技術論文

多元素同時分析によるアカシアはちみつの原料原産地判別

一色摩耶^{1*}, 中村 哲¹, 鈴木彌生子²

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター

² 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所

Determination of the Geographic Origin of Acacia Honey by Using Simultaneous Multielement Analysis

Maya Isshiki^{1*}, Satoru Nakamura¹ and Yaeko Suzuki²

¹ Food Agricultural Materials Inspection Center, 2-1 Shintoshin, Chuo-ku, Saitama 330-9731

² National Food Research Institute, National Agriculture and Food Research Organization,
2-1-12, Kan-nondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642

Simultaneous multielement analysis in acacia honey samples was performed in order to determine their geographic origin. We investigated a total of 165 samples collected from two countries; 100 samples from Japan and 65 samples from China. Thirteen elements (Li, Mg, P, K, Ca, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Cd, Ba and La) were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Principal component analysis (PCA) of the obtained data revealed good separation between the Japanese and Chinese samples, and indicated the ability to distinguish between samples. Therefore, we performed two statistical analyses : support vector machine (SVM) and linear discriminant analysis (LDA), and compared their results. Consequently, the LDA model, using $\log_{10} ([Ca]/[P])$, $\log_{10} ([Mn]/[P])$, $\log_{10} ([Rb]/[P])$, and $\log_{10} ([Sr]/[P])$, where [E] is the concentration of element E, was selected as the most appropriate model. This model correctly predicted 97 % of the Japanese samples and 100 % of the Chinese samples. It was concluded that the simultaneous multielement analysis can be useful in discriminating the geographic origin of acacia honey.
(Received Oct. 30, 2014; Accepted Jan. 19, 2015)

Keywords : simultaneous multielement analysis, acacia honey, and geographical origin

キーワード : 多元素同時分析, アカシアはちみつ, 産地判別

はちみつは古来より世界の様々な地域で天然の甘味料として利用されてきた¹⁾。はちみつはビタミン, ミネラル, アミノ酸等を豊富に含んだ非常に栄養価の高い食品であることから²⁾, いわゆる健康食品として消費される場合も多い。

平成 24 年のはちみつの国内消費量は 39568 トンであるが, 国内生産量は 2763 トンにとどまり, 国内自給率は 6.8 % となっている³⁾。国内生産量だけでは国内消費量を満たすことができないため, 36823 トンのはちみつが輸入されており, その約 78 % が中国からの輸入となっている³⁾。国産の卸売価格が 1 kg あたり 1000~2300 円程度なのに対して, 中国産の価格は関税課税後 CIF (Cost, Insurance and Freight; 運賃保険料込条件) 価格で 220 円となっており, 卸売価格で比較した場合でも, 相当程度の価格差が存在すると思われる。このことは, 中国産を国産と偽装する事例の発生要因のひとつと考えられ, はちみつの原料原産地表示の真正性を客観的に検証する科学的技術の開発が求められている。

食品の産地判別技術については農産物で多数の報告があり, DNA 分析, 多元素同時分析および安定同位体比分析等を用いた方法が報告されている。このうち多元素同時分析は, 産地の土壌や水質等の差異がそこで栽培された農産物の元素濃度に影響を与えることを利用した産地判別法であり⁴⁾, この考え方を利用した産地判別の可能性が多数報告されている。例えば, ジャガイモ⁵⁾, カボチャ⁶⁾, タマネギ⁷⁾, 玄米⁸⁾等の生鮮食品, コーヒー⁹⁾, 茶¹⁰⁾, ワイン¹¹⁾等の加工食品で報告がある。

はちみつの産地判別技術についても, 他の農産物と同様に多元素同時分析による報告が複数ある^{12)~14)}。これは, 土壌や水質等の違いがそこに生育する蜜源の元素濃度に影響を与え, さらにはちみつの元素濃度に影響を与えることを利用した判別であると考えられる。また, 環境汚染の指標としてその土地で採取されたはちみつの中に含まれる元素濃度を測定した報告もある¹⁵⁾¹⁶⁾。このため, 日本と中国の土壌や周囲環境が異なれば, はちみつの元素濃度を分析する

