

元素分析による生シイタケの栽培方法及び原産国の判別法の開発

門倉 雅史

Masashi Kadokura

要 約

国内に流通している国産原木栽培シイタケ、国産菌床栽培シイタケ及び中国産菌床栽培シイタケを収集し、それらの元素組成の差異を調査することで、栽培方法、原産国を予測するための判別法の開発を検討した。シイタケ中の 21 元素を定量する分析法の精度等を確認した後、各栽培品計 224 件を分析した。まず、国産原木栽培品 79 件と菌床栽培品 145 件（うち国産菌床栽培品 87 件、中国産菌床栽培品 58 件）の元素濃度を変数として、線形判別分析により栽培方法判別モデルを構築した。この結果、国産原木栽培品の栽培方法を 97.9 %の的中率で予測し、菌床栽培品の栽培方法を 99.2 %の的中率で予測するモデルが構築できた。また、同様に、国産菌床栽培品 87 件と中国産菌床栽培品 58 件の元素濃度を変数として、原産国判別モデルを構築した。この結果、国産菌床栽培品の原産国を 86.1 %の的中率で予測し、中国産菌床栽培品の原産国を 85.4 %の的中率で予測するモデルが構築できた。

1. はじめに

平成 18 年に「しいたけ品質表示基準（平成 18 年 6 月 30 日農林水産省告示第 908 号）」が制定され、生鮮のシイタケに「原木」か「菌床」の栽培方法の表示が義務付けられた。また、生鮮食品には原産地表示が義務付けられており、シイタケにおいても、国産品にあっては原則として都道府県名を、輸入品にあっては原産国名を記載することになっている。

現在、シイタケの輸入先は、ほぼ 100 %が中国であり、平成 22 年の輸入量は 5.6 千 t（国内流通量に占める割合は 7 %）である¹⁾。中国産品は、そのほとんどが菌床栽培品であると考えられており、国産品と比較するとその価格は 1/4 程度である²⁾。一方、国産シイタケの栽培方法別生産量は、原木栽培品 12.5 千 t（同 15 %）、菌床栽培品 64.6 千 t（同 78 %）である¹⁾。近年では生産効率の良い国産菌床栽培品が国内流通量の半分以上を占めており、国産原木栽培品の生産量の減少は著しい。国産原木栽培品は生産コストが高いことに加え、その希少価値が増し、価格帯は菌床栽培品と比較し高く設定されている。このような状況から、栽培方法、原産地表示の真正性調査及び偽装の抑止のため、これらの判別技術の確立が求められてきた。本調査研究では、培地によるシイタケ中の元素組成の相違を利用した、栽培方法、原産国の判別技術の開発を検討し、多変量解析により各判別モデルを構築したので報告する。

独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部

2. 実験方法

2. 1 試料

モデル構築用試料として国産試料は、平成 17 年～平成 19 年の県別国内生産量を参考に、生産量の多い県の原木栽培品 79 件、菌床栽培品 87 件を平成 21 年 8 月～平成 23 年 10 月に各県の農産物直売所、小売店の地場産品コーナーにて購入し、一部は日本特用林産振興会の会員から提供を受けた。収集した国産原木栽培品、国産菌床栽培品の都道府県ごとの件数を表 1 に示す。中国産菌床栽培品試料は、平成 21 年 11 月～平成 23 年 3 月に 58 件を全国の小売店にて購入した。

表 1 判別モデル構築に利用した国産シイタケの都道府県別件数

	原木栽培品	菌床栽培品		原木栽培品	菌床栽培品
北海道	4	6	静岡	2	2
青森	2		愛知		2
岩手	4	6	三重	2	2
宮城	2	1	大阪	2	
秋田	3	4	兵庫	2	2
山形		1	奈良	2	
福島	4	4	和歌山	2	2
茨城	5	2	島根		4
栃木	5	5	岡山	2	
群馬	3	3	広島	2	2
埼玉	3	3	徳島		6
千葉	2	1	高知	2	
東京	2		福岡	2	
新潟	2	6	長崎		4
富山	1	2	熊本	4	
石川	1	3	大分	4	4
山梨	1		宮崎	1	4
長野	2	2	鹿児島	4	
岐阜		4	計	79	87

