

SPring-8安心安全のための分析評価研究会 第1回

オリーブの放射光分析

オリーブの放射光分析

平成 21年 7月 7日
日本オリーブ株式会社
吉田 靖弘

オリーブの歴史

約5500年前の遺跡から、オリーブの種子発見



小アジアを発祥とし、地中海沿岸地域に広がる

地中海の北側と南側の二方向へとその栽培が拡大

現在ではオーストラリア、中国、日本にも広がる



オリーブの歴史 [日本編]

1574～98年
安土桃山時代

日本にオリーブオイルが持ち込まれる。

1861～63年
文久年間

将軍侍医・林洞海がフランスより苗木を輸入。横須賀に植栽。

1874年
(明治7年)

佐野常民がイタリアより持ち帰る苗木を東京・和歌山に植栽。和歌山で結実。

1879年
(明治12年)

フランスから苗木2000本導入。勸農局三田育種場と神戸温帯植物園(神戸オリーブ園)に移植。

1881年
(明治14年)

神戸オリーブ園で結実。日本初の採油。同時に塩蔵製造。

1908年
(明治41年)

農商務省が香川、三重、鹿児島で集約栽培試験を実施。

1959年
(昭和34年)

オリーブオイルの輸入自由化。

64年をピークに栽培面積・生産量減少。

1998年
(平成10年)

オリーブオイルブームに伴い、栽培面積・生産量ともに増大傾向。

オリーブの歴史 [牛窓編]

1941年(S16)

- ・ 服部和一郎、岡山県牛窓町の自宅庭に、小豆島より入手した苗木を試験栽培。

1942年(S17)

- ・ 牛窓町の丘陵地を開墾し、35本移植(牛窓オリーブ園開園)。順次拡張と植栽を継続。

1949年(S24)

- ・ 日本オリーブ株式会社設立。化粧用オリーブオイル「バージンオイル」発売。

1992年(H4)

- ・ 日本オリーブ、スペイン・トルトサに自社農園所有。

2002年(H14)

- ・ オリーブが牛窓町の町木に指定される。



会社概要

SINCE 1942 olive manon

商号

日本オリーブ株式会社
Nippon Olive Co., Ltd.

代表取締役

服部 恭一郎

主な事業内容

化粧品、食品、オリーブ苗木の製造販売
牛窓オリーブ園、スペインオリーブ園

商標

オリーブマン、マイオリーブ、赤屋根他

創立

1949年6月1日

従業員数

80名



本社所在地：
岡山県瀬戸内市
牛窓町牛窓3911-10





牛窓オリーブ園



スペインオリーブ園

オリーブ収穫 2008. 11. 29



スペインオリーブ園

オリーブの特徴

Olive tree



「太陽の樹」と呼ばれる

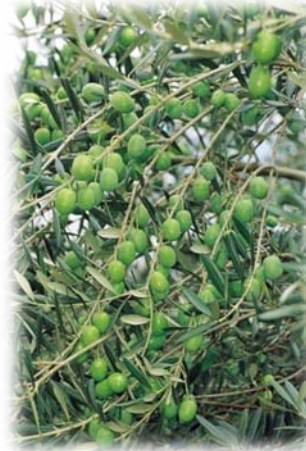
- 学名: *Olea Europaea*
- 科属: モクセイ科オリーブ属
- 特徴: 常緑樹、高さ3~10メートル
- 品種: 500種を超える
- 国内産地: 小豆島・牛窓が二大産地

Olive flower



- 開花期: 5月下旬~6月中旬
- 特徴:
花弁4枚。小さな白十字の花。
- 香り:
少し甘く、清楚で可憐な香り。

Olive fruit



- 9月~11月:
オリーブの実にはエメラルドグリーンから黒紫色に色づいていく。
- 利用方法:
洗抜きをして塩漬けや酢漬けに加工したり、油を搾る。

オリーブの品種

主要産地：スペイン

●Arbequina アルベキナ
果実：小型、球形 主用途：オイル



●Cornicabra コルニカブラ
果実：中型、卵形 主用途：オイル



●Hojiblanca オヒブランカ
果実：大型、卵形 主用途：テーブルオリーブス



●Lechin レチン
果実：中型、卵形 主用途：オイル



●Picual ピクアル
果実：中型、卵形 主用途：オイル



●Picudo ピクード
果実： 中型、 卵形 主用途：オイル



オリーブの地域希少品種

□ モルー(Morrut)

スペインのエブロ川左岸バイシャエブレでのみ伝統的に栽培される地域希少品種。
11月の後半に、バナナグリーンからバナナイエロー、桃色に色付いていく。

特長

- 青りんごの香り
- 青いバナナを連想させるフルーティな香り
- 葉や草を思わせるグリーン調の香り
- やさしい甘みに特徴があるオイル



オリーブ果実の利用

生食用

テーブルオリーブズ

オイル用

- 食用オイル
- 非食用オイル
 - 医薬化粧品用
 - 工業用

工業用

オリーブ果汁
(果実中の水分)



食用オリーブオイルの分類

食用オリーブオイル

バージンオイル

オリーブオイル
(Pure Olive Oil)

搾りかすオリーブオイル
(Pomace Olive Oil)

Extra Virgin Olive oil

(Fine)Virgin Olive oil

Ordinary Virgin Olive oil

Lampante Virgin Olive oil

オリーブオイル偽装事件（イタリア）

イタリア警察は、不正に偽装したオリーブ油を全国規模で販売していた犯罪組織を摘発。ナポリ、北部ミラノなどの7工場を差し押さえ、39人を拘束、偽装疑いのあるオリーブ油約2万5千リットルを押収した。

（2008年4月21日・イタリア警察当局発表）

偽装内容

製造原価を下げるため、ヒマワリ油、大豆油のほか着色剤を添加。

製品ラベルには、オリーブ産地を表示せず、架空業者名を記入。

最高級の「エキストラ・バージン・オリーブオイル」として販売

la Repubblica.it

CRONACA

Olio di girasole e di soia, anche geneticamente modificata, con betacarotene e clorofilla venduto con etichette di fantasia. Destinato anche all'esportazione

Foggia, maxi-frode dell'extravergine sequestri e arresti in tutta Italia

FOGGIA - Sette oleifici e 25 mila litri di olio sequestrati. Trentanove persone in manette per associazione a delinquere finalizzata alla produzione e commercializzazione di olio extravergine di oliva sofisticato. E' il bilancio dell'operazione dei carabinieri dei Nuclei antisofisticazioni sanitarie di Bari. Il blitz è stato messo a segno nel foggiano e nell'intero territorio nazionale. L'indagine è stata condotta dai Nas di Bari e coordinata dalla procura della Repubblica di Foggia.