¹ 〒330-9731 埼玉県さいたま市中央区新都心 2-1, ² 〒305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-12

*連絡先 (Corresponding author), mayais@affrc.go.jp

ことにより、原料原産地判別（以下、「産地判別」とする）が可能であると考えられる。

一方、はちみつの元素濃度は蜜源によって異なっており、はちみつの元素濃度に影響を与える要因としては、産地よりも蜜源のほうが大きいことが報告されている¹⁷⁾¹⁸⁾。また、様々な蜜源のはちみつを1つの判別関数で産地判別した結果と、蜜源ごとに構築した判別関数で産地判別した結果を比較したところ、後者のほうが高い判別率が得られたことが報告されている¹⁹⁾。よって、多元素同時分析によるはちみつの産地判別を検討するにあたっては、蜜源を限定して検討を行う必要があると考えられる。

日本で採れるはちみつにはニセアカシア、レンゲ、ミカン、トチ、ソバ等、様々な植物を蜜源とするものがあるが、その中でニセアカシアを蜜源とするはちみつは一般的に「アカシアはちみつ」（以下、この名称で記載する）と呼ばれ、日本のはちみつ生産量の約44%を占めると推定されている²⁰⁾。アカシアはちみつは、淡泊でクセのない味が特徴で日本人に好まれていることから、輸入品も含めて国内で多く流通している。よって、アカシアはちみつを対象として国産と中国産の判別を検討することにした。

多元素同時分析によるアカシアはちみつの産地判別の可能性については既に報告があり²⁾、国産と中国産を含む外国産の判別の可能性が示唆されている。しかし、試料数は国産22試料と外国産7試料を合わせた29試料であり、そのうち中国産は1試料であった。また、分析した元素は7元素であったため、より多数の試料および元素でさらに検討する余地があると考えられた。

そこで、本研究ではアカシアはちみつ165試料について13元素を測定し、国産と中国産の判別を検討を行った。得られた結果を統計解析して国産と中国産の判別関数を構築し、多元素同時分析がアカシアはちみつの産地判別に利用できるかを検討した。また、その際、既存の報告²¹⁾²²⁾を参考に、変数として元素濃度比を使用することで試料の水分測定の手間を省略し、分析の迅速化を図った。

実 験 方 法

1. 試 料

アカシアはちみつ165試料（国産100試料、中国産65試料）を用いた。国産は、産地、蜜源、生産者および採蜜年月日が明確な素性の確かなアカシアはちみつを一般社団法人日本養蜂協会および一般社団法人全国はちみつ公正取引協議会を通じて入手した。これらは2007年5月から2012年7月に採蜜されたはちみつであり、都道府県ごとの試料数は表1に示したとおりである。一方、中国産は、一般社団法人全国はちみつ公正取引協議会、一般財団法人日本穀物検定協会および小売店等を通じて、2011年5月から2012年6月にかけて入手した。

表 1 都道府県ごとの試料数

都道府県名	試料数	都道府県名	試料数
北海道	9	埼玉県	3
青森県	7	東京都	2
秋田県	6	長野県	9
岩手県	7	山梨県	1
山形県	6	岐阜県	1
宮城県	3	富山県	1
福島県	7	石川県	2
新潟県	6	福井県	2
群馬県	6	大阪府	1
栃木県	5	奈良県	4
茨城県	2	兵庫県	5
千葉県	3	島根県	2

2. 試 薬

試料の分解には61%高純度電子工業用硝酸（関東化学製）および60%原子吸光分析用過塩素酸（関東化学製）を使用した。検量線用標準溶液には単元素標準溶液（Li, Mn, Rb, Sr, Y, Cd, Ba, LaおよびFeは各1000mg/L, Mg, Ca, PおよびKは各10000mg/L：メルク製）を適宜希釈して調製した。また、Inの単元素標準溶液（1000mg/L：メルク製）を内標準溶液として希釈調製し、検量線用標準溶液および試料溶液に添加した。水は超純水製造装置（Super-Q システム：メルクミリポア製）により製造した超純水（比抵抗値>18MΩ・cm）を用いた。