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）、70 %超高純度分析用過塩素酸（多摩化学工業）、48 %超高純度分析用フッ化水素酸（関東化学）を使用した。検量線用標準溶液には単元素標準溶液（Li、Na、Mg、Ca、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Rb、Sr、Mo、Cd、Cs、Ba、La、Ce、Nd 及び Tl は各 1000 mg/L、P 及び K は各 10000 mg/L : AccuStandard）を適宜希釈して調製した。また、In の単元素標準溶液（1000 mg/L : AccuStandard）を内標準溶液として希釈調製し、検量線用標準溶液及び試料溶液に添加した。水は超純水製造装置（Milli-Q Element A10 : 日本ミリポア（現メルク））により製造した超純水（比抵抗値>18

MΩcm) を用いた。

2. 3 器具及び装置

試料の乾燥には凍結乾燥機 (FDU-1200 : 東京理化工械) を使用した。試料の分解には、ホットプレート型分解システム (DigiPREP MS : SCP SCIENCE) と付属のテフロン製分解容器を使用し、試料溶液の定容、保管には樹脂製チューブ (DigiTUBES : SCP SCIENCE) を使用した。元素濃度の測定には誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-OES) (IRIS Advantage DUO : 日本ジャーレルアッシュ (現 Thermo Fisher Scientific)) 及び誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) (Agilent 7500cx : Agilent Technologies) を使用した。

2. 4 試料の前処理及び機器測定

1 個体を判別対象とし、測定部位は、乾しいたけの報告³⁾を参考に柄を除いた傘部とした。傘部に付着した培地由来の木片等を圧縮空気にて除去し、木片等が除去されたことを目視にて確認した後、傘部をナイロン/ポリエチレン製袋に入れ、袋上から樹脂製ハンマーにてペースト状になるまで粗粉碎した。この粗粉碎試料を気圧 20 Pa 以下、48 時間の条件で凍結乾燥した。この乾燥試料を袋上から樹脂製ハンマーにて再粉碎し、粉末状の試料を得た。

酸分解は、乾燥粉末試料 0.25g ~ 0.35 g を分解容器に正確にひょう量し、61 % 硝酸 10 mL を加え、時計皿でふたをして、以下の昇降温の手順により実施した。まず、80 °C まで昇温し、80 °C を 10 分保持、その後 150 °C まで昇温した。褐色のガスが発生する激しい反応が収まったことを確認し、100 °C 付近まで放冷し、70 % 過塩素酸を 2 mL 加え、180 °C まで昇温した。次に、80 °C 以下まで放冷し、分解液が無色になったことを確認し、48 % フッ化水素酸 1 mL を加え、80 °C を 40 分保持した。続いて、時計皿をはずし、180 °C 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 2 mL 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、分解容器に 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、1 % 硝酸で 50 mL に定容し、機器測定用試料溶液とした。機器測定では、ICP-OES により Na、Mg、P、K、Ca、Mn、Fe、Zn 及び Sr を、ICP-MS により Li、Co、Cu、Rb、Mo、Cd、Cs、Ba、La、Ce、Nd 及び Tl の計 21 元素の濃度を測定した。各元素の測定条件は表 2 のとおり。以上の分解から機器測定までは、試料 1 件につき 2 点併行で分析を行った。

モデル構築用試料の分析に先立ち、各元素の検出限界、併行精度及び真度の確認を行った。検出限界は、異なる日に行った空試験の測定値 7 点の標準偏差の 3 倍を試料採取量の 0.3 g で除することによって、試料中濃度に換算した値を用いた。併行精度及び真度の確認に用いた試料は、単一商品の複数個体を混合し、モデル構築用試料と同様の前処理を行った。併行精度の確認では、7 点併行試験を行い、その濃度平均値から Horwitz 式の修正式により予測される室間再現相対標準偏差 ($PRSD_R$) を求めた。この $PRSD_R$ の 2/3 を予測される併行相対標準偏差 ($PRSD_I$) として扱い⁴⁾、併行試験から観測された併行相対標準偏差 (RSD_I) との比から、 $HorRat_I (=RSD_I/PRSD_I)$ を計算し、 $HorRat_I$ が 2 以下であることを確認した。真度の確認では、標準添加回収試験を行い、回収率が 70 % ~ 120 % であることを確認した⁵⁾。