La fase conclusiva dell'operazione è in atto su tutto il territorio nazionale, in particolare nelle province di Foggia, Milano, Napoli, Brindisi, Campobasso, Latina, Salerno, Bari e Varese.

La frode avveniva, secondo l'accusa, mediante l'impiego di olio di semi di soia, anche geneticamente modificata, e di girasole, addizionati con betacarotene e clorofilla industriale. Questi prodotti, imbottigliati con etichette di fantasia riferite ad aziende inesistenti e accompagnati da falsi documenti commerciali e di trasporto, venivano successivamente commercializzati sul mercato nazionale ma anche estero.

A capo dell'organizzazione, alcune persone residenti a Cerignola, in provincia di Foggia, dove i militari hanno sequestrato anche alcuni opifici. Anche in Campania i carabinieri del Nas hanno messo i sigilli ad alcuni stabilimenti.

(21 aprile 2008)



イタリア紙レプブリカ(電子版)

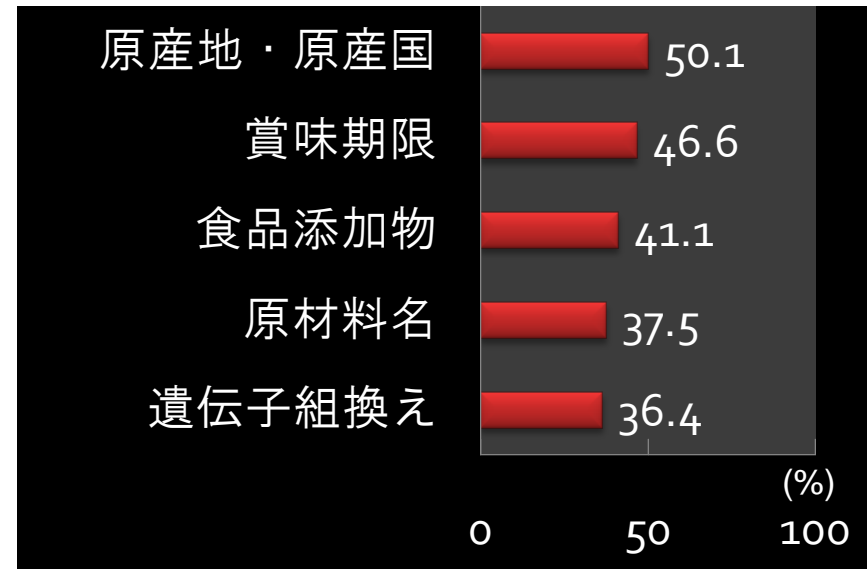
食品表示のうちあまり信用できないものは？

半数以上の人々が「原産地・原産国」の表示を信用できない

生鮮食品(上位5位)



加工食品(上位5位)



内閣府「食品表示に関する消費者の意識調査」(2002年7月 有効回答数989)



オリーブ中の微量元素分析

SPring-8放射光による蛍光X線分析

□ 分析条件

実験ハッチ

・ BL37XUビームライン

照射放射光

・ 35KeV

測定元素

・ 35KeVで検出できる元素

測定時間

・ 300秒/1点

測定試料

・ オリーブ果実46種、オイル10種

測定試料の調整

オリーブオイル

オリーブオイルを(ポリエチレン製、40×40mm、厚さ20 μ m)に分注し、端部をヒートシールする



測定試料

オリーブ果実

凍結保存した果実を自然解凍する



果肉をステンレス製ナイフで約1mmにスライスし、果肉切片とする



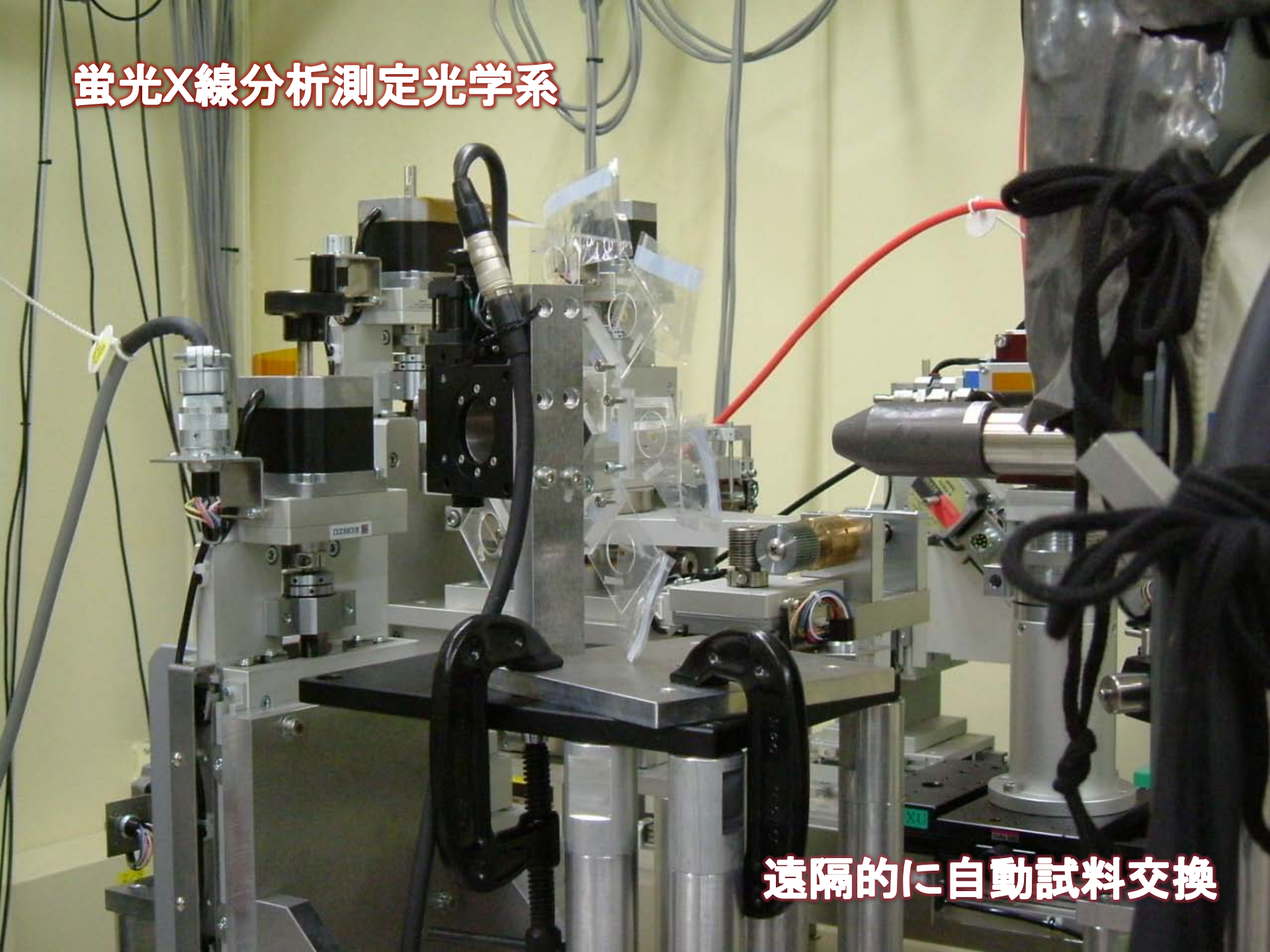
切片を袋(ポリエチレン製、40×40mm、厚さ20 μ m)に収納し、端部をヒートシールする