3. 試料溶液の調製

試料約1gを樹脂製ヒータブルビーカーにひょう量し、61%硝酸10mLを加え、時計皿でふたをして、120℃に設定した家庭用ホットプレート上で加熱した。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降ろし、60%過塩素酸2.5mLを加え、徐々に温度を上げながら180℃～220℃の範囲で加温した。分解液が無色又は淡黄色になった後、時計皿をはずし、230℃程度で分解液を蒸発・乾固させた。なお、途中分解液がこげ茶色になった場合、61%硝酸を2mL程度加え、分解残留物が無色になるまで分解を続けた。乾固後、1%硝酸を加え、分解残留物を加温しながら溶解し、分解溶液を樹脂製チューブに移した。分解溶液は室温まで放冷後、内標準用のInを定容後5μg/Lになるように加えて、1%硝酸で50mLに定容し、機器測定用試料溶液とした。

4. 試料溶液の元素濃度測定

測定は高分解能型誘導結合プラズマ質量分析装置（Element 2, Thermo Fisher Scientific 社製）で行った。測定条件および測定元素の検出限界を表2に示した。検出限界は、空試験値10点の標準偏差の3倍とした。

5. 分析方法の妥当性確認

中国産のアカシアはちみつ1試料を用いて分析方法の精度および真度の確認を行った。分析方法の精度は、試料か

表 2 測定条件および測定元素の検出限界

ELEMENT2 : Thermo Fisher Scientific		
プラズマ条件		
RF パワー	1.2 kW	
プラズマガス	15.0 L/min	
補助ガス	0.85 L/min	
ネブライザガス	1.08 L/min	
元素	<i>m/z</i>	検出限界 (mg/kg)
分解能 : 300 以上		
Li	7	0.025
Mg	24	0.3
Ca	44	2
Mn	55	0.03
Rb	85	0.01
Sr	88	0.01
Y	89	0.0001
Cd	111	0.0004
Ba	137	0.01
La	139	0.00015
分解能 : 4000 以上		
P	31	1.5
Fe	56	3
分解能 : 10000 以上		
K	39	4

ら 7 点を採取してそれぞれについて分析し、得られた試料中元素濃度の範囲が JIS Z 8402-6²³⁾ で示される基準内であることにより確認した。また、分析方法の真度は、試料から 7 点を採取してそれぞれに測定対象元素の標準溶液を添加して分析し、得られた回収率の範囲が 80%~120% の範囲内であることにより確認した。添加濃度は、添加前試料濃度の 0.5 倍~1 倍程度としたが、添加前試料濃度が定量下限値の 2 倍を下回る元素については、定量下限値の 2 倍程度とした。

6. 分析の内部質管理

分析方法の妥当性確認で用いた試料を管理試料として、ひょう量過程から実試料と一緒に 2 点併行で分析し、調製日によって値が変動しないか確認を行った。また、実試料を全て 2 点併行で分析し、分析精度の確認を行った。

7. 統計解析

測定した 13 元素のうち、試料の 3 分の 1 以上で定量下限未満となった元素を除いた 7 元素 (P, Mg, Ca, Mn, Rb, Sr および K) について統計解析を行った。2 点併行分析の平均値を試料の元素濃度とした。元素濃度の測定結果について、Shapiro-Wilk の正規性検定により国産と中国産のそれぞれについて正規性を検定したところ、中国産の P, Ca, Rb および K の正規性が棄却されたため (有意水準 1%), 国産と中国産の差は Mann-Whitney の U 検定により検定した。国産と中国産の主成分分析および判別関数構築は、元素濃度の P に対する濃度比もしくは濃度比の常用対