表2 各元素の測定条件と各条件における検出限界、併行精度及び真度の確認結果

プラズマ条件	ICP-MS	ICP-OES			
RFパワー	1.5 kW	1.15 kW			
プラズマガスフロー	15 L/min	14 L/min			
補助ガスフロー	0.9 L/min	0.5 L/min			
ネブライザガスフロー	0.9 L/min	28.06 psi			
ポンプ速度	0.10 rps	130 rpm			
元素	ICP-MS測定 質量電荷比 (m/z)	ICP-OES測定 波長 (nm)	検出限界 ^{a)} (mg/kg)	HorRat _r	回収率 ^{b)} (%)
Li	7	—	0.002	0.12	86 - 94
Na	—	589.592	3	0.16	80 - 94
Mg	—	285.213	5	0.11	84 - 97
P	—	213.618	7	0.37	84 - 95
K	—	766.490	29	0.22	88 - 102
Ca	—	184.006	9	0.25	81 - 92
Mn	—	257.610	0.4	0.09	87 - 96
Fe	—	238.204	0.3	0.09	81 - 90
Co	59	—	0.0005	0.06	85 - 97
Cu	63	—	0.03	0.14	75 - 94
Zn	—	213.856	0.3	0.08	87 - 92
Rb	85	—	0.09	0.12	90 - 103
Sr	—	407.771	0.04	0.60	82 - 102
Mo	98	—	0.008	0.04	94 - 104
Cd	111	—	0.002	0.06	78 - 90
In (内標準)	115	—			
Cs	133	—	0.03	0.02	85 - 97
Ba	137	—	0.006	0.25	91 - 108
La	139	—	0.0006	0.14	92 - 106
Ce	140	—	0.0009	0.59	81 - 92
Nd	146	—	0.0006	0.69	88 - 100
Tl	205	—	0.002	0.68	87 - 100

a) 検出限界は試料中濃度 (mg/kg) に換算した。

b) 回収率は、4点併行で行い、その最低回収率と最高回収率の範囲を示した。

2. 5 判別モデルの構築と判別率の算出

栽培方法の判別モデルには、原木栽培品データとして国産原木栽培品の元素濃度を、菌床栽培品データとして国産菌床栽培品及び中国産菌床栽培品の元素濃度を利用した。また、原産国の判別モデルの構築には、国産品データとして国産菌床栽培品の元素濃度を、中国産品データとして中国産菌床栽培品の元素濃度を利用した。

判別モデルは、2点併行で分析した元素濃度の平均値又は平均値の常用対数を説明変数として、統計解析ソフト (STATISTICA Pro 06J: スタットソフトジャパン) を利用し、線形判別分析により構築した。線形判別分析ではステップワイズ法の後進法により、モデルを構成する変数の数を絞り込んだ。この方法では初めに全ての変数をモデルに含め、判別への寄与が小さい変数から順次モデルより削除し、モデルに含まれる全ての変数の F 値が事前に指定する F_{out} 値より高くなるまで変数を絞り込む⁶⁾。F 値が高い程、群間においての変数の分散に差違があり、その変数の判別への寄与が大きいことを表している。 F_{out} 値を高く指定すると、より寄与が大きい変数に絞られてくる。変数の数が多いとモデル構築用試料を正しく分類する比率 (正分類率) は高くなるが、過度に多いとモデル構築用試料以外の試料を予測した場合にその判別率の中率は低くなる。変数が少ない場合も判別率の中率が低下するため、判別への寄与が大きい、適切な変数を選択することで両比率は近くなり、安定したモデルが構築される⁷⁾。本研究ではこれらの兼ね合いを見ながら F_{out} 値を調整することで、できるだけ少ない変数で高い判別率の中率の得られるモデルを構築した。

判別率の中率は、モデル構築用試料を用いた Leave-one-out cross validation (LOOCV) を行うことにより確認した。また、LOOCV により得られた各試料の判別得点からカーネル密度推定を行い、各栽培品の判別得点の連続分布を推定した。今回のカーネル密度推定では、バンド幅として「個々の試料の各元素濃度から Horwitz 式の修正式により室間再現標準偏差を予測し、これを合成することにより計算した個々の試料の判別得点の室間再現標準偏差」と「各栽培品の判別得点分布のばらつき (σ) 及び各栽培品の試料数 (n) から得られた値 ($0.9 \times \sigma/n^{0.2}$)⁸⁾」を合成したものをを用いた。なお、 σ には標準偏差と正規四分位範囲のうち小さい値を用いた。正分類率及び判別率の中率については 95 %信頼区間を推定し^{9), 10)}、(下側信頼限界—上側信頼限界 %) として比率に付した。

