報 文

玄米中の無機元素組成による産地判別

安井 明美^{®*}, 進藤久美子^{*}

Determination of the geographic origin of brown-rice with trace-element composition

Akemi YASUI and Kumiko SHINDOH^{*}

^{*}Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, National food Research Institute, 2-1-2, Kannondai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8642

(Received 11 January 2000, Accepted 24 February 2000)

The distinction of the geographic origin of brown-rice samples by their trace-element composition was studied. Thirty four kinds of unhulled rice samples (*Oryza sativa* L. cv. Koshihikari, produced in 1996), including those fertilized in different ways at the same place, were collected from 27 different locations. After hulling, about 1 g of brown-rice (about 50 grains without pulverization) were digested with nitric and perchloric acid. P, K, Mg, Ca, Mn, Zn, Fe and Cu were determined by ICP-AES; Rb, Mo, Ba, Sr, Ni, Cd, Cs, Pb, Al, Cr and Co were determined by ICP-HRMS. Using the analytical results of 13 elements (P, K, Mg, Ca, Mn, Zn, Fe, Cu, Rb, Mo, Ba, Sr, Ni), brown-rice samples were analyzed using chemometrics software, including cluster analysis and principal component analysis (PCA), to categorized into particular groups. As a result, cluster analysis (Ward method) and PCA using 9 elements (Mn, Zn, Fe, Cu, Rb, Mo, Ba, Sr, Ni) could distinguish rice samples cultivated in the Tohoku/Kanto area from those in Hokuriku, and those in Tohoku from those in Kanto.

Keywords : brown-rice; cluster analysis; principal component analysis; geographic origin; trace-element composition.

1 緒 言

新食糧法の施行により、コメの産地間での差別化が進んでいるが、それに伴い品種及び産地に関する表示の正当性を確証する手法が必要となっている。農産物の産地判別法としては、微量元素によって茶¹⁾、ジャガイモ²⁾、ワイン³⁾などの産地を判別する方法が報告されている。コメ中の無機元素の含有量は、その稲が生育した土壌等の自然条件と人為的な施肥条件によって影響を受けるが、施肥に用いられない元素では、自然条件の影響のみを受けると考えられる。無機元素の組成によるコメの地域性の検討は、竹田らが精白米で報告し、Cu, Mo, Ni が産地の特徴を示す可能性を示唆している⁴⁾。しかし、とう(搗)精程度によって

無機元素含量はかなり変動する⁵⁾ので、その影響を除くために玄米を用い、また品種による変動の影響を除くために、品種をコシヒカリのみに限定して、コメ中の無機元素の含有量組成から産地を判別する方法を検討したところ、その可能性が示唆されたので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

試料の前処理、測定法の検討には、国立環境研究所の玄米粉末標準試料 NIES, No.10 Rice Flour-Unpolished, a) Cd 低レベル, b) 中レベル, c) 高レベルの3種類を用いた。産地判別用の試料には、農林水産省農業研究センターが収集した、産地が明らかな 1996 年産のコシヒカリ 27 産地 34 試料 [もみ(粳), 一部玄米, 東北地方 4 試料, 関東地方 6 試料] 農林水産省農業研究センターのは(圃)場

^{*} 農林水産省食品総合研究所: 305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-2

Table 1 Analytical results of NIES CRM No.10 "Rice Flour-Unpolished" obtained by ICP-AES and ICP-MS

