素濃度 (mg kg⁻¹)

	Fe	Zn	Sr	Mn	Ba	Cu	Co	Cr	Ni
平均値	32.5	20.6	13.6	9.32	8.25	7.02	0.45	0.38	0.23
日本	19.5	14.8	3.33	5.52	2.08	6.67	0.42	0.28	0.30
中国	53.1	29.8	29.9	15.4	18.1	7.57	0.49	0.53	0.11
	**	**	**	**	**			**	*
中央値	26.5	10.3	4.99	5.14	2.39	5.97	0.40	0.33	0.16
日本	16.2	7.33	2.28	2.85	1.43	5.41	0.36	0.22	0.30
中国	42.5	22.4	27.2	11.9	16.1	6.64	0.44	0.53	0.11
標準偏差	28.5	19.5	14.9	9.17	12.7	3.66	0.32	0.35	0.36
日本	12.4	16.6	3.33	5.63	2.88	3.90	0.34	0.26	0.36
中国	34.3	20.5	10.9	10.5	15.9	3.22	0.29	0.42	0.35

** , * は日本産と中国産との間にそれぞれ有意水準1%, 5%で差があることを示す。

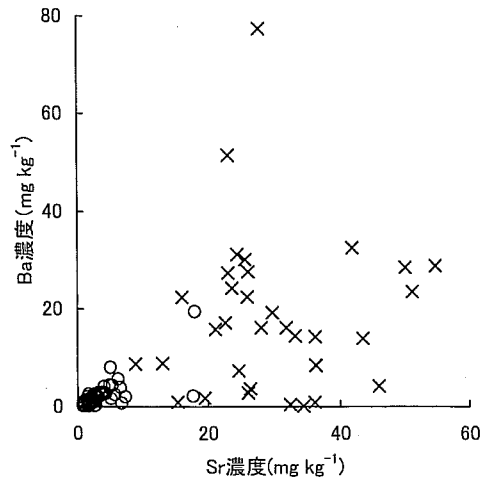


図1 塩蔵ウメ仁中の Sr, Ba 濃度
○, 日本産; ×, 中国産.

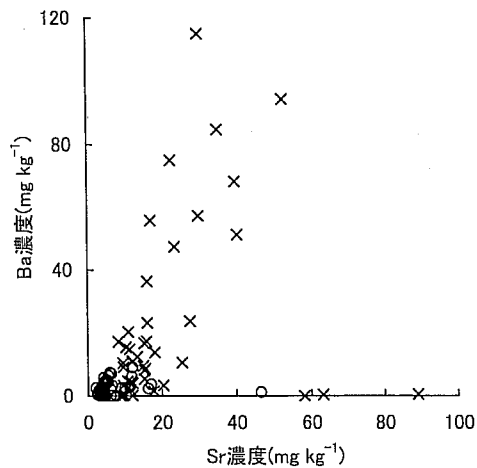


図2 市販ウメ干し仁中の Sr, Ba 濃度
○, 日本産; ×, 中国産.

Sr と Ba 濃度の関係を図2に示した。Sr 濃度 8.0 mg kg^{-1} を日本産と中国産の簡易判別基準とすると、日本産では44サンプル中9サンプルがそれ以上、中国産では44サンプル中1サンプルがそれ以下で、仁中 Sr 濃度 8.0 mg kg^{-1} を簡易基準とすることで、88.6%のサンプルが日本産と中国産に正しく判別できた。塩蔵ウメと市販ウメ干しを合わせたウメサンプル全体（以後、ウメ干しサンプル）をこの簡易基準で判別すると、93.2%のサンプルが日本産と中国産に正しく判別できた。なお、塩蔵ウメと市販ウメ干しでは、元素濃度に特に違いは見られなかったため、以後の検討はウメ干しサンプル全体で行うことにした。一方、Ba 濃度 10 mg kg^{-1} を判別基準とすると、日本産で 10 mg kg^{-1} を超えるものはなかったが、中国産では約半数の20サンプルが基準以下であった。Ba 濃度は、中国産でも低濃度のものが多数あったため、判別の基準には用いることはできないが、確認に用いることはできる。

3) ウメ干し仁中の元素濃度を用いた主成分分析

ウメ干しの原産地を判別する上で、前述の Sr 濃度の簡

表2 ウメ干しサンプル仁中の9元素の濃度による主成分分析結果

	PC 1	PC 2	PC 3
Mn	0.501	-0.152	0.085
Zn	0.540	-0.166	0.063
Fe	0.211	0.376	0.093
Ni	0.301	-0.182	-0.274
Ba	0.116	0.299	0.524
Sr	0.091	0.415	0.505
Cu	0.478	-0.164	0.006
Co	0.266	0.483	-0.402
Cr	0.038	0.503	-0.463
固有値	55.6	41.4	25.6
寄与率 (%)	31.6	23.5	14.5
累積寄与率 (%)	31.6	55.1	69.7