3. 結果及び考察

3. 1 併行精度の確認、添加回収試験による真度の確認

各元素の併行精度と添加回収試験の回収率の確認の結果を表 2 に示す。HorRat は 2 以下 (0.02 ~ 0.69) となり、併行精度は良好であった。また、回収率は 70 % ~ 120 % の範囲に収まり (75 % ~ 108 %)、真度についても良好と判断した。

3. 2 モデル構築用試料の元素組成

測定した 21 元素のうち、各栽培品において定量下限付近である元素 (Sr、La、Ce、Nd 及び Tl) 及び高い頻度で併行分析値の併行許容差¹¹⁾を超える元素 (Ca 及び Fe) を除く 14 元素の濃度 (表 3) を以降の統計解析に用いた。なお、検出限界未満であった定量値は検出限界値を定量値として用いた。各元素の濃度分布の正規性を Shapiro-Wilk の正規性検定 (有意水準 1 %) により栽培品ごとに確認した (表 3)。各栽培品のうち、一つ以上の栽培品において、その濃度分布に正規性が認められなかった Li、Na、Co、Cu、Zn、Rb、Mo、Cd、Cs 及び Ba はヒストグラムの形状を考慮し、常用対数変換を行った。また、中国産菌床栽培品において、その濃度分布に正規性が認められなかった Mn は、そのヒストグラムの形状を考慮し、常用対数に変換を行わなかった。なお、全ての栽培品において正規性が認めら

表3 栽培品ごとのシイタケ傘部中の元素濃度 (mg/kg)

	国産原木栽培品 (n = 79)			菌床栽培品 (n = 145)					
	平均値±標準偏差	中央値	正規性 [*] (p値)	国産菌床栽培品 (n = 87)			中国産菌床栽培品 (n= 58)		
	平均値±標準偏差	中央値	正規性 [*] (p値)	平均値±標準偏差	中央値	正規性 [*] (p値)	平均値±標準偏差	中央値	正規性 [*] (p値)
Li	0.025±0.028	0.016	0.000	0.047±0.043	0.033	0.000	0.120±0.073	0.100	0.000
Na	65±22	63	0.000	109±38	98	0.000	93±48	81	0.000
Mg	1.3×10 ³ ±0.2×10 ³	1.3×10 ³	0.428	1.4×10 ³ ±0.2×10 ³	1.5×10 ³	0.702	1.4×10 ³ ±0.2×10 ³	1.4×10 ³	0.879
P	5.1×10 ³ ±1.4×10 ³	5.0×10 ³	0.222	8.6×10 ³ ±1.3×10 ³	8.7×10 ³	0.181	8.3×10 ³ ±1.1×10 ³	8.5×10 ³	0.388
K	2.6×10 ⁴ ±0.4×10 ⁴	2.6×10 ⁴	0.444	3.0×10 ⁴ ±0.4×10 ⁴	2.9×10 ⁴	0.473	3.3×10 ⁴ ±0.4×10 ⁴	3.3×10 ⁴	0.633
Mn	23±6	22	0.036	20±6	19	0.049	19±6	19	0.001
Co	0.050±0.047	0.032	0.000	0.022±0.015	0.017	0.000	0.052±0.048	0.030	0.000
Cu	7.6±4.3	6.8	0.000	8.8±3.9	8.4	0.000	11.8±5.2	10.1	0.000
Zn	47±15	47	0.001	89±20	89	0.767	84±17	81	0.000
Rb	106±60	85	0.000	54±15	52	0.124	55±18	54	0.151
Mo	0.05±0.03	0.04	0.000	0.29±0.12	0.27	0.032	0.31±0.12	0.31	0.001
Cd	1.47±1.69	0.78	0.000	0.93±1.69	0.62	0.000	1.65±1.58	1.23	0.000
Cs	1.33±2.50	0.70	0.000	0.28±0.21	0.21	0.000	0.19±0.14	0.16	0.000
Ba	0.49±0.35	0.38	0.000	0.28±0.42	0.15	0.000	0.88±1.02	0.61	0.000