Element ^{a)}	Cd low level		Cd medium level		Cd high level	
	Measured value ^{b)}	Certified value	Measured value	Certified value	Measured value	Certified value
	wt%		wt%		wt%	
P*	0.331 ± 0.003	0.340 ± 0.007	0.297 ± 0.009	0.315 ± 0.006	0.317 ± 0.001	0.335 ± 0.008
K*	0.265 ± 0.006	0.280 ± 0.008	0.232 ± 0.012	0.245 ± 0.010	0.266 ± 0.001	0.275 ± 0.010
Mg*	0.134 ± 0.002	0.134 ± 0.008	0.128 ± 0.003	0.131 ± 0.006	0.126 ± 0.001	0.125 ± 0.008
	μg/g		μg/g		μg/g	
Ca*	91 ± 2	93 ± 3	74 ± 3	78 ± 3	92 ± 0.1	95 ± 2
Mn*	33.1 ± 0.7	34.7 ± 1.8	28.1 ± 0.2	31.5 ± 1.6	38.1 ± 0.2	40.1 ± 2.0
Zn*	24.2 ± 0.4	25.2 ± 0.8	21.6 ± 0.6	22.3 ± 0.9	23.1 ± 0.2	23.1 ± 0.8
Fe*	11.9 ± 0.5	12.7 ± 0.7	11.5 ± 0.2	13.4 ± 0.9	10.4 ± 0.6	11.4 ± 0.8
Rb	4.69 ± 0.23	4.5 ± 0.3	3.26 ± 0.07	3.3 ± 0.3	5.93 ± 0.16	5.7 ± 0.3
Cu*	3.34 ± 0.06	3.5 ± 0.3	3.18 ± 0.27	3.3 ± 0.2	4.04 ± 0.09	4.1 ± 0.3
Mo	0.37 ± 0.02	0.35 ± 0.05	0.43 ± 0.04	0.42 ± 0.05	1.57 ± 0.001	1.6 ± 0.1
Ni	0.145 ± 0.008	0.19 ± 0.03	0.358 ± 0.004	0.39 ± 0.04	0.268 ± 0.003	0.30 ± 0.03
Cd	0.027 ± 0.001	0.023 ± 0.003	0.25 ± 0.02	0.32 ± 0.02	1.73 ± 0.10	1.82 ± 0.06
Al	1.3 ± 0.7	(3) ^{c)}	0.3 ± 0.1	(2) ^{c)}	0.3 ± 0.2	(1.5) ^{c)}
Sr	0.34 ± 0.02	(0.3) ^{c)}	0.34 ± 0.05	(0.3) ^{c)}	0.17 ± 0.01	(0.2) ^{c)}
Cr	0.03 ± 0.007	(0.07) ^{c)}	0.06 ± 0.01	(0.22) ^{c)}	0.02 ± 0.02	(0.08) ^{c)}
Co	0.01 ± 0.002	(0.02) ^{c)}	0.008 ± 0.004	(0.02) ^{c)}	0.001 ± 0.001	(0.007) ^{c)}

a) The elements with * were determined by ICP-AES and others by ICP-MS. b) Mean of duplicate analyses. c) Reference values.

が異なる2試料を含む}, 北陸地方12試料〔農林水産省北陸農業試験場の栽培法が異なる(無窒素区, 三要素区, 稲わら区, 堆肥区, 無肥料区)の5試料及び富山県農業技術センターの栽培法が異なる(標準区, 有機残効区, 無肥料区)の3試料を含む}, 中部地方3試料, 中国地方3試料, 四国地方2試料, 九州地方4試料〕から手動式の試験用すり器(ケット科学研究所製, TR-110)で調製した玄米を用いた。玄米粉末標準試料の水分は, 標準試料の説明書に記載の常圧85℃, 4時間乾燥法により求めた。また, 玄米粒の水分は, 常圧135℃, 20時間の通風乾燥法により求めた。これらの水分量から, 湿式分解した試料の乾重量を換算し, 無機元素の含有量は乾重量当たりで示した。

2.2 試薬及び標準溶液

試料の分解に用いた60%硝酸, 60%過塩素酸はいずれも原子吸光分析用(Cica-Merck製)を, 試料溶液調製用の1%塩酸は多摩化学製Tama Pure AA-100, 20%塩酸を水で希釈したものを用いた。水はイオン交換したものを, ミリポア製Milli-RO及びSuper-Qシステムを順次通したものをを用いた。

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の標準溶液は, 原子吸光分析用(Cica-Merck製)標準溶液を混合して作製したが, リンは特級リン酸(関東化学製)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の標準溶液は, SPEX製の混合標準溶液XSTC-8とXSTC-107を混合し, 更にY濃度が10ppb