易基準よりも判別精度を高めるとともに、微量元素の濃度組成を用いた判別手法が適切なものかを検討するため、ウメ干しサンプル仁中の9元素 (Mn, Zn, Fe, Ni, Ba, Sr, Cu, Co, Cr) 濃度を用いた主成分分析を行った。なお、各元素の差は桁違いであるため、濃度が高い元素の影響が強くなるように、各データはオートスケール化¹¹⁾ (平均を0, 分散を1とする変数変換) した後分析を行った。その結果、第1主成分 (PC 1) から第3主成分 (PC 3) までで約70%の累積寄与率を示し、PC 1では Mn と Zn, PC 2では Cr と Co, PC 3では Ba と Sr が比較的負荷量大きい値を示した (表2)。これらの主成分のうち、PC 2 と PC 3 のスコアでは、比較的良好に日本産と中国産のサンプルが分離した (図3)。日本産サンプルは PC 2 と PC 3 の負方向に集まり、中国産サンプルは日本産サンプルよりも PC 2 と PC 3 の正の方向に広く散在していた。中国産が日本産より散在しているのは、中国におけるウメの産地が長江以南の各省に分布しており¹⁵⁾、日本よりも産地が広範囲の生育環境にわたるためと考えられる。ただし、日本産のサンプルが集中している中には中国産のサンプルはほとんど入っていないことから、9元素を用いた主成分分析で原産地の判別は可能と考えられた。

4) ウメ干し仁中の元素濃度を用いた線形判別分析

ウメ干しサンプル仁中の9元素を用いた線形判別分析を行ったところ、下記の判別関数式(1)が得られた。

$$\begin{aligned} \text{DF 1} = & -0.0252 \text{ Fe} - 0.0920 \text{ Zn} - 0.194 \text{ Sr} - 0.0650 \text{ Mn} \\ & - 0.0305 \text{ Ba} + 0.591 \text{ Cu} - 1.92 \text{ Co} + 0.197 \text{ Cr} \\ & + 2.42 \text{ Ni} \end{aligned} \quad (1)$$

式(1)に各元素濃度を代入し、得られた判別関数値 (DF 1) が0以上だと日本産、0未満だと中国産と判別される。判別関数値の度数分布を図4に示した。日本産98サンプルの中で判別関数値が0未満のもの、すなわち中国産と誤判別されたのは3サンプル、中国産78サンプルの中で日本産と誤判別されたものは9サンプルであり、全体の判別中率は93.2%であった。さらに、判別中率を上げる目的で、式(1)で、寄与の小さい元素から順に減ら

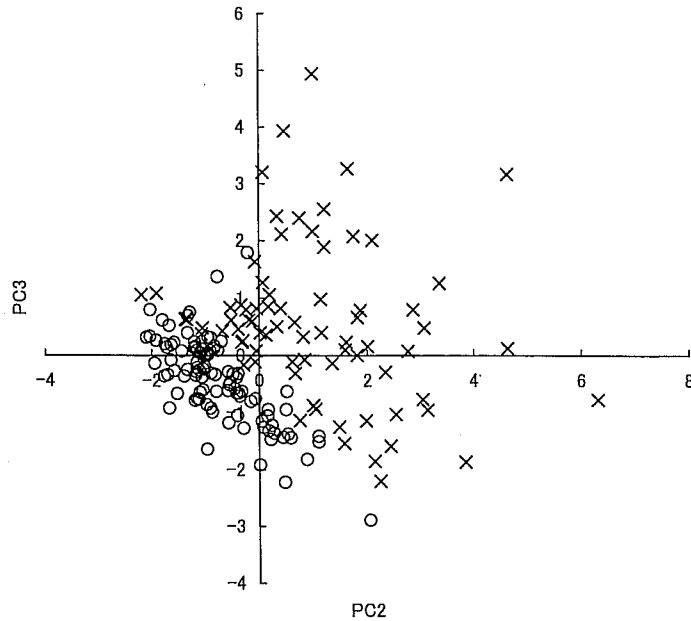


図3 ウメ干しサンプルの第2主成分 (PC2) と第3主成分 (PC3) のスコア
O, 日本産; X, 中国産.