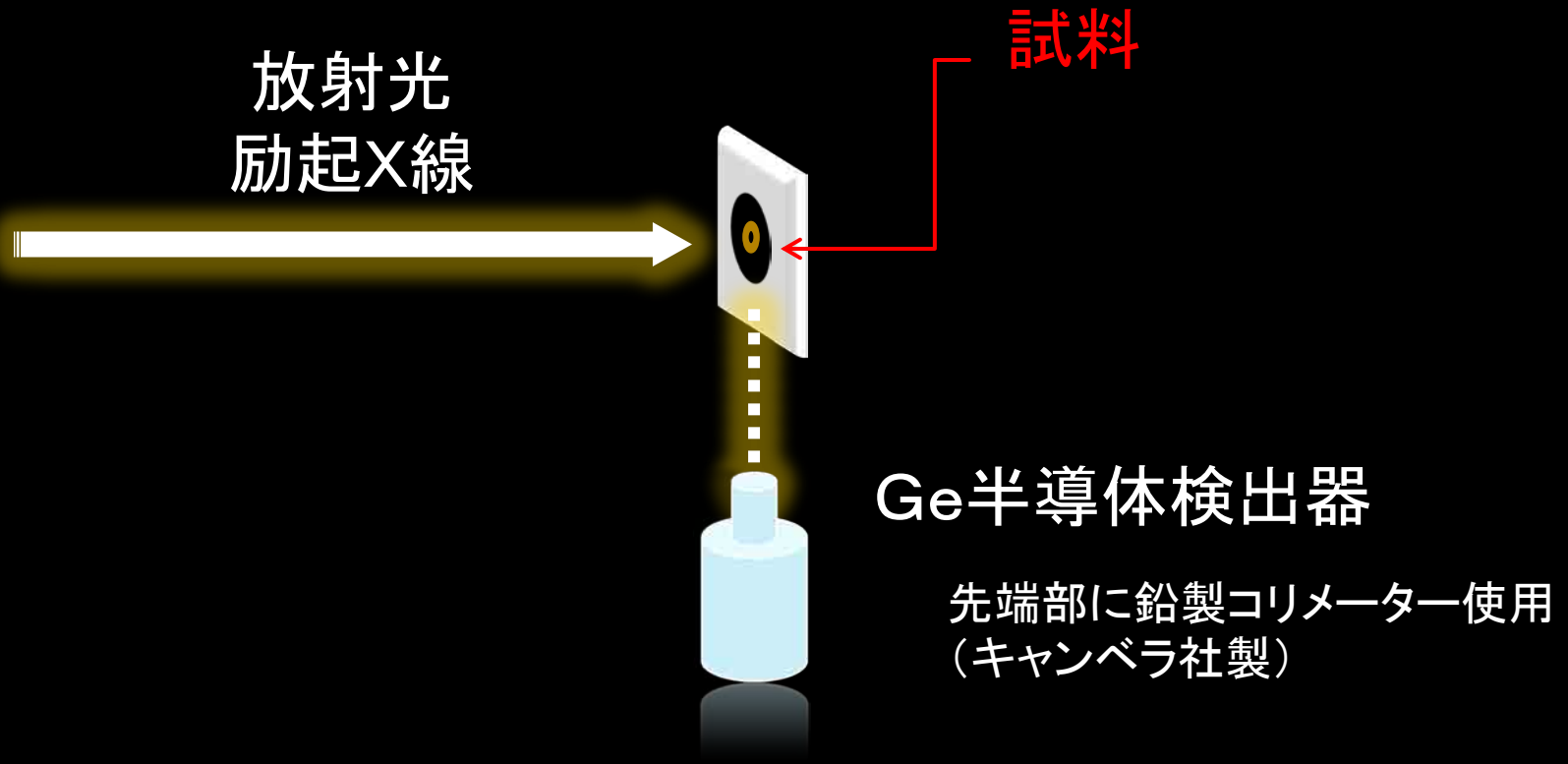
中央部を円形にくり抜いた四角の亚克力板に袋入りオリーブオイル、又はオリーブ果実を固定する

蛍光X線分析測定光学系

遠隔的に自動試料交換



元素成分検出システム



高エネルギー放射光X線を照射し、含有される微量元素成分を半導体検出器で検出する。

試料 オリーブ果実の品種一覧

牛窓産

No	記号	品種名
1	U-Arb	Arbequina アルベキナ
2	U-Fra	Frantoio フラトイオ
3	U-Lu	Lucca ルッカ
4	U-Ma	Manzanillo マンザニロ
5	U-Mi	Mission ミッション
6	U-Ne	Nevadillo Blanco ネバディロブランコ
7	U-Sc	St.Catherin セントキャサリン