となるように作製した。

2.3 装置及び測定条件

ICP-AESによる測定には, Leeman Labs製JICP-PS3000 UVを用いた。測定した元素と用いた波長は, P(214.910), K(766.490), Mg(279.553), Ca(393.366), Mn(257.610), Zn(213.856), Fe(238.204), Cu(324.754 nm)である。分解能は, 波長200, 400, 600及び800 nmにおいて, それぞれ0.0075, 0.012, 0.018及び0.024 nmである。プラズマ条件は, RFパワー1.0 kW, プラズマガス13 l/min, 補助ガスなし, ネブライザーガス圧40 psiである。

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。測定した元素と質量数は, ²⁷Al, ⁵²Cr, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁸⁵Rb, ⁸⁸Sr, ⁹⁵Mo, ¹¹¹Cd, ¹³³Cs, ¹³⁷Ba, ²⁰⁸Pb, でYを内標準として用いた。Al, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Ba, Pbは, 分解能500(メインスリット1400, αスリット12, コレクトスリット750)で, Cr, Co, Niは, 分解能3000(メインスリット200, αスリット2, コレクトスリット50)で測定した。このレベルの分解能で測定することにより, 各測定元素に対する主要な多原子イオン干渉を除去することができる。プラズマ条件は, RFパワー1.2 kW, プラズマガス14.0 l/min, 補助ガス0.4 l/min, ネブライザーガス1.05 l/minである。

2.4 無機元素含有量の測定

玄米粉末標準試料では約1g, 産地判別用玄米では粒のまま約1g(約50粒)を, 容量100 mlのホウケイ酸ガラ

Table 2 Analytical results* for brown-rice obtained by ICP-AES and ICP-MS (on dry basis) and basic statistics