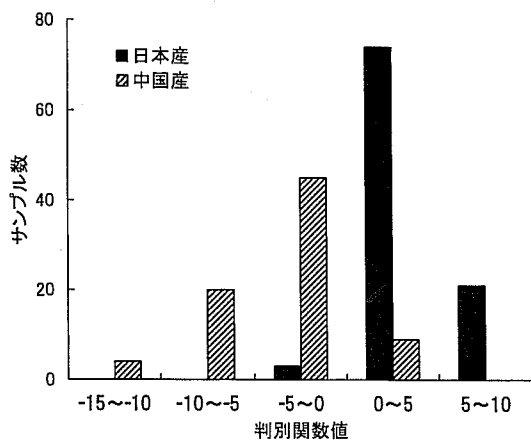


図4 線形判別分析によるウメ干しサンプルの日本産と中国産との判別

していくと, Crを除いた8元素では的中率は変わらず, 7元素 (Sr, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn) および6元素 (Sr, Zn, Cu, Ni, Co, Fe) では的中率92.6%, 5元素 (Sr, Zn, Cu, Ni, Co) および4元素 (Sr, Zn, Cu, Ni) では的中率91.5%, 3元素 (Sr, Zn, Cu) では89.8%, 2元素 (Sr, Zn) では83.5%と, 指標に用いる元素数を減らすほど判別率の低下した。よって, 線形判別分析には, 9元素もしくは8元素用いることが適当と考えた。

以上より, 9元素のウメ干し仁中濃度を用いる線形判別分析から得られた式(1)を使うことによって, Sr濃度の簡易基準と同程度の精度で判別可能であった。

5) KNN法による原産地判別

KNN法は距離に基づいて, パターン間の類似度を比較

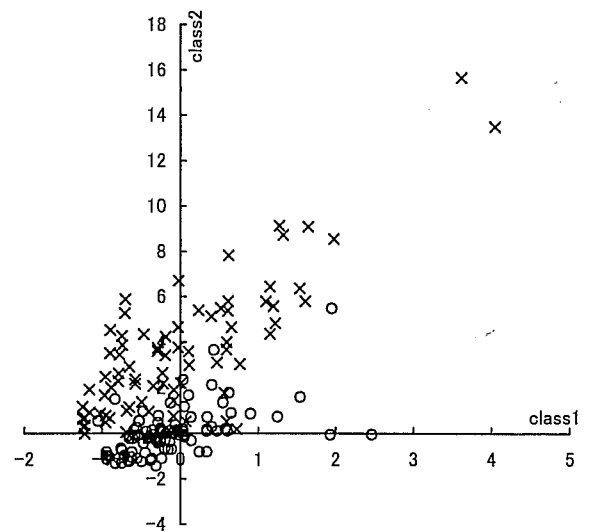


図5 KNN法による日本産と中国産のウメ干しサンプルの分類
O, 日本産; X, 中国産.

してクラスを決定する方法である。例えばドーナツ状にある群が存在し, ドーナツの空白部に別の群がある場合, 線形判別分析では群と群との間に境界線が引けるような集合体の場合有効なので, この場合不適である。一方, KNN法では, このような不均整 (アシメトリック) な場合でも判別が可能という特徴がある。このKNN法を用いて, ウメ干しサンプルの仁中9元素濃度の各データをオートスケール化した後, 多変量解析ソフトウェアにより解析を行ったところ, 日本産ではそれぞれのサンプルが集合する傾向が見られた (図5)。図5は各クラスからの距離を示しており, 最近隣の個数が同数の場合, クラスからの距離

によりクラス分けが決められる。解析の結果、4個の最近隣 ($k=4$) からの情報に基づくのが最適であり、日本産では98サンプル中96サンプルが、中国産では78サンプル中70サンプルが正しく判別され、全体的の中率は94.3%であった。

以上より、KNN法が日本産と中国産のウメ干しを判別する上で、最も判別の的中率が高い方法であった。ウメ干しの原産地表示の真偽を判定する場合、Sr簡易基準とKNN法、あるいはKNN法と線形判別分析などと複数の判別方法を組み合わせて使うことにより、より信頼性の高い判別結果を得ることができると考えられる。

4. 要 約

ウメ干しの仁中微量元素濃度を分析し、多変量解析手法を用いて日本産と中国産の判別を行った。

1) 塩蔵ウメ仁中のSr濃度の中央値は、中国産では日本産の10倍以上の値を示し、 8.0 mg kg^{-1} を簡易基準とすることで93.2%のウメ干しサンプルが日本産と中国産に正しく判別できた。

2) ウメ干し仁中の9元素濃度を用いた3成分からなる主成分分析で日本産と中国産は分離した。

3) 線形判別分析によって93.2%の判別率の中率が得られた。KNN法による解析では、判別率の中率は94.3%と向上した。

謝 辞 各県の試験研究機関および農家の方々にはサンプルを提供していただきました。農林水産消費技術センター神戸センターからは、市販の梅干しサンプルを提供していただきました。記して厚く感謝申し上げます。

