

PIXE法を用いたりんごの産地判別法の開発

—産地土壌中の元素の特徴—

木口 倫¹、齊藤勝美²、世良耕一郎³

¹秋田県立大学生物資源科学部
010-0195 秋田県秋田市下新城野字街道端西241-438

²エヌエス環境株式会社中央技術研究所
020-0122 岩手県盛岡市みたけ4-3-33

³岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森348-58

1 はじめに

我が国では多くの食料を輸入に依存しているため、さまざまな国外産の農畜産物（食品）が市場に出回っている。国外産の農畜産物は国内産に比べ市場価値が低いいため、産地偽装の対象になりやすく、国外産の農畜産物を国内産と表示して高値で市場取引を行うといった悪質なケースがしばしば報道され、大きな社会問題となっている。こうした産地偽装を防ぐために、科学的な手法を用いた産地判別技術の開発が求められている。産地判別技術は、これまで、DNA型¹⁾、有機成分²⁾、安定同位体比³⁾、無機元素組成⁴⁻⁹⁾等を用いた種々の方法が検討、開発されている。野菜や果物のような農産物の場合、主として農産物が生育した土壌中の元素組成の差異が農産物に反映されることに着目した方法が検討されており、コーヒー⁴⁾、茶⁵⁾、ジャガイモ⁶⁾、コム⁷⁾等を対象とした研究例が報告されている。しかし、生果物を対象とした例は少なく^{8, 9)}、未だに実用に耐えうる技術は確立されていない。

本研究では、PIXE法を用いたりんごの実用的な産地判別法の開発を目指して、りんご品種の「ふじ」を対象に、その種子と果梗（へた）、およびその土壌中の元素組成を比較、検討している。ここでは、秋田県内の2か所のりんご産地から採取した土壌試料中の元素の特徴（種類と濃度レベル）とその比較を行った結果を報告する。

2 方法

2.1 試料採取

試料採取は、2009年10月～11月に秋田県内のりんご産地の鹿角市および横手市のりんご園地内でそれぞれ行った。検討対象とした品種は「ふじ」とし、「ふじ」の栽培エリアを代表する3樹を選択して、その樹冠下5カ所（木の幹付近およびその四方）の上層（0～20cm）および下層（20～40cm）から土壌コアを採取した。なお、採取箇所の土壌が草地の場合は、草を予め鎌で除去した後、採取を行った。土壌コアの採取には半円形オーガー（φ30mm、採土部100cm）を用いた。採取土壌はそれぞれ個別にポリエチレンチャック付ラ

ミネート袋に入れて実験室に持ち帰り、土壌調製までの間、4℃以下で保存した。

2.2 土壌試料調製

採取土壌の風乾操作は、ポリプロピレン製の清浄なバット上にプラスチック製葉さじを用いて均一になるように解した後、開始した。土壌の風乾は、クリーンブース（クラス10000）内で行った。土壌の風乾操作は、1～2日間隔で土壌の粉碎・混合およびバットの秤量を繰り返し、その重量がほぼ一定になるまで行った。風乾操作終了後の土壌は、2mmメッシュのふるいを通させた後、層ごとに5カ所の風乾土壌をそれぞれ等量分取、均一に混合したものを土壌調製試料とした。また、各土壌調製試料の含水率と強熱減量については、それぞれ110℃で2時間乾燥および600℃で1時間加熱し、その前後の重量を測定して算出した。

2.3 PIXE分析

土壌調製試料50mgを分取し、既報¹⁰⁾にしたがって粉末内部標準法（Pd-C）を用いて調製したものをPIXE分析に供した。検出された元素のうち、測定精度が満足できた元素を分析値として採用し、各元素の定量値を算出した。