Label	Sampling site	P	K	Mg	Ca	Mn	Zn	Fe	Cu	Rb	Mo	Ba	Sr	Ni
ppm														
ppb														
A1	Tohoku NAES(Morioka)	3353	2769	1409	101.6	23.4	23.5	9.9	1.67	3.65	386	433	289	15
A2	Tohoku NAES(Omagari)	2980	2516	1223	100.9	34.5	17.9	8.4	2.40	2.01	694	277	108	22
A3	Yamagata PAES	3179	2531	1312	89.5	21.3	20.4	10.9	0.70	7.12	1342	221	244	97
A4	Fukushima PAES	3292	2656	1369	95.0	21.8	20.0	9.8	2.59	3.77	310	500	154	103
B1	Left bank area of Uomuna-river in Niigata	3341	2604	1323	93.5	44.3	22.8	10.3	3.57	4.43	512	162	145	671
B2	Right bank area of Uomuna-river in Niigata	3261	2621	1296	93.8	35.1	19.9	9.7	2.54	1.23	390	160	426	687
B3	Hokuriku NAES[- N]	3211	2563	1324	112.8	32.2	26.4	9.4	2.76	7.60	676	755	306	489
B4	Hokuriku NAES[NPK]	3175	2545	1315	117.2	31.4	24.3	9.2	2.68	7.68	756	589	298	506
B5	Hokuriku NAES[straw]	3293	2656	1315	112.8	40.8	24.6	9.4	2.92	6.64	1020	114	293	1079
B6	Hokuriku NAES[compost]	3389	2637	1381	118.3	29.2	24.5	9.6	2.96	6.77	1053	184	264	425
B7	Hokuriku NAES[- fertilizer]	3313	2597	1396	109.2	26.2	25.3	10.3	2.90	10.37	750	246	244	342
B8	Niigata PAES	3187	2519	1304	103.7	28.4	22.9	10.2	3.04	10.31	622	180	174	573
B9	Ishikawa PAES	3293	2544	1394	92.7	29.8	25.3	11.8	3.75	2.89	748	145	189	876
B10	Toyama PARC[standard]	3360	2543	1376	122.1	24.4	27.0	11.0	1.80	3.23	870	903	312	175
B11	Toyama PARC [residual organic]	3473	2618	1379	117.6	28.3	28.9	10.9	2.25	4.00	861	797	418	139
B12	Toyama PARC[- fertilizer]	3075	2442	1384	113.6	23.9	27.2	9.8	2.42	9.43	671	653	514	75
C1	Tochigi PAES	3409	2562	1449	103.9	25.7	24.7	11.7	2.03	4.58	333	737	214	125
C2	Ibaraki PATC	3118	2377	1362	117.2	26.0	22.6	9.9	1.98	2.72	348	707	274	81
C3	NARC(IV-1)	3188	2392	1414	102.6	24.1	23.6	10.9	1.48	3.38	336	868	264	6
C4	NARC(IX-6)	3485	2597	1496	93.8	20.2	23.9	10.9	1.60	3.41	554	82	215	26
C5	NIAES	3254	2687	1371	115.1	29.3	23.0	10.8	2.32	1.74	454	1611	240	17
C6	Chiba PAES	3276	2628	1423	101.4	22.7	24.4	10.4	2.96	5.05	426	1845	308	100
D1	Nagano Minamiazumi PAEC	3030	2412	1346	117.3	26.9	18.6	10.7	2.03	2.21	1092	1054	192	61
D2	Aichi PARC	3548	2849	1406	112.3	30.3	25.5	13.9	3.35	3.84	664	1467	212	887
D3	Aichi PARC(Anjo)	3363	2766	1405	112.8	27.9	23.9	10.9	2.37	4.64	842	752	152	133
E1	Chugoku NAES	3649	2914	1549	98.5	31.2	26.4	13.4	3.59	0.69	1826	149	350	51
E2	Shimane PAES	3403	2683	1399	111.2	23.2	25.4	13.0	0.33	6.30	994	517	194	111
E3	Okayama PAES	3441	2518	1483	90.9	22.8	24.9	12.4	2.35	0.63	852	493	148	65
F1	Ayauta-machi in Kagawa pref.	3457	2686	1458	109.0	32.3	30.9	12.0	4.25	1.27	1604	670	233	142
F2	Tokushima PAES	3463	2775	1507	103.2	30.4	21.5	13.1	5.15	1.16	566	684	218	445
G1	Kyushu NAES(Chikugo)	3207	2587	1390	93.9	32.8	24.8	12.5	3.03	3.88	540	817	490	95
G2	Saga PARC	3647	2674	1637	83.4	21.8	24.2	12.2	2.65	1.26	642	96	208	220
G3	Kumamoto PARC	3521	2824	1506	90.6	33.9	23.0	11.6	3.08	5.29	529	280	230	95
G4	Miyazaki PARC	4026	3218	1643	94.2	32.0	28.6	14.6	3.10	2.01	694	312	195	33
	Mean	3343	2633	1404	104.3	28.5	24.1	11.0	4.27	2.61	734	572	256	264
	Maximum	4026	3218	1643	122.1	44.3	30.9	14.6	10.37	5.15	1826	1845	514	1079
	Minimum	2980	2377	1223	83.4	20.2	17.9	8.4	0.63	0.33	310	82	108	6
	Median	3327	2611	1392	103.5	28.4	24.4	10.9	3.81	2.62	674	509	237	118
	Skewness	1.015	1.374	0.847	-0.089	0.785	-0.075	0.586	0.716	0.076	1.344	1.175	1.077	1.298
	Kurtosis	2.323	3.303	0.848	-1.213	0.603	0.326	-0.261	0.281	1.132	1.833	1.096	0.853	0.578
	SD	201	162	91	10.5	5.5	2.8	1.5	2.70	0.93	350	439	95	293
	RSD(%)	6.0	6.2	6.5	10.1	19.4	11.6	13.2	63.3	35.6	47.7	76.7	37.1	111.1

* Means of duplicate analyses: NARC, National Agriculture Research Center; NIAES, National Institute of Agro-Environmental Sciences; NAES, National Agricultural Experiment Station; PAES, Prefecture Agricultural Experiment Station; PARC, Prefecture Agricultural Research Center

ス製コニカルビーカーに正確に量り取り, 60% 硝酸 10 ml を加えて, ホウケイ酸ガラス製時計皿をかぶせて, 家庭用ホットプレート (指示温度約 100℃) 上で穏やかに加熱した。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 1 ml を加えて, 150℃ で加熱した。時計皿を外し, 分解を続ける過程で, 分解液の色が褐色になった場合は, ホットプレートから下