文 献

- 1) Anderson, K. A., Magnuson, B. A., Tschirgi, M. L. and Smith, B.: Determining the geographic origin of potatoes with trace metal analysis using statistical and neural network classifiers. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1568~1575 (1999)
- 2) Díaz, C., Conde, J. E., Estévez, D., Olivero, S. J. P. and Trujillo, J. P. P.: Application of multivariate analysis and artificial neural networks for the differentiation of red wines from the Canary Islands according to the island of origin. *ibid.*, **51**, 4303~4307 (2003)
- 3) Fernández-Cáceres, P. L., Martín, M. J., Pablos, F. and González, A. G.: Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content. *ibid.*, **49**, 4775~4779 (2001)

- 4) 原口紘彦：ICP発光分析の基礎と応用，講談社サイエンスフィク，東京（1986）
- 5) 川崎 晃・織田久男：ストロンチウム同位体比を利用したネギの産地国判別，土肥要旨集，**50**，108（2004）
- 6) 小山雄生：プラズマ発光分析法，植物実験法，植物栄養実験法編集委員会編，p.144，朝倉書店，東京（1990）
- 7) 京谷英壽：ウメ，最新果樹園芸技術ハンドブック，吉田義雄・長井晃四郎・田中寛康・長谷嘉臣編，p.468，朝倉書店，東京（1991）
- 8) Latorre, M. J., García-Jares, C., Medina, B. and Herrero, C.: Pattern recognition analysis applied to classification of wines from Galicia (northwestern Spain) with certified brand of origin. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1451~1455 (1994)
- 9) Marcos, A., Fisher, A., Rea, G. and Hill, S. J.: Preliminary study using trace element concentrations and a chemometrics approach to determine the geographical origin of tea. *J. Anal. Atom. Spectrometry*, **13**, 521~525 (1998)
- 10) 増田欣也・井上博道・中村ゆり・梅宮善章：梅果実に含まれる生産地を特徴づける元素について，土肥要旨集，**49**，109（2003）
- 11) 宮下芳勝・佐々木慎一：ケモメトリックス，化学パターン認識と多変量解析，p.18~19，共立出版，東京（1995）
- 12) Moreda-Piñeiro, A., Fisher, A. and Hill, S. J.: The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data. *J. Food Compos. Anal.*, **16**, 195~211 (2003)
- 13) 農林水産省：JAS法，農林物資の規格化及び品質表示の適正化に関する法律（2002），<http://www.maff.go.jp/soshiki/syokuhin/heyaj/asindex.htm>
- 14) 農林水産省：果樹生産出荷統計，<http://www.tdb.maff.go.jp/toukei/toukei>
- 15) 孫 雲蔚主編：中国果樹史と果樹資源，青木二郎訳，p.160，青木二郎，弘前（1983）
- 16) Terrab, A., Hernanz, D. and Heredia, F. J.: Inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination of minerals in Thyme honeys and their contribution to geographical discrimination. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 3441~3445 (2004)
- 17) 辻 顕光：無機元素組成によるブロッコリーの原産国判別（第2報），園芸学雑誌，**73**（別2），507（2004）
- 18) 八重垣英明・岩田洋佳・土師 岳・山口正己：ウメ核の形状解析による品種識別技術の開発，同上，**72**（別2），132（2003）
- 19) 山下佳伸・水野隆文・藤嶽明日香・小畑 仁：梅干し加工に伴うミネラル及び有機酸の挙動，土肥要旨集，**50**，110（2004）
- 20) 安井明美・進藤久美子：玄米中の無機元素組成による産地判別，分析化学，**49**，405~410（2000）
- 21) 財務省：貿易統計，<http://www.customs.go.jp/toukei/info/index.htm>

Discrimination between Japanese and Chinese Products Using Trace Elements Concentration of Kernel in Pickled Japanese Apricot

Hikomichi Inoue, Yoshiaki Umemiya and Yuri Nakamura
(Natl. Inst. Fruit Tree Sci.)

The trace-element composition of kernel in pickled Japanese apricot (*Prunus mume* Sieb. et Zucc.) was determined using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer in order to distinguish between Japanese products and Chinese products.

Strontium and barium concentrations in the kernels of Chinese products were 10 or more times those of the Japanese ones. When based on 8.0 mg kg^{-1} of strontium concentration in kernel, 93.2% of sample was distinguished as Japanese products or Chinese ones.

Applying principal component analysis using 9 elements (Mn, Zn, Fe, Ni, Ba, Sr, Cu, Co, Cr), the pickled Japanese apricots tend to separate into two countries. Linear discriminant analysis (LDA) using 9 elements allowed a reasonable classification of pickled Japanese apricots according to the country of production.

The result of the analysis of K-nearest neighbors (KNN) was better than that of LDA.

Key words geographical origin, K-nearest neighbors, linear discriminant analysis, *Prunus mume*, trace element

(Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., 76, 875-880, 2005)