表 3 アカシアはちみつの元素濃度 (mg/kg)

元素	国産 (<i>n</i> =100)	中国産 (<i>n</i> =65)	有意差 ^a
P	29.5±6.7	27.5±6.8	
Mg	6.3±2.7	8.0±3.1	**
Ca	11.9±6.1	23.9±9.0	**
Mn	0.36±0.46	0.160±0.067	**
Rb	0.51±0.25	0.227±0.071	**
Sr	0.033±0.024	0.091±0.072	**
K	211±60	157±42	**

平均値±標準偏差で表示

^a** は Mann-Whitney の U 検定において 1% 水準で有意差があることを示す。

数を説明変数として、R 2.15.2²⁴⁾ を用いて行った。判別関数はサポートベクターマシン (SVM) および線形判別分析 (LDA) により構築した。SVM は R 2.15.2 の e1071 パッケージを使用し、LDA は MASS パッケージを使用した。元素濃度が検出限界以下の場合、元素濃度を検出限界値に置き変えて解析した。構築した判別関数の未知試料に対する予測率を確認するため、判別関数構築用試料を用いた Leave-one-out cross validation (LOOCV) を実施した。これは 1 試料のデータを除いて新たに判別関数を構築し、除いた試料を予測するという操作を全試料について行うことで予測率を得る方法である。全ての説明変数の組合せの予測率を計算し、最も高い予測率を得られる判別関数を最適な判別関数として選択した。

実験結果および考察

1. アカシアはちみつの元素濃度

測定した 13 元素のうち、試料の 3 分の 1 以上で定量下限未満となった 6 元素 (Li, Y, Cd, Ba, La および Fe) を除いた 7 元素 (P, Mg, Ca, Mn, Rb, Sr および K) について、国産と中国産の元素濃度および有意差検定の結果を表 3 に示した。国産、中国産ともに K が最も濃度が高く、7 元素中に占める割合は国産 81%, 中国産 72% であった。アカシアはちみつの既報においても K が最も高濃度で含まれることが報告されており²⁾、今回の結果はこの報告と一致した。また、アカシアはちみつ以外のはちみつにおいても K が最も高濃度で含まれることが報告されている¹⁴⁾²⁴⁾²⁵⁾。国産、中国産ともに K 以降は、P, Ca, Mg, Rb, Mn, Sr の順に濃度が高かった。アカシアはちみつの既報においては、Ca, Mg, Mn の順に濃度が高くなっており²⁾、今回の結果と一致している。

国産と中国産の元素濃度の比較では P 以外の 6 元素について有意差が認められた。元素濃度の平均値を比べると Mn, Rb および K については国産のほうが高く、中国産に比べてそれぞれ 2.2 倍, 2.2 倍, 1.3 倍であった。一方, Mg, Ca および Sr については中国産のほうが高く、国産に比べ

図1 アカシアはちみつの主成分分析

a), Pに対する濃度比を変数とした主成分分析; b), Pに対する濃度比の常用対数を変数とした主成分分析;
○, 国産; ■, 中国産.

表4 主成分の因子負荷量

元素	Pに対する濃度比		Pに対する濃度比の常用対数	
	第1主成分	第2主成分	第1主成分	第2主成分
Mg	0.526	-0.265	0.503	-0.244
Ca	0.551	-0.108	0.546	-0.092
Mn	0.022	-0.621	0.122	-0.626
Rb	-0.294	-0.485	-0.326	-0.485
Sr	0.530	-0.098	0.525	-0.066
K	-0.228	-0.537	-0.228	-0.549

それぞれ1.3倍, 2.0倍, 2.7倍であった. RbとK, CaとSr, CaとMgは土壌中の元素濃度に関して相関の高い元素の組合せとして報告されており⁹⁾, アカシアはちみつにおいても土壌と同じような元素間の相関性を示したと考えられる.