ろして, 少量 (0.1~0.5 ml) の硝酸を加えて分解を続けた。分解液の色が無色あるいは淡黄色となったら, そのまま加熱を続けて乾固寸前まで濃縮した。残留物に 1% 塩酸を加え, ホットプレート上で加温溶解した後, 容量 50 ml のポリメチルペンテン製のメスフラスコに洗い込んだ。同じ操作を更に 3 回繰り返し, 放冷後, 1% 塩酸で定容とした。

ICP-MSによる測定では、Yを内標準として10 ppbとなるように添加した。

2・5 統計処理

クラスター分析、主成分分析等の統計処理は、SYSTAT for the Mac (V 5.2.1) を用いた。

3 結果及び考察

3・1 玄米粉末標準試料の分析

玄米粉末標準試料で保証値の設定されている元素のうち、P, K, Mg, Ca, Mn, Zn, Fe, Rb, Cu, Mo, Cd, Niについては、測定値は保証値とよく一致した (Table 1)。参考値の設定されている元素では、Srについては参考値とよく一致したが、Al, Cr, Coは一致しなかった。Alについては、硝酸-過塩素酸による前処理法では可溶化が十分でなかったことが考えられるが、それ以上の検討は行っていない。

3・2 産地判別用玄米試料の分析

玄米粉末標準試料の測定で、保証値あるいは参考値とよく一致したP, K, Mg, Ca, Mn, Zn, Fe, Rb, Cu, Mo, Cd, Ni, Sr, また保証値が設定されていないために正確さの検討は行っていないが、試料間で含有量に変動が見られたBa, Cs, Pbについて、34試料×2並行試験の測定値を分散分析したところ、いずれの元素も並行試験に対して試料間に危険率1%で有意差があった。

産地判別に当たって、産地をどのように分けるかの問題がある。水田土壌を構成する母材及び水系等による産地分けが望ましいが、そのための十分な基礎データがないため、ここでは、東北 (A)、北陸 (B)、関東 (C)、中部 (D)、中国 (E)、四国 (F) 及び九州 (G) 地方に分けた。産地判別の解析に当たって、地方よりも狭い特定地域で高濃度となる可能性が高い汚染元素のCdとPb、1産地の1栽培法で異常な高濃度が測定されたCsの3元素は除いた。解析に用いた13元素の玄米中の含有量と基本統計量をTable 2に示した。試料間のばらつきは、相対標準偏差 (RSD) でP, K, Mgが10%未満、Ca, Zn, Fe, Mnが10~20%、Cu, Sr, Moが35~48%、Niが111%であった。解析に用いなかったCd, Pb, Csについては、各試料中の含有量を示していないが、平均値、最大値~最小値、RSDは、それぞれCdで62 ppb, 244~6 ppb, 118%、Pbで11 ppb, 43~0 ppb, 94%、Csで16 ppb, 246~0 ppb, 258%であった。各元素の濃度分布の正規性を、Lilliefors検定 (危険率1%) したところ、RSDが94%以上のNi, Cd, Pb, Csの分布は、正規分布であることが棄却され、高濃度側にすそを引く分布であった。

Fig. 1 Tree diagram of elements using the standardized data of 13 elements (P, K, Mg, Ca, Mn, Zn, Fe, Rb, Cu, Mo, Ba, Sr, Ni) in 34 samples, distance metric is Euclidean distance; Cluster analysis by Ward method

3・3 産地判別

産地判別のための解析方法として、クラスター分析と主成分分析を用いた。

3・2で選定したP, K, Mg, Ca, Mn, Zn, Fe, Rb, Cu, Mo, Ba, Sr, Niの13元素の含有量を変数として、34点の試料をケースとして、クラスター分析を行った。

含有量をそのままクラスター分析に用いたのでは、含有量の多い元素の影響が大きいため、各元素の含有量レベルが異なることの影響を除くために、各元素ごとに含有量を標準偏差で規格化した。

元素のクラスター分析では、Fig. 1に示すように、P, K, Mg及びFeが一つのクラスターとなり、試料における濃度変動が似ていることが分かった。玄米中のPの主要な形態はフィチン酸であり、K, Mgはフィチンの主要な塩として、またFeもフィチン酸に結合して存在し、同様の濃度変動をしていると考えられた。