小豆島産

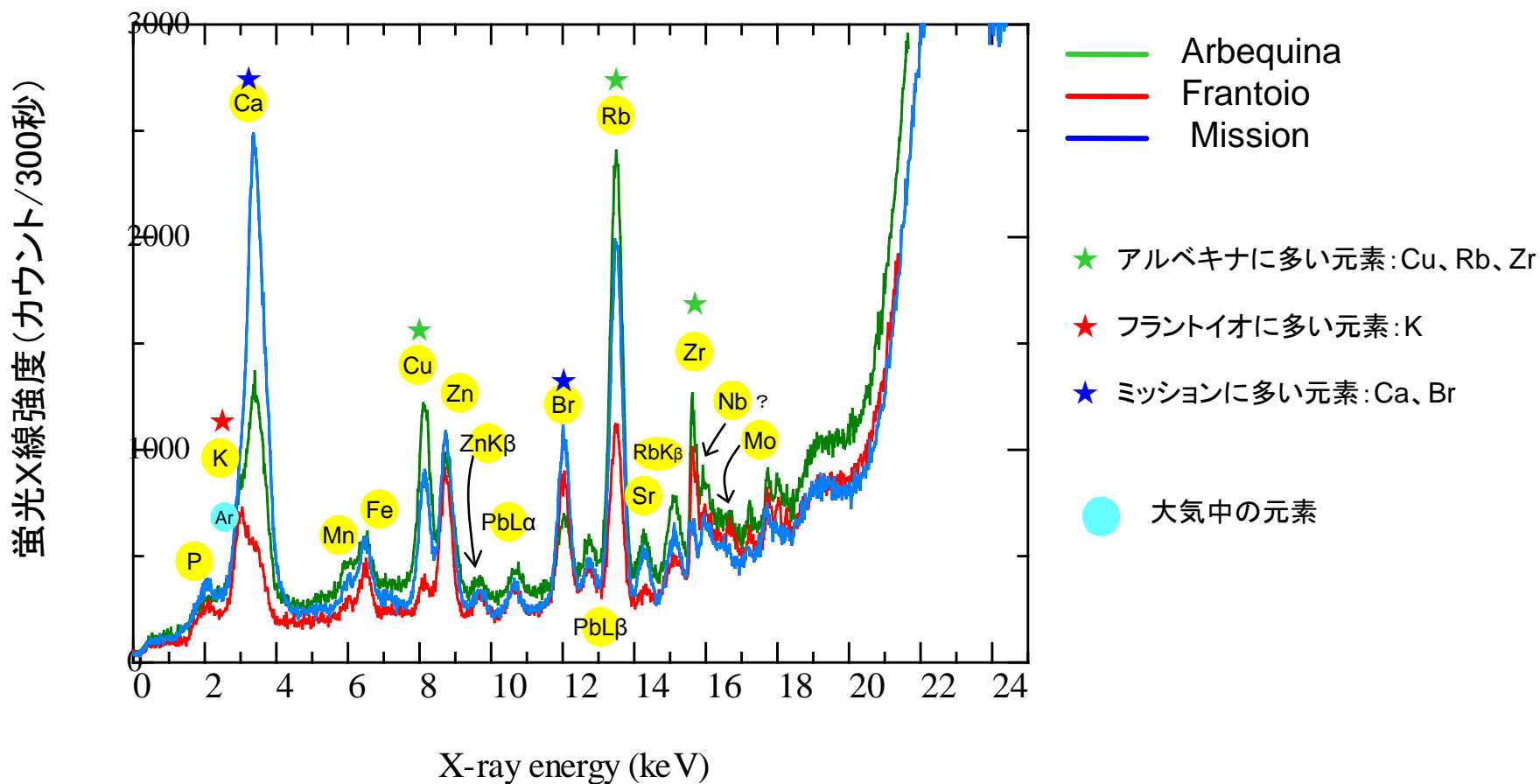
No	記号	品種名
1	S-Amel	Amellenque アメレンケ
2	S-Asc	Ascolano アスコラノ
3	S-Aza	Azapa アザパ
4	S-B.E.H	Bidh El Hamman ビーデル・ハマン
5	S-chem	Chemilali ケムラリ
6	S-Fra	Frantoio フラントイオ
7	S-H.Mam	Hardy's Mammoth ハーディーズマンモス
8	S-Jka	Jumbo Kalamata ジャンボ・カラマタ
9	S-Ka	Kalamata カラマタ
10	S-Ko	Koroneiki コロネイキ
11	S-Leccino	Leccino レチーノ
12	S-Lucca	Lucca ルッカ
13	S-Lucque	Lucque リュック
14	S-Ma	Manzanillo マンザニロ
15	S-Mi 2	Mission ミッション
16	S-Miche	Michellenque ミシェレンケ
17	S-Neg	Negral ネグラル
18	S-Obliza	Obliza オブリザ
19	S-Oblonga	Oblonga オブロンガ
20	S-OHMS	OHMS- 1
21	S-Ne	Nevadillo Blanco ネバディロブランコ
22	S-Red	Redounan レドゥナ
23	S-Sav	South Australian Verdale サウスオーストラリアベルダル
24	S-Sc	St. Catherin セントキャサリン
25	S-Ve	Verdale ベルダル
26	S-Wv	Wagga Verdale ワッガベルダル
27	S-Zar	Zarza サルサ

地中海沿岸産

No	記号	品種名
1	Fr-Lfon	La Fontaine(Fr) ラ・フォンティヌ
2	Sp-Arb	Arbequina アルベキナ
3	Sp-corni	Cornicabra コルニカブラ
4	Sp-Gols	Goldalede Sevillana ゴルダールセビジャーナ
5	Sp-Picua	Picual ピクアール
6	Sp-Regue	Regues レゲス
7	Sp-To-Fa	Farga ファルガ
8	Sp-To-Mo	Morru モルー
9	Sp-To-Se	Sevillenca セビジェンカ
10	Tr-Ayu	Ayvalik アイバリュック
11	Tu-Do	Domat ドマツト