元素濃度は乾燥重量あたりの値

*Shapiro-Wilkの正規性検定による結果

表4 各栽培品間における多重比較検定の結果 (p値)

各元素の濃度情報 [*]	国産原木栽培品	国産原木栽培品	国産菌床栽培品
	vs. 国産菌床栽培品	vs. 中国産菌床栽培品	vs. 中国産菌床栽培品
log[Li]	0.000	0.000	0.000
log[Na]	0.000	0.000	0.002
[Mg]	0.009	0.475	0.612
[P]	0.000	0.000	1.000
[K]	0.000	0.000	0.000
[Mn]	0.008	0.003	1.000
log[Co]	0.000	1.000	0.000
log[Cu]	0.055	0.000	0.002
log[Zn]	0.000	0.000	0.708
log[Rb]	0.000	0.000	1.000
log[Mo]	0.000	0.000	1.000
log[Cd]	0.013	0.149	0.000
log[Cs]	0.000	0.000	0.045
log[Ba]	0.000	0.004	0.000

*[M]は元素Mの試料中濃度 (mg/kg) を表す

れた Mg、P 及び K についても常用対数への変換は行わなかった。次に、これらの 14 元素の濃度又はその常用対数（以下「濃度情報」という）を変数とし、各栽培品間において多重比較検定（Steel-Dwass 法）を有意水準 0.1 %³⁾で行った。その結果、Mg、Mn 以外の

濃度情報において有意差が認められた (表 4)。

シイタケの栽培において菌床培地の栄養材として利用される米ぬか、フスマは、原木ほだ木と比較して K、Cu、Zn 等が高い濃度で含まれている^{1,2)}。また、乾しいたけ³⁾においても、菌床栽培品は原木栽培品と比較した場合に K、Cu、Zn に加え、Li、Na、P、Mo の濃度が高く、Cs の濃度は低い。今回の結果は、これらの報告と一致しており、生シイタケの元素組成も、乾しいたけの場合と同様に培地の元素組成を反映していると考えられた。一方、本調査研究では、乾しいたけの報告と異なり Rb 濃度が原木栽培品で高い結果となった。乾しいたけの対象部位には傘裏面のヒダ部が含まれておらず、生シイタケの対象部位と若干異なっていることも影響している可能性はあるが、原木栽培による生シイタケの栽培工程では種菌の接種後にほだ木を浸水^{1,3)} させる場合もあり、工程の違いが影響している可能性も考えられた。なお、本調査研究では、原因の検討は行っていない。

多重比較検定の結果、国産菌床栽培品と中国産菌床栽培品の元素濃度情報において有意差が認められた元素は、Li、K、Co、Cd 及び Ba の 5 元素であり、菌床栽培と原木栽培のように栽培方法が異なる場合 (国産原木栽培品と国産菌床栽培品の間において有意差が認められた元素数は 10、国産原木栽培品と中国産菌床栽培品の間において有意差が認められた元素数は 9) と比較すると、その元素数は少ない。また、これらの元素のうち、植物の栄養成分として考えられている元素は K のみであり、その差も比較的小さい。時本^{1,2)} は、日本の原木栽培に利用されるクヌギ、コナラと中国の原木栽培で利用されるリュウトウナラ、モンゴリナラ間の 13 元素の測定では各元素濃度の差違は明確ではないと報告している。上述の樹種のおが粉はそれぞれの国において菌床培地の基材としても利用されている可能性は高い。また、菌床培地の大半 (生重量比で 9 割程度) が、おが粉基材である^{1,3)} ことを考慮すると、両国で利用している栄養剤の組成は不明であるものの、国産と中国産の菌床栽培生シイタケの元素濃度、組成は比較的近いことが想定できた。