試料のクラスター分析では、結合方法として、Ward法、最長距離法、群平均法及び最短距離法を検討した。Ward法では、二つのクラスターのそれぞれに東北・関東産と北陸産が分離した。最長距離法では、三つのクラスターのうちの一つに北陸産がまとまり、別のクラスターに東北産と関東産の5試料が、三つ目のクラスターに関東産の1試料が分かれた。群平均法では、二つのクラスターの一方に、東北産、北陸産と関東産がまとまり、その中で、更に分かれた四つのクラスターの一つに関東産がまとまったが、北陸産は富山農技センター産とほかの試料が別のクラスターに分かれ、東北産も二つのクラスターに分かれた。最短距離法は、入れ子構造となって東北産、関東産と北陸産の分離ができなかった。このため、同じ試験場等の産であるが栽培法や圃場が異なる試料群 (B3~7, B10~12, C3~4)

Fig. 2 Tree diagram of 34 samples using the standardized data of 9 elements (Mn, Zn, Fe, Rb, Cu, Mo, Ba, Sr, Ni), distance metric is Euclidean distance; Cluster analysis by Ward method

は、それぞれ同じクラスターあるいは結合距離が短いグループとすることを目的に、13 元素から産地判別に有効な元素の抽出を、元素の数と組み合わせを変えて検討した。

P, K, Ca 及び Mg は、ばらつきが小さかったことから、これらの元素含有量は施肥等の影響もあまり受けず、産地間の相違も少ないと考えられた。また、P, K, Mg は Fe と、Ca は Ba と同一のクラスターに分類され (Fig. 1), 挙動が類似していたので、P, K, Mg 及び Ca を除くことを検討した。これらの 4 元素を除いた Mn, Zn, Fe, Rb, Cu, Mo, Ba, Sr 及び Ni の 9 元素による判別は、Ward 法によるクラスター分析及び主成分分析のいずれでも、13 元素によるものよりも、より良好な分離を示した。Ward 法によるクラスター分析では、Fig. 2 に示すように東北・関東産と北陸産が二つのクラスターに分かれ、また主成分分析では、第 1 主成分と第 2 主成分のプロットを Fig. 3 に示すように、東北産・関東産及び北陸産が良好に

Fig. 3 PCA plot using the data of 9 elements (Mn, Zn, Fe, Rb, Cu, Mo, Ba, Sr, Ni)

Table 3 Eigenvalue, proportion and cumulative contribution rate of principal component(PC) analysis using 9 elements (Mn, Zn, Fe, Rb, Cu, Mo, Ba, Sr, Ni) of 34 samples

	Eigenvalue	Proportion	Cumulative contribution rate
PC1	2.233	0.2481	0.2481
PC2	1.802	0.2002	0.4483
PC3	1.767	0.1963	0.6446
PC4	0.891	0.0991	0.7437
PC5	0.770	0.0856	0.8293

Table 4 Component loadings of PCs using 9 elements (Mn, Zn, Fe, Rb, Cu, Mo, Ba, Sr, Ni) of 34 samples

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Mn	0.665	0.281	-0.478	0.027	-0.252
Zn	0.572	-0.475	0.494	0.003	0.144
Fe	0.200	-0.827	-0.120	0.079	0.304
Cu	0.683	-0.103	-0.498	0.184	0.012
Rb	0.148	0.603	0.511	-0.371	0.207
Mo	0.324	-0.456	0.089	-0.699	-0.405
Ba	0.563	0.102	0.560	0.112	0.272
Sr	0.308	0.066	0.593	0.444	-0.524
Ni	0.648	0.465	-0.314	-0.123	0.192

分離し、更に東北産と関東産もそれぞれまとまる傾向を示した。このときの固有値を Table 3 に示した。第 3 主成分の寄与は、第 2 主成分と大差がなかったが、第 1 主成分と第 3 主成分のプロットでは、良好な分離は得られなかった。因子負荷量は Table 4 に示した。第 1 主成分で

Fig. 4 PCA plot using the data of 6 elements (Rb, Cu, Mo, Ba, Sr, Ni)