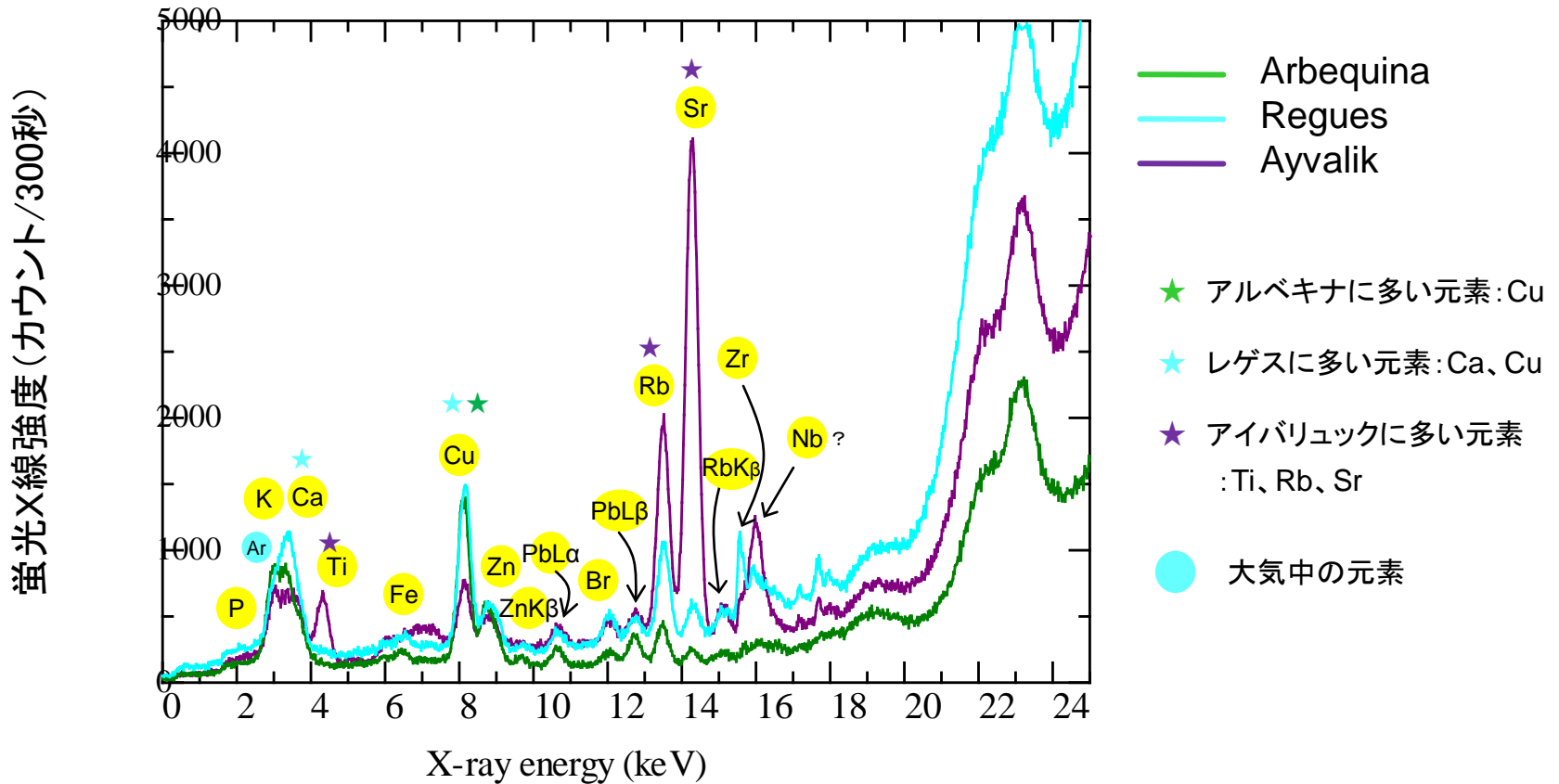
牛窓産オリーブ果実の元素成分

アルベキナ、フラントイオ、ミッションの蛍光X線スペクトル



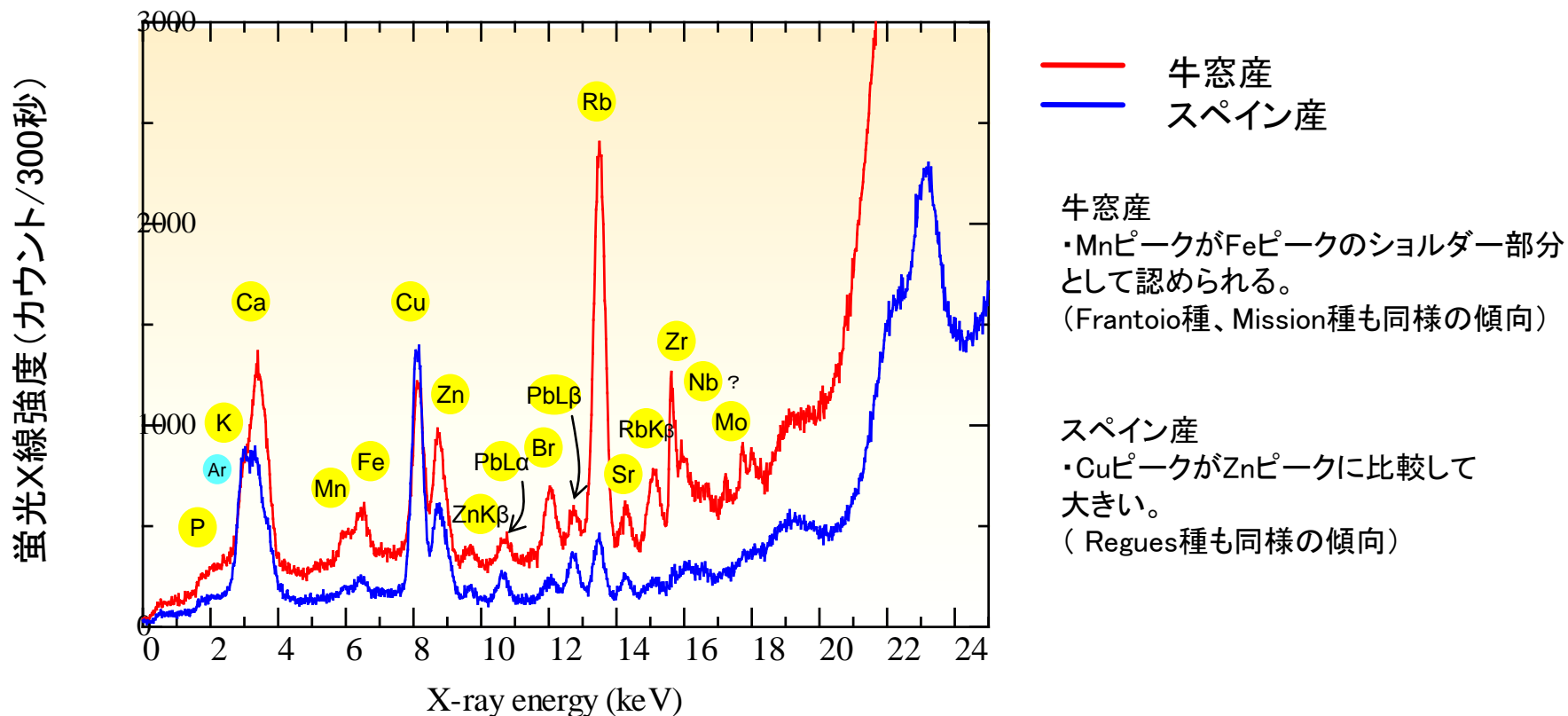
地中海沿岸産オリーブ果実の元素成分

アルベキナ、レゲス、アイバリュックの蛍光X線スペクトル



オリーブ果実 牛窓産・スペイン産の比較

アルベキナ種の蛍光X線スペクトル



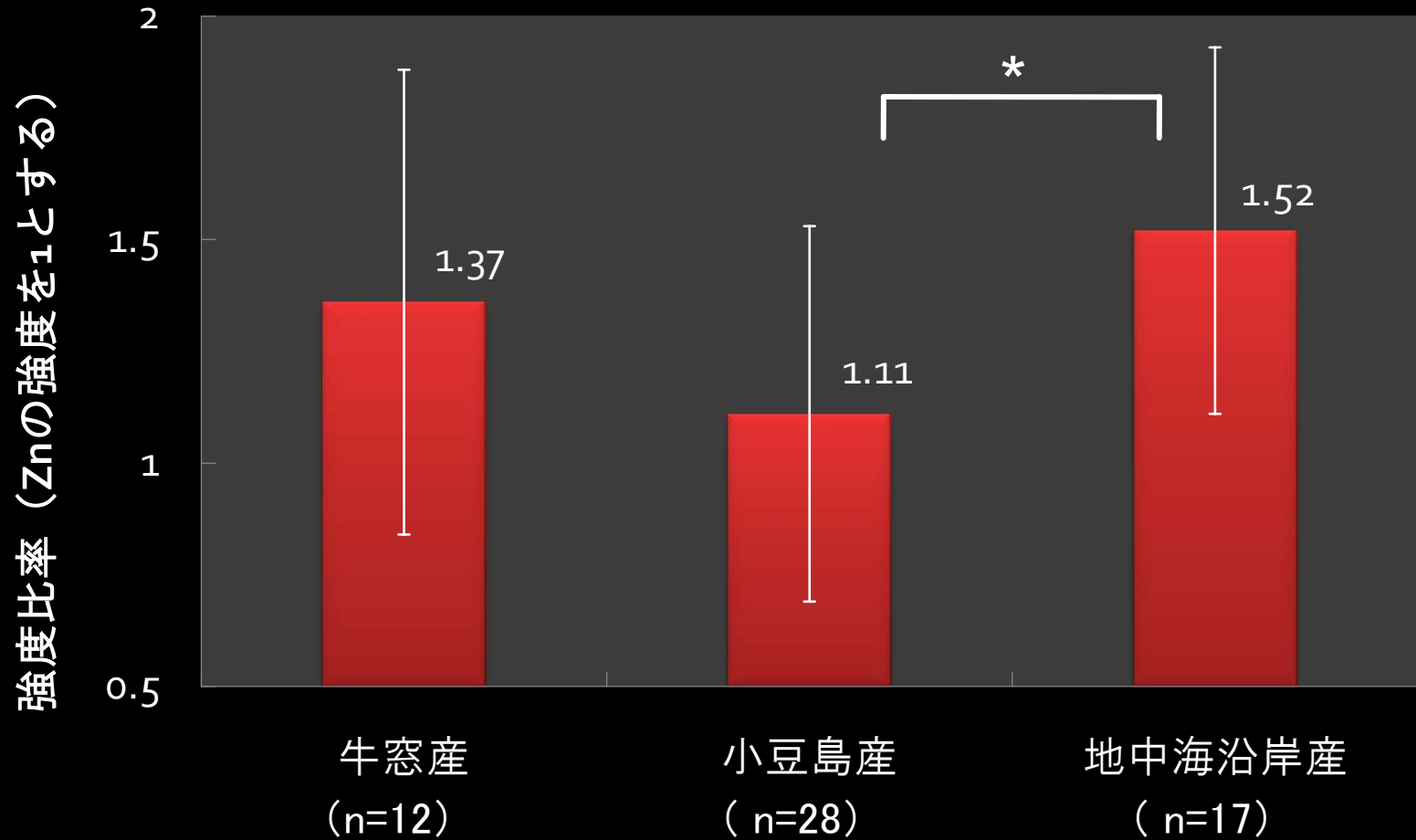
オリーブ果実の産地別比較

元素別による検出の優位性

	牛窓産	小豆島産	地中海沿岸産
共通に検出	Ca, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr	Ca, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr	Ca, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr
傾向・特性	<ul style="list-style-type: none">・Pのピークが小さいか、ほとんど認められない。・強大なBrピークを示すものは認められない。 [全般] <ul style="list-style-type: none">・Mnを認める [Arbequina, Frantoio, Mission] <ul style="list-style-type: none">・Moを認める [Mission]	<ul style="list-style-type: none">・Pのピークが顕著に認められるものが多い。 [Amellenque他11種] <ul style="list-style-type: none">・Brが顕著 [Amellenque] <ul style="list-style-type: none">・Rbが顕著 [Verdale,] <ul style="list-style-type: none">・Tiを認める [Mission]	<ul style="list-style-type: none">・CuピークがZnピークに比較して大きい [スペイン産Arbequina, Regues] <ul style="list-style-type: none">・TiとSrが顕著で、Feのピークがほとんど認められない。 [トルコ産Ayvalik]