3. 3 栽培方法の判別モデルの構築

栽培方法の判別モデルの構築には、国産原木栽培品と菌床栽培品 (国産菌床栽培品及び中国産菌床栽培品又はいずれか一方の栽培品) の間で、多重比較検定により有意差が認められた 11 元素 (表 4) の濃度情報 ($\log[\text{Li}]$ 、 $\log[\text{Na}]$ 、 $[\text{P}]$ 、 $[\text{K}]$ 、 $\log[\text{Co}]$ 、 $\log[\text{Cu}]$ 、 $\log[\text{Zn}]$ 、 $\log[\text{Rb}]$ 、 $\log[\text{Mo}]$ 、 $\log[\text{Cs}]$ 及び $\log[\text{Ba}]$ 、ここで $[\text{M}]$ は元素 M の試料中濃度 (mg/kg)) を説明変数とし、 F_{cut} 値を 10 ~ 22 の間で調整し、線形判別分析を行った。その結果、 $[\text{P}]$ 、 $\log[\text{Rb}]$ 及び $\log[\text{Mo}]$ の濃度情報を利用する栽培法判別モデル (式 1) が構築できた。

$$x = -2.231 \times 10^{-3} \times [\text{P}] + 9.727 \times \log_{10}[\text{Rb}] - 16.39 \times \log_{10}[\text{Mo}] - 18.46 \quad (\text{式 1})$$

このモデルは、試料中の各元素濃度を代入し、判別得点 (x) を求め、判別得点が 0 以上 ($x \geq 0$) の場合、その試料を国産原木栽培品と予測し、それ以外の場合は菌床栽培品と予測するものである。なお、本モデルは、モデル構築用試料のうち、国産原木栽培品については 100 % (79/79 件) を原木栽培品と分類し、菌床栽培品については 99.3 % (144/145 件) を菌床栽培品と分類した。判別率の中率は国産原木栽培品において 98.7 % (78/79 件)、菌床栽培品において 99.3 % (144/145 件) となった (表 5)。LOOCV により得られたモデ

ル構築用試料の判別得点のヒストグラム及びカーネル密度推定により求めた確率密度曲線を図1に示す。国産原木栽培品と菌床栽培品の確率分布は明確に分かれており、(元素分析の室間再現精度を考慮した) 確率密度曲線より推定される判別的中率は、国産原木栽培品において97.9% (95%信頼区間: 91.8%~99.8%)、菌床栽培品において99.2% (95%信頼区間: 96.0%~100%) となり(表5)、高い中率で判別が可能と考えられた。

3. 4 原産国の判別モデルの構築

原産国の判別モデルの構築には、国産菌床栽培品と中国産菌床栽培品の間で、多重比較検定により有意差が認められた5元素(表4)の濃度情報(log[Li]、[K]、log[Co]、log[Cd]及びlog[Ba])を説明変数とし、 F_{out} 値を1~10の間で調整し、線形判別分析を行った。その結果、log[Li]、log[Cd]及びlog[Ba]の濃度情報を利用する原産国判別モデル(式2)が構築できた。

$$x = -4.173 \times \log_{10}[\text{Li}] - 2.437 \times \log_{10}[\text{Cd}] - 4.005 \times \log_{10}[\text{Ba}] - 7.110 \quad (\text{式2})$$

このモデルは、試料中の各元素濃度を代入し、判別得点(x)を求め、判別得点が0以上($x \geq 0$)の場合、その試料を国産菌床栽培品と予測し、それ以外の場合は中国産菌床栽培品と予測するものである。なお、本モデルは、モデル構築用試料のうち、国産菌床栽培品については89.7% (78/87件)を国産菌床栽培品と分類し、中国産菌床栽培品については89.7% (52/58件)を中国産菌床栽培品と分類した。判別の中率は国産菌床栽培品において87.4% (76/87件)、中国産菌床栽培品において87.9% (51/58件)となった(表5)。LOOCVにより得られたモデル構築用試料の判別得点のヒストグラム及びカーネル

表5 各判別モデルの判別対象群ごとの判別精度とその95%信頼区間

判別モデル	栽培品	比率	正分類率*	判別の中率	確率密度曲線より得られた
			(%)	(%)	判別の中率 (%)
国産原木栽培品 (n=79)	比率	100	98.7	97.9	
	95%信頼区間	—	93.1~100	91.8~99.8	
菌床栽培品 (n=145)	比率	99.3	99.3	99.2	
	95%信頼区間	96.2~100	96.2~100	96.0~100	
国産菌床栽培品 (n=87)	比率	89.7	87.4	86.1	
	95%信頼区間	81.3~95.2	78.5~93.5	77.0~92.6	
中国産菌床栽培品 (n=58)	比率	89.7	87.9	85.4	
	95%信頼区間	78.8~96.1	76.7~95.0	73.7~93.3	