Pについては, 国産と中国産の間に有意差が認められず, 相対標準偏差が国産23%, 中国産25%であり他の元素に比べて低かったことから, 濃度比を求めるための基準の元素とした. 表3で示したP以外の6元素についてPに対する濃度比を求めてShapiro-Wilkの正規性検定により国産と中国産のそれぞれについて正規性を検定した(有意水準1%)ところ, 中国産のRbおよびKについて正規性が認められた. 一方, Pに対する濃度比の常用対数を求めて正規性を検定した(有意水準1%)ところ, 国産のCa, RbおよびSr, 中国産のCa, MnおよびSr, について正規性が認められた. 常用対数に変換したほうが正規分布に近づく元素が多いため, Pに対する濃度比の分布は対数正規分布する傾向があると考えられた.

2. アカシアはちみつの主成分分析

Mg, Ca, Mn, Rb, SrおよびKのPに対する濃度比もしくは濃度比の常用対数を変数として主成分分析を行った. 結果を図1に示した. Pに対する濃度比を変数とした

場合の第1主成分の寄与率は48%, 第2主成分の寄与率は29%であった. 一方, Pに対する濃度比の常用対数を変数とした場合の第1主成分の寄与率は59%, 第2主成分の寄与率は17%であった. 表4には主成分の因子負荷量を示した. いずれの主成分分析においても, 第1主成分は, Mg, CaおよびSrの寄与が比較的大きく, 第2主成分はMn, RbおよびKの寄与が比較的大きかった. いずれの主成分分析においても, 国産と中国産はそれぞれ群を形成する傾向があり, 群の重なりは比較的小さいことから, 高い精度で判別可能であると考えられた.

3. 国産と中国産の判別

Mg, Ca, Mn, Rb, SrおよびKのPに対する濃度比もしくは濃度比の常用対数を変数として, SVMおよびLDAによる解析を行った. 得られた4通りの判別関数の結果を表5に示した. Pに対する濃度比を変数とした場合, いずれの解析方法においても, 国産97%, 中国産99%が正しく分類され, 国産97%, 中国産99%が正しく予測された. 一方, Pに対する濃度比の常用対数を変数とした場合, いずれの解析方法においても, 国産97%, 中国産100%が正しく分類され, 国産97%, 中国産100%が正しく予測された. 解析方法に関わらず, Pに対する濃度比の常用対数を変数としたほうが中国産の分類率および予測率が高いた

表 5 判別関数による分類およびクロスバリデーション

変数	解析方法	元素 ^a	産地	分類		クロスバリデーション	
				%	件数 ^b	%	件数 ^c
P に対する濃度比	SVM	Ca, Mn, Rb, Sr, P	日本	97	97/100	97	97/100
			中国	99	64/65	99	64/65
	LDA	Mg, Ca, Mn, Rb, Sr, P	日本	97	97/100	97	97/100
			中国	99	64/65	99	64/65
P に対する濃度比の 常用対数	SVM	Mg, Ca, Mn, Rb, Sr, P	日本	97	97/100	97	97/100
			中国	100	65/65	100	65/65
	LDA	Ca, Mn, Rb, Sr, P	日本	97	97/100	97	97/100
			中国	100	65/65	100	65/65

^a判別分析で選択された元素を示す。^b正しく分類された件数/判別関数構築用試料の件数を示す。^c正しく予測された件数/判別関数構築用試料の件数を示す。

め、こちらの変数を使用するほうが妥当と考えられた。次に、P に対する濃度比の常用対数を変数とした場合について、SVM による解析結果と LDA による解析結果を比較すると、2つの判別関数の判別精度は同程度であった。判別関数の元素数を比較すると、LDA による解析結果のほうが少なくなった。元素数が少ないほど分析に要する時間は短くなり、分析費用は減少するため、最適な判別関数としては、より元素数の少ない LDA による解析結果を選択することが妥当と考えられた。この判別関数の式を下記に示す。

$$Y = -3.842 \times \log_{10}([Ca]/[P]) + 2.597 \times \log_{10}([Mn]/[P]) \\ + 4.039 \times \log_{10}([Rb]/[P]) - 1.776 \times \log_{10}([Sr]/[P]) \\ + 7.559$$