3 結果と考察

3.1 鹿角の土壌試料中の元素の特徴

採取された土壌試料中の元素およびその濃度の定量結果をTable 1に示す。鹿角の上層の土壌試料では、24種類の元素が定量された。上層の土壌試料で1000 μ g/g-dry以上の濃度で定量された元素（高濃度元素）は、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Feの8種類であった。これらの濃度のオーダーは、Si、Al、Feが 10^5 で顕著に高く、その他の元素は 10^3 であった。1000 μ g/g-dry未満の濃度で定量された元素（低濃度元素）は、S、Cl、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、As、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Pbの16種類であった。低濃度元素の濃度のオーダーは 10^0 ～ 10^2 であった。また、定量された元素濃度のばらつき（相対標準偏差：RSD）は、高濃度元素では10～22%、低濃度元素では6.6～42%であった。高濃度元素のK、Ca、Mgについては、施肥や土壌改良資材によって圃場内では人為的に一定量投入される場合が多い。一方、低濃度元素のなかでGa、As、Br、Sr、Zr、Pbなどについては、植物の必須元素でもなく、施肥や土壌改良資材によって人為的に投入される可能性は低い。したがって、低濃度元素の多くは産地の土壌環境の影響を反映しているものと推察され、高濃度元素に比べ、ばらつきが大きい結果になったと考えられる。

下層の土壌試料では、上層の土壌試料と同一の元素で24種類が定量され、高濃度元素は8種類、低濃度元素は16種類であった。これらの濃度のオーダーは、上層の土壌試料と同じく、高濃度元素では 10^3 ～ 10^5 で顕著に高かった。低濃度元素の濃度のオーダーは 10^0 ～ 10^2 で、ZnとNbを除いて上層の土壌試料と同じ濃度のオーダーであった。また、下層の土壌試料の濃度を上層のものと比較すると、高濃度元素ではCaおよびNa、低濃度元素では、Br、Rb、Cr、Nbを除くほとんどの元素が上層の土壌試料の濃度と比べ減少する傾向を示した。これは、上層に比べ下層の土壌試料の強熱減量値がやや高く（Table 1）、有機物が相対的に多いため、その希釈効果によるものと推察される。

3.2 横手の土壌試料中の元素の特徴

横手の上層の土壌試料では、23種類の元素が定量された（Table 1）。高濃度元素は鹿角の土壌試料と同じくNa、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Feの8種類が定量された。低濃度元素は、S、Cl、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、As、Br、Rb、Sr、Zr、Nb、Mo、Pbの15種類が定量された。高濃度および低濃度元素の濃度のオーダーは、鹿角の土壌試料と同じくそれぞれ 10^3 ～ 10^5 および 10^0 ～ 10^2 であった。また、元素濃度のばらつきは、高濃度元素では2.4～29%、低濃度元素では6.0～34%であり、差はみられなかった。

下層の土壌試料では、24種類の元素が定量され、高濃度元素は上層の土壌試料と同じく8種類、低濃度元素はBaを加えた16種類であった。高濃度および低濃度元素の濃度のオーダーは、それぞれ 10^3 ～ 10^5 および 10^0 ～ 10^2 で、上層の土壌試料と同様であった。また、下層の土壌試料の濃度を上層のものと比較すると、高濃度元素のCaとNaのみが鹿角の土壌試料と同様に減少する傾向を示した。一方、S、Mn、Br、Rb、Sr、Zr、Pbの複数の低濃度元素は、鹿角の土壌試料と反対に、上層の土壌試料の濃度と比べ増加する傾向を示した。これは、

上層に比べ下層の土壤試料の強熱減量値がやや低く、有機物が相対的に少ないため、その希釈効果がみられなかったことによるものと推察される。

3.3 鹿角および横手の土壤試料中の元素の比較

鹿角および横手の土壤試料から定量された元素を比較した。鹿角および横手の土壤試料の両方から定量された元素は、高濃度元素についてはNa、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Feの8種類、低濃度元素についてはS、Cl、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、As、Br、Rb、Sr、Zr、Nb、Pbの14種類であった。鹿角又は横手の土壤試料のどちらか一方で定量された元素は、鹿角の土壤試料ではVおよびY、横手の土壤試料ではMoおよびBaであり、これらは各産地の土壤に特有の元素であると考えられる。特に、Baについてはりんごの果梗部に濃縮される特徴的な元素でその濃度も高いと報告されており⁹⁾、産地のりんごを判別する指標元素のひとつとして利用できると考えられる。

Table 1 Element concentrations of soil samples from Kazuno and Yokote.