*正分類率とは、線形判別分析に用いた試料を既知情報のとおりに分類した割合

密度推定により求めた確率密度曲線を図2に示す。国産菌床栽培品の確率分布は、低得点側に裾を引き、中国産菌床栽培品の分布との重なりが認められた。確率密度曲線から推定される判別の中率は、国産菌床栽培品において86.1% (95%信頼区間: 77.0%~92.6%)、中国産菌床栽培品において85.4% (95%信頼区間: 73.7%~93.3%) となり(表5)、栽培方法の判別モデルと比較すると判別の中率は低い結果となった。

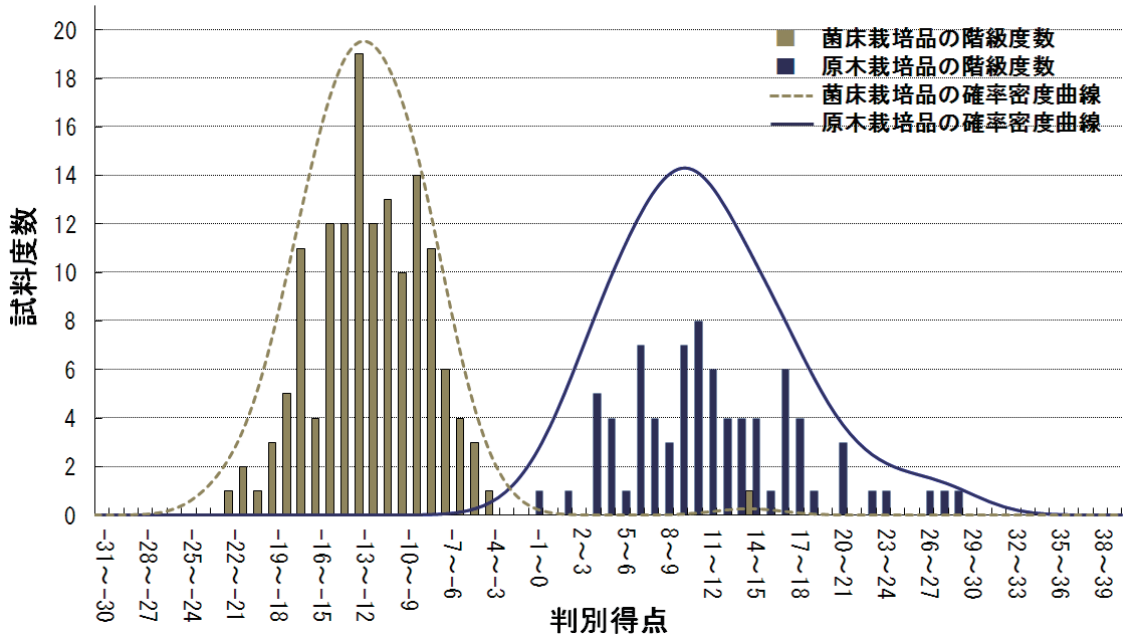


図1 栽培法判別モデルの判別得点のヒストグラム及び確率密度曲線

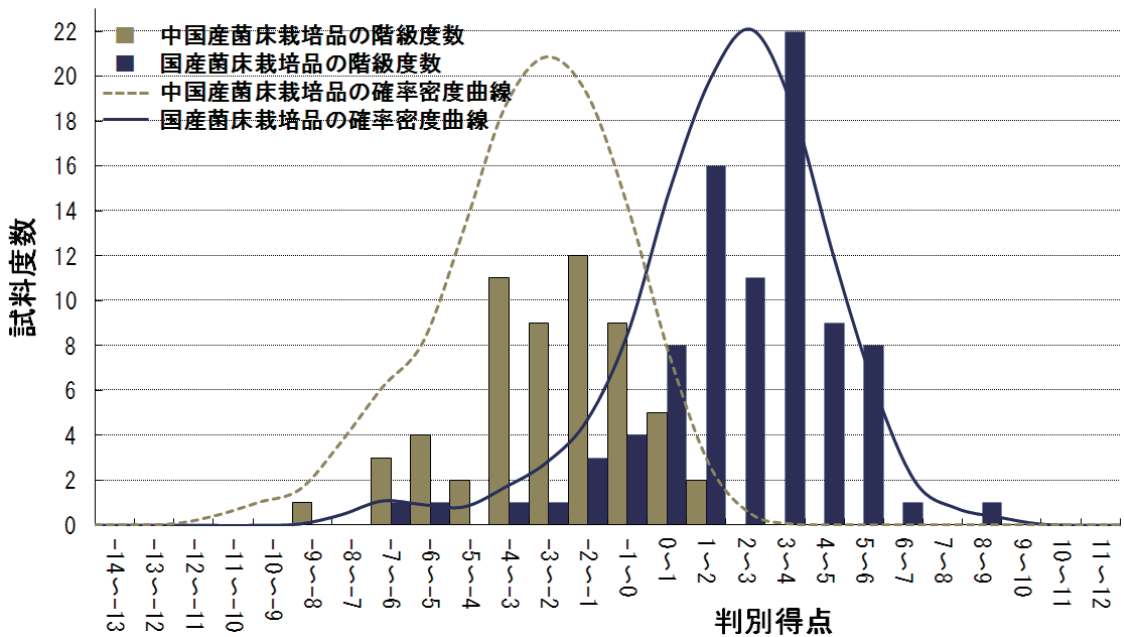


図2 原産国判別モデルの判別得点のヒストグラム及び確率密度曲線

4. まとめ

本調査研究により、シイタケの栽培方法（国産原木栽培品-菌床栽培品間）を判別するモデルと原産国（国産菌床栽培品-中国産菌床栽培品間）を判別するモデルが構築できた。栽培方法判別モデルは、シイタケ中の P、Rb 及び Mo 濃度を変数とした関数であり、これら元素の測定値の室間再現精度を考慮して推定した判別の中率は、国産原木栽培品において 97.9 %、菌床栽培品において 99.2 %となった。また、原産国判別モデルは、シイタケ中の Li、Cd 及び Ba 濃度を変数とした関数であり、これら元素の測定値の室間再現精度を考慮して推定した判別の中率は、国産菌床栽培品において 86.1 %、中国産菌床栽培品において 85.4 %となった。

本研究により、一定の判別の中率を有するモデルが構築できたことから、国内に流通している商品を対象とした判別マニュアルの作成を予定している。なお、両判別モデルの利用にあつては、判別に関する性能（判別の中率等）を十分に理解することが必要であり、一定期間ごとに、由来が明確な試料を用いて性能の確認を行うことが望まれる。

5. 謝 辞

国産試料を提供していただいた日本特用林産振興会の会員の方々に御礼申し上げます。

6. 文 献

- 1) 農林水産省 平成 22 年特用林産基礎資料
- 2) 大橋等（株式会社特産情報 きのこと年鑑編集部）、2011 年度版きのこ年鑑、株式会社プランツワールド、pp.21-23、pp.41-42 (2011)
- 3) 門倉雅史、臼井裕一及び有山薫、元素分析による乾シイタケの原料原産地及び栽培方法の判別、日本食品科学工学会誌、53、489-497 (2006)。