ここで、[Ca]、[Mn]、[Rb]、[Sr] および [P] はそれぞれの元素の試料中濃度 (mg/kg) を示す。判別得点 Y が正の場合は国産、負の場合は中国産と判定した。

このように、判別関数を構築する際は、変数を常用対数に変換したり、2つ以上の解析方法で解析したりすることにより判別関数を複数構築し、予測率や判別得点の分布、変数の数等を考慮して比較し、より望ましい判別関数を選択することが有用と考えられた。

本研究では、多元素同時分析の結果を統計解析することにより、国産と中国産のアカシアはちみつの原料原産地を高い予測率で確認することができた。よって、多元素同時分析は国産と中国産のアカシアはちみつの原料原産地を確認するために有効であると考えられる。今回は中国産を対象として国産との判別を検討したが、アカシアはちみつはハンガリー、ルーマニア等の他の国からも輸入されているため、今後はこれらのデータも含めた検証を行い、中国産以外の外国産との判別の可能性についても検討する必要があると考えられる。なお、原料原産地内における元素濃度の経年変化等の可能性が考えられるため、定期的に試料を

分析して判別関数の有効性を確認することが望ましいと考えられる。

要 約

多元素同時分析によるアカシアはちみつの原料原産地判別を検討した。アカシアはちみつ 165 試料（国産 100 試料および中国産 65 試料）を試料として、ICP-MS により 13 元素（Li, Mg, P, K, Ca, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Cd, Ba および La）を分析した。このうち 7 元素（P, Mg, Ca, Mn, Rb, Sr および K）の分析結果について主成分分析により解析したところ、国産と中国産はそれぞれ群を形成し、判別の可能性が示された。そこでサポートベクターマシンおよび線形判別分析による統計解析を行い、国産と中国産の判別関数を構築した。結果を比較したところ、最適な判別関数として、Ca, Mn, Rb および Sr の P に対する濃度比の常用対数を変数とする線形判別分析による判別関数が選択された。この判別関数の予測率は、国産 97%, 中国産 100% であった。高い予測率が得られたことから、多元素同時分析は国産と中国産のアカシアはちみつの原料原産地表示の真正性を確認するために有効であると考えられる。

本研究を行うに当たり、試料収集に御協力いただいた一般社団法人日本養蜂協会、一般社団法人全国はちみつ公正取引協議会および一般財団法人日本穀物検定協会に感謝いたします。

文 献

- 1) 伊藤新次, 吉岡 薫, 寺川美加, 関口陽子, 小久保謙一, 渡辺敦夫. 限外濾過膜で処理したハチミツの食品への応用, 日本食品科学工学会誌, **46**, 293-302 (1999).
- 2) 鈴木亨奈, 吉垣 茂, 内田 治, 永島俊夫, 安藤達彦, アカシアハチミツ中の微量元素と地域性, 日本健康医学会雑誌, **18**, 181-186 (2010).
- 3) 農林水産省生産局畜産部, 養蜂をめぐる情勢, 平成 25 年 9