Element	Concentration ($\mu\text{g/g-dry}$)											
	Kazuno						Yokote					
	Upper layer (0-20 cm)			Lower layer (20-40 cm)			Upper layer (0-20 cm)			Lower layer (20-40 cm)		
	Mean	RSD(%)	Range	Mean	RSD(%)	Range	Mean	RSD(%)	Range	Mean	RSD(%)	Range
Na	2660	15	2200 2920	2290	21	1890 2820	2060	2.4	2010 2110	1950	11	1770 2190
Mg	1140	20	942 1380	1660	27	1310 2160	1970	29	1530 2610	2400	34	1530 3160
Al	27600	14	23500 31000	35400	20	30100 43300	25800	25	19100 32000	32600	32	21200 42100
Si	69200	12	62700 78300	73600	20	62900 90100	82500	27	59900 103000	88800	40	55500 125000
S	365	16	297 410	320	37	207 442	257	19	208 307	275	30	180 331
Cl	824	7.6	751 867	801	17	649 896	627	6.7	599 675	592	11	527 653
K	2340	16	1990 2730	2370	1.8	2310 2390	4270	14	3570 4750	5070	19	4240 6140
Ca	7550	10	6880 8370	5330	10	4720 5770	2380	25	1750 2910	2010	11	1760 2170
Ti	1730	17	1450 2040	2140	5.3	2000 2210	2030	23	1480 2370	2580	15	2120 2830
V	34.7	-	ND 44.4	10.8	-	ND 11.6	ND	-	ND ND	ND	-	ND ND
Cr	26.1	10	22.9 28.0	33.2	33	20.6 39.7	28.9	10	26.5 32.3	16.7	49	8.13 24.3
Mn	717	17	579 820	675	8.5	620 735	361	19	283 416	518	14	448 592
Fe	20900	22	16900 25800	24300	11	21500 26700	24400	19	19100 28000	30900	17	25500 36100
Cu	45.0	6.6	42.1 48.0	33.2	33	22.2 44.3	76.5	15	68.4 89.7	22.0	35	16.0 30.8
Zn	108	17	87.5 124	81.5	14	73.2 95.0	331	6.0	307 342	190	14	159 207
Ga	11.5	26	9.44 15.0	10.6	21	7.99 12.1	14.9	25	10.9 18.2	11.7	22	8.74 13.3
As	23.9	41	16.5 34.8	16.0	28	10.9 18.5	10.7	8.0	9.87 11.5	10.2	6.4	9.66 10.9
Br	100	42	75.0 148	155	10	138 169	28.1	7.7	26.5 30.5	48.2	12	41.8 53.4
Rb	28.3	16	22.9 31.0	29.9	15	24.9 34.0	29.0	30	19.8 37.1	36.2	25	27.8 45.7
Sr	66.8	31	43.2 79.7	56.5	30	44.2 75.9	53.8	20	41.5 61.4	57.2	12	49.1 62.7
Y	28.3	10	25.7 31.4	23.3	18	20.4 28.1	ND	-	ND ND	ND	-	ND ND
Zr	120	26	83.5 138	94.1	7.4	86.8 100	77.5	12	69.6 88.1	96.3	15	84.3 112
Nb	9.02	-	ND 9.68	10.0	32	7.15 13.3	7.30	-	ND 10.9	5.23	-	ND 5.54
Mo	ND	-	ND ND	ND	-	ND ND	9.40	34	ND 11.6	7.75	54	4.86 12.5
Ba	ND	-	ND ND	ND	-	ND ND	ND	-	ND ND	114	51	62.1 175
Pb	79.6	23	61.9 98.9	57.9	23	45.5 72.0	34.4	12	31.7 39.3	40.2	17	33.0 46.2
Water content (%)	6.3	15	5.4 7.3	8.2	1.9	8.0 8.3	4.4	2.6	4.3 4.5	4.5	8.0	4.1 4.8
Ignition loss (%)	18	15	15 21	21	1.4	21 21	12	3.7	12 13	10	8.6	9.1 11

RSD (%): Relative standard deviation, “-”: Not calculated.