- 4) Horwitz, W., Kamps, L.R. and Boyer, K.W., Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents. *J. AOAC*, 63 (6), 1344-1354 (1980).
- 5) 厚生労働省通知 衛食第 117 号、食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について、平成 9 年 4 月 1 日
- 6) Jennrich, R.I., Stepwise discriminant analysis. In "Statistical methods for digital computers", eds. Enslein, K., Ralston, A. and Wilf, H.S., Wiley-Interscience, New York, pp.76-95 (1977)
- 7) 相島鐵郎、ケモメトリックスー新しい分析化学一、丸善株式会社、pp.18-19、pp.96-97 (1992)
- 8) Silverman, B.W., Choosing the smoothing parameter. In "Density estimation for statistics and data analysis", Chapman and Hall, London, pp.43-61 (1986)
- 9) Blyth, C.R., Approximate binomial confidence limits. In "Journal of the American Statistical Association", Vol.81, American Statistical Association, pp.843-855 (1986)
- 10) Zar, J.H., More on dichotomous variables. In "Biostatistical Analysis", 4th ed., Prentice Hall, New Jersey, pp.527-529 (1999)

- 11) JIS Z 8402-6、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（1999）
- 12) 時本景亮、日本産乾シイタケと中国産乾シイタケを判別する手法の開発、菌蕈、48、10-14（2002）。
- 13) 衣川堅二郎、小川眞、きのこハンドブック、株式会社朝倉書店、pp.39-51（2000）