元素成分の強度比

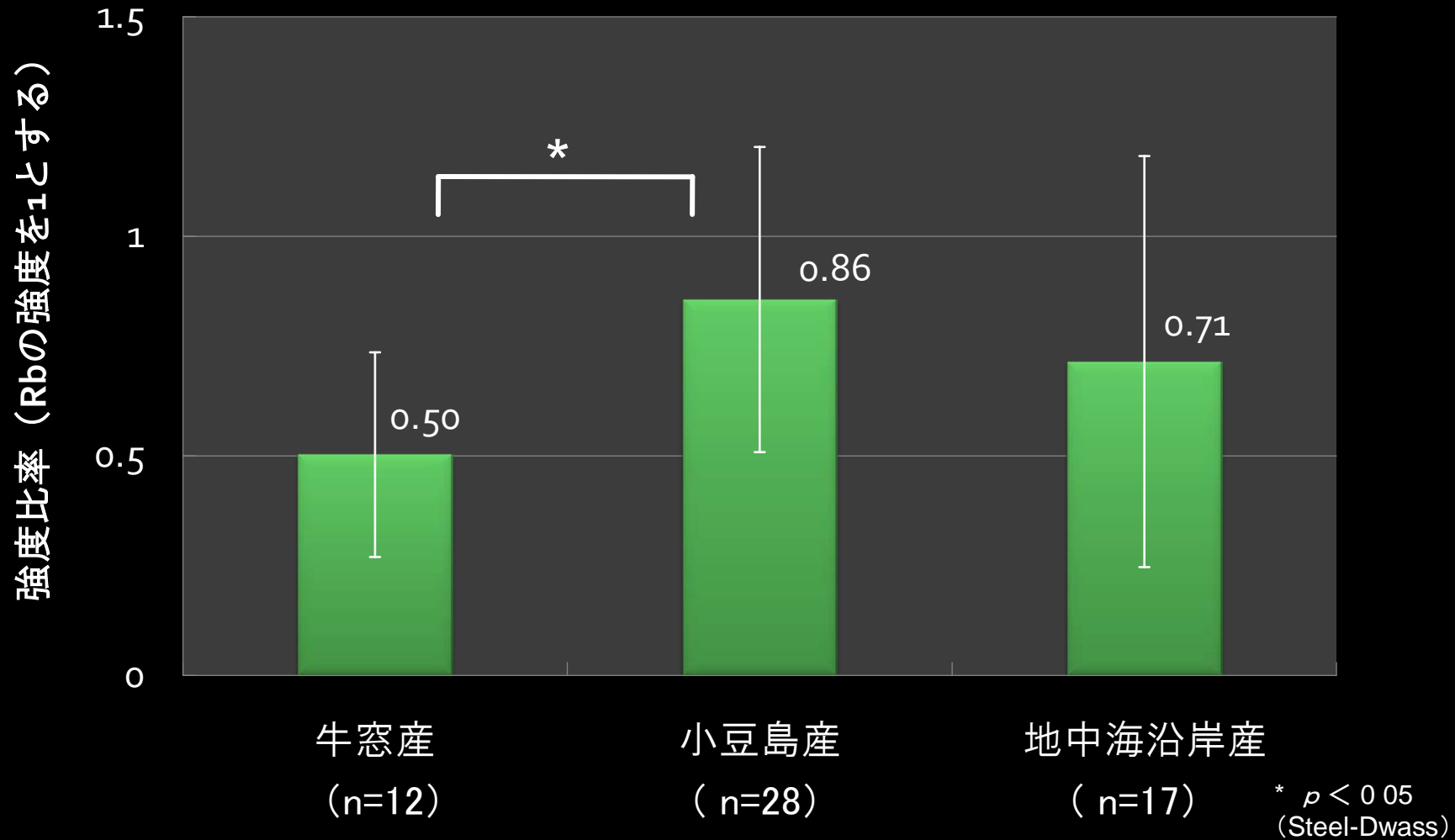
Znに対するCuの蛍光X線強度



* $p < 0.05$
(Steel-Dwass)