参考文献

- 1) 大坪研一, 中村澄子, 今村太郎: 米のPCR品種判別におけるコシヒカリ用判別プライマーセットの開発, 農芸化学誌, 76, 388-397 (2002).
- 2) Hernandez, B., Castellote, A.I., Permanyer, J.J., Triglyceride analysis of cocoa beans from different geographical origins. Food chemistry, 41, 269-276 (1991).
- 3) Angerosa, F., Breas, O., Contento, S., Guillou, C., Reniero, F., Sada, E., Application of stable isotope ratio analysis to the characterization of the geographical origin of olive oils. J. Agric. Food Chem., 47, 1013-1017 (1999).
- 4) Anderson, K.A., Smith, B.W., Chemical profiling to difference geographic growing origins of coffee. J. Agric. Food Chem., 50, 2068-2075 (2002).
- 5) Marcos, A., Fisher, A., Rea, G., Hill, S.J., Preliminary study using trace element concentrations and a chemometrics approach to determine the geographical origin of tea. J. Anal. At. Spectrom., 13, 521-525 (1998).
- 6) Anderson, K.A., Magnuson, B.A., Tschirgi, M.L., Smith, B., Determination the geographic origin of potatoes with trace metal analysis using statistical and neural network classifiers. J. Agric. Food Chem., 47, 1568-1575 (1999).

- 7) 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, 6, 405-410 (2000).
- 8) 井上博道, 梅宮義章, 喜多正幸: ニホンナシ ‘二十世紀’ の果実中元素濃度を用いた産地判別, 日本土壤肥料学会誌, 78, 567-571 (2007).
- 9) 井上博道, 梅宮善章, 喜多正幸, 羽山裕子, 中村ゆり: リンゴ「ふじ」の果梗および種子中元素濃度を用いた日本産と外国産との判別, 日本土壤肥料学会誌, 80, 583-588 (2009).
- 10) Saitoh, K., Sera, K., Gotoh, T., Nakamura, M., Comparison of elemental quantity by PIXE and ICP-MS and/or ICP-AES for NIST standards, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 189, 86-93 (2002).

**Method development for identification of geographical origin of
Japanese apples by PIXE analysis
-Characteristic of elements in soils from apple producing regions-**

O.kiguchi¹, K.Saitoh² and K.Sera³

¹Bioresource Science, Akita Prefectural University
241-438 Kaidobata-nishi, Shimoshinjo-nakano, Akita 010-0195, Japan

²Central Technical Research Institute, NS Environmental Science Consultant Corporation
4-3-33 Mitake, Morioka, Iwate 020-0122, Japan

³Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

Abstract

We studied characteristic of elements in soil samples from apple producing regions to develop method for identification of geographical origin of Japanese apples by PIXE analysis. Soils of Japanese 'Fuji' apples were examined in this study. Sampling sites were selected from Kazuno and Yokote city that were apple producing regions in Akita Pref. in Japan. Soil samples were collected from upper (0-20 cm) and lower (20-40 cm) layers in their sites. Twenty four elements were respectively determined from Kazuno and Yokote samples. The following elements were respectively determined from Kazuno and Yokote samples: "Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Fe, Cl, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb"; "Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Cl, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ba, Pb". Both soil samples in Kazuno and Yokote were rich in "Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe". Concentration ranges of those elements were three orders of magnitude higher than those of other elements ($\geq 1000 \mu\text{g/g-dry}$). Soil samples in Kazuno were poor in "S, Cl, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb". Regarding soil samples in Yokote, they were poor in "S, Cl, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ba, Pb". Concentration ranges of those elements were three orders of magnitude lower than those of other elements ($< 1000 \mu\text{g/g-dry}$). "V and Y" and "Mo and Ba" were respectively determined from Kazuno and Yokote samples alone.