- 月.
- 4) 門倉雅史, 農産物の産地判別技術, 日本食生活学会誌, **22**, 83-84 (2011).
 - 5) 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).
 - 6) 門倉雅史, 法呂雄司, 渡邊裕之, 堀田 博, 鈴木忠直, 安井明美, 無機元素組成によるカボチャの原産地判別, 日本食品科学工学会誌, **57**, 78-84 (2010).
 - 7) Ariyama, K., Aoyama, Y., Mochizuki, A., Homura, Y., Kadokura, M. and Yasui, A., Determination of the geographic origin of onions between three main production areas in Japan and other countries by mineral composition. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 347-354 (2004).
 - 8) 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).
 - 9) Anderson, K. A. and Smith, B. W., Chemical profiling to differentiate geographic growing origins of coffee. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 2068-2075 (2002).
 - 10) Fernandez-Caceres, P.L., Martin, M.J., Pablos, F. and Gonzalez, A.G., Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 4775-4779 (2001).
 - 11) Baxter, M.J., Crews, H.M., Dennis, M. J., Goodall, I. and Anderson, D., The determination of the authenticity of wine from its trace element composition. *Food Chem.*, **60**, 443-450 (1997).
 - 12) Hernandez, O.M., Fraga, J.M. G., Jimenez, A.I., Jimenez, F. and Arias, J.J., Characterization of honey from the Canary Islands : determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. *Food Chem.*, **93**, 449-458 (2005).
 - 13) Batista, B.L., da Silva, L.R. S., Rocha, B.A., Rodrigues, J.L., Berretta-Silva, A.A., Bonates, T.O., Gomes, V.S. D., Barbosa, R. M. and Barbosa, F., Multi-element determination in Brazilian honey samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and estimation of geographic origin with data. *Food Res. Int.*, **49**, 209-215 (2012).
 - 14) Latorre, M.J., Pena, R., Pita, C., Botana, A., Garcia, S. and Herrero, C., Chemometric classification of honeys according to their type. II. Metal content data. *Food Chem.*, **66**, 263-268 (1999).
 - 15) Frazzoli, C., D'Ilio, B. and Bocca, B., Determination of Cd and Pb in honey by SF-ICP-MS : Validation figures and uncertainty of results. *Anal. Lett.*, **40**, 1992-2004 (2007).
 - 16) Üren, A., Şerifoğlu, A. and Sarıkahya, Y., Distribution of elements in honeys and effect of a thermoelectric power plant on the element contents. *Food Chem.*, **61**, 185-190 (1998).
 - 17) Bogdanov, S., Haldimann, M., Luginbühl, W. and Gallmann, P., Minerals in honey : environmental, geographical and botanical aspects. *J. Apic. Res. Bee World.*, **46**, 269-275 (2007).
 - 18) Kropf, U., Korosec, M., Bertonecelj, J., Ogrinc, N., Necemer, M., Kump, P. and Golob, T., Determination of the geographical origin of Slovenian black locust, lime and chestnut honey. *Food Chem.*, **121**, 839-846 (2010).
 - 19) Chudzinska, M. and Baralkiewicz, D., Application of ICP-MS method of determination of 15 elements in honey with chemometric approach for the verification of their authenticity. *Food Chem. Toxicol.*, **49**, 2741-2749 (2011).
 - 20) 中村 純, 養蜂業におけるニセアカシア林の利用の実態, 「ニセアカシアの生態学」, 崎尾均編, (文一総合出版, 東京), pp. 69-80 (2009).
 - 21) Ariyama, K., Horita, H. and Yasui, A., Application of inorganic element ratios to chemometrics for determination of the geographic origin of Welsh onions. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 5803-5809 (2004).
 - 22) 法呂雄司, 鈴木忠直, 小阪英樹, 堀田 博, 安井明美, 無機元素組成による黒大豆「丹波黒」の一粒産地判別, 日本食品科学工学会誌, **53**, 619-626 (2006).
 - 23) JIS Z 8402-6 (1999), ISO5725-6 (1994)測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度) — 第6部: 精確さに関する値の実用的な使い方
 - 24) Pisani, A., Protano, G. and Riccobonosiena, A., Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy). *Food Chem.*, **107**, 1553-1560 (2008).
 - 25) Chua, L.S., Abdul-Rahaman, N.L., Sarmidi, M.R. and Aziz, R., Multi-elemental composition and physical properties of honey samples from Malaysia. *Food Chem.*, **135**, 880-887 (2012).
- 引用 URL**
i) <https://gbank.gsj.jp/geochemmap/setumei/setumei-soukan.htm> (14.6.12).
ii) <http://www.r-project.org/> (14.6.12).
(平成 26 年 10 月 30 日受付, 平成 27 年 1 月 19 日受理)