は、Cu, Mn, Ni が 0.6 以上の値を示したが、特に負荷量の大きい元素はなく、第 2 主成分では、Fe の負の負荷量が大きかった。また、Ward 法によるクラスター分析では、Fe, Rb, Cu, Mo, Ba, Sr, Ni の 7 元素によるものが、同じ試験場等の産であるが栽培法や圃場が異なる試料群のグループ化の結合距離の和が最も小さかったが、主成分分析による第 1 主成分と第 2 主成分のプロットでは、東北産と関東産の分離が良好ではなかった。

最長距離法によるクラスター分析では、更に Fe を除いた Rb, Cu, Mo, Ba, Sr, Ni の 6 元素によるものが、最も良好な分離を示し、東北・関東産が 1 クラスターに、北陸産は富山農技センター産が別クラスターとなって分かれ、また主成分分析では第 1 主成分と第 2 主成分によるプロットを Fig. 4 に示すように、第 1 主成分で東北・関東産と北陸産が分かれたが、いずれも先の 9 元素による

Ward 法のクラスター分析と主成分分析の結果には及ばなかった。

以上の検討から、今回の試料については、クラスター分析では Ward 法が、元素の組み合わせでは、クラスター分析及び主成分分析の結果から、Mn, Zn, Fe, Rb, Cu, Mo, Ba, Sr, Ni の 9 元素による産地判別が最も適当と考えられ、微量元素組成による産地判別の可能性が示唆された。

今回の試料は 34 点に限定されているが、産地判別を確実なものにするためには、産年の異なる試料等への対応を含めてより多くの試料の分析が必要である。また、土壌中の無機元素組成の測定との対応によるより狭い産地による解析も必要である。更に、混米に対する対応には、1 粒での測定技術の確立が必要である。既に P, K, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Cu については、報告されている⁶⁾ので、より微量の元素についての確立が望まれる。

試料を収集して頂いた農林水産省農業研究センター水田土壌肥料研究室、及び統計処理に関してご助言を頂いた農林水産省食品総合研究所内藤成弘主任研究官に感謝します。

本研究は、農林水産省の特別研究「穀粒の一粒判定技術の開発」によるものである。

(1998 年 10 月, 日本分析化学会第 47 年会で一部発表)

文 献

- 1) A. Macos, A. Fisher, G. Rea, S. J. Hill: *J. Anal. Atom. Chem.*, **13**, 521 (1998).
- 2) K. A. Anderson, B. A. Magnuson, M. L. Tschirgi, B. Smith: *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1568 (1999).
- 3) M. J. Baxter, H. M. Crews, M. J. Dennis, I. Goodall, D. Anderson: *Food Chem.*, **60**, 443 (1997).
- 4) 竹田弘美, 古賀秀徳, 田村真八郎, 片山 脩: すかいらーくフードサイエンス研究所研究報告, No. 5, 41 (1996).
- 5) 堤 忠一, 下村千恵子: 食品総合研究所研究報告, No. 33, 12 (1978).
- 6) 進藤久美子, 安井明美: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 813 (1997).

要 旨

玄米中の無機元素組成から産地を判別する方法を検討した。1996 年産の産地あるいは栽培法の異なるコシヒカリ {もみ (粳), 一部玄米} 34 点を 27 産地から収集した。粳摺り後、粒のまま約 1 g (約 50 粒) を、硝酸と過塩素酸を用いる開放系の湿式分解で分解して、1% 塩酸で試料溶液を調製した。P, K, Mg, Ca, Mn, Zn, Fe, Cu は、ICP-AES で測定し、Rb, Mo, Ba, Sr, Ni, Cd, Cs, Pb, Al, Cr, Co は ICP-MS で測定した。13 元素 (P, K, Mg, Ca, Mn, Zn, Fe, Cu, Rb, Mo, Ba, Sr, Ni) の測定値を、クラスター分析と主成分分析で解析した。Ward 法によるクラスター分析と主成分分析の結果から、9 元素 (Mn, Zn, Fe, Cu, Rb, Mo, Ba, Sr, Ni) による産地判別で、東北産・関東産と北陸産が良く分離し、東北産と関東産はそれぞれまとまる傾向を示し、無機元素組成による産地判別の可能性を示唆した。