元素成分の強度比

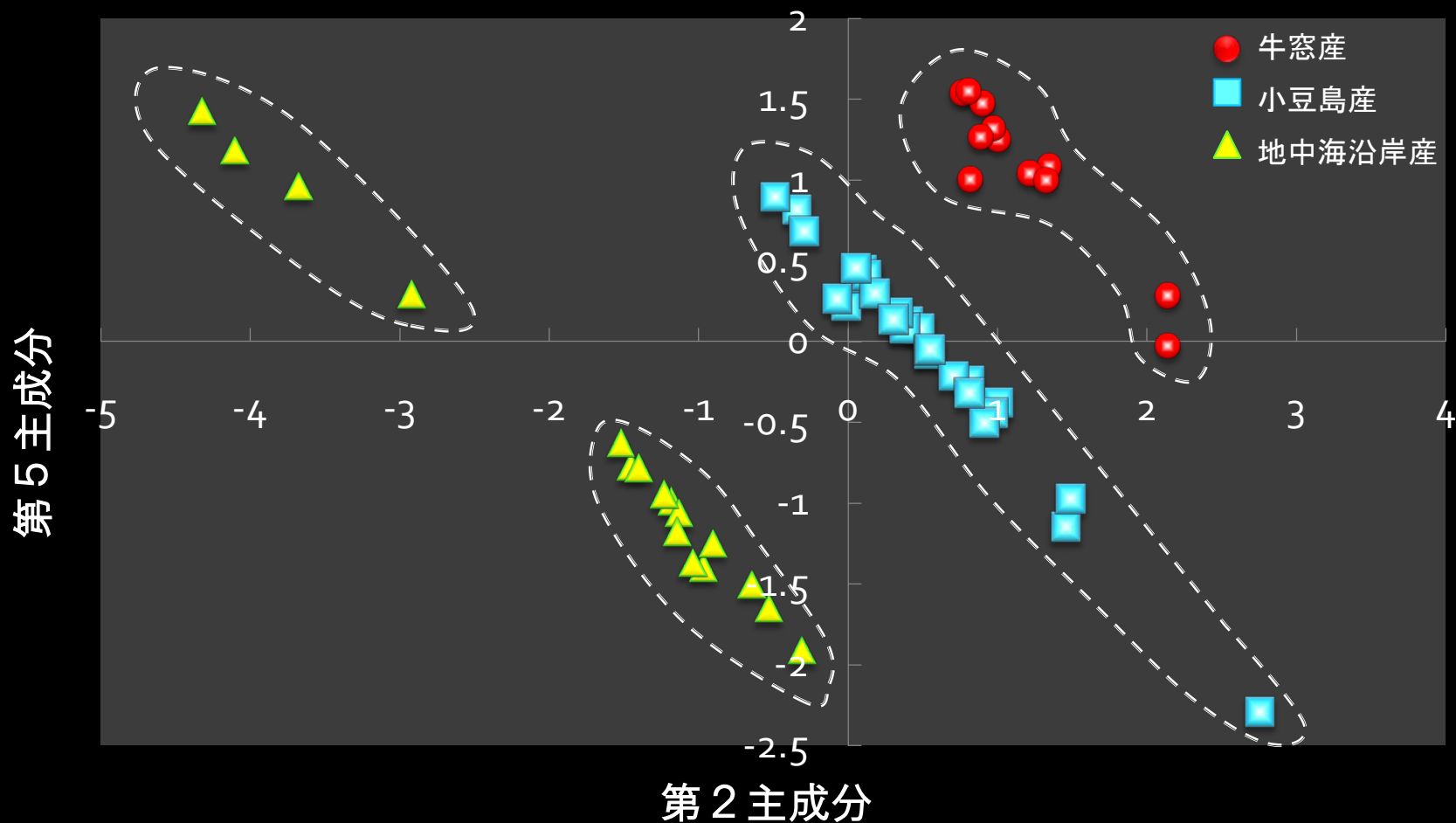
Rbに対するBrの蛍光X線強度



9つの元素ピークによる主成分分析のプロット

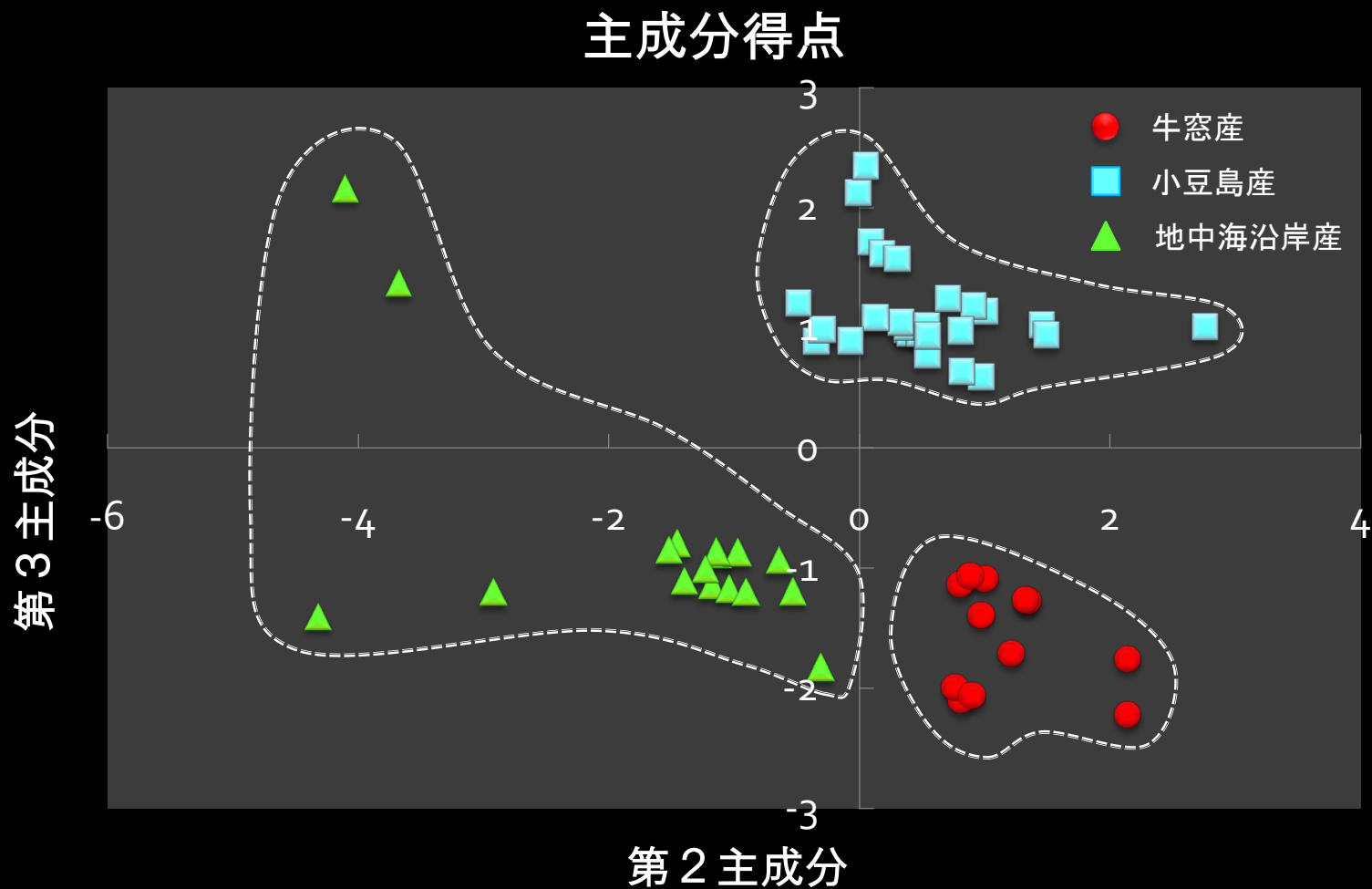
(Fe、Cu、Zn、Zn-K β 、Pb-L α 、Br、Pb-L β 、Rb、Sr)

主成分得点



9つの元素ピークによる主成分分析のプロット

(Fe、Cu、Zn、Zn-K β 、Pb-L α 、Br、Pb-L β 、Rb、Sr)



今後の課題

オリーブには数多くの品種があり、品種を問わず栽培地を判別するためには、より多くの試料が必要と考える。

今回は、特に地中海沿岸産の試料が少なく判別が困難であった。

今後、判別モデルを構築するためには、検体数を増やすとともに以下の検証を行うことも重要と考える。

① **土壌**中の元素が及ぼす影響(土質の違いによる差異)

② 降雨量、日照時間等**気象条件**の違いによる差異

③ 同一株における**採取部位**による差異

④ 同一果実における**測定部位**による差異

⑤ 果実の**成熟度**の違いによる差異

⑥ **オリーブオイル**での分析、果実とオイルの比較

謝辞

本検討に際してはSPring-8 戦略活用プログラムを利用しました。
試料採取、各種装置での分析、解析など多数のご支援ご協力をいただいた関係各位に厚く御礼申し上げます。

□ 高輝度光科学研究センター産業利用推進室

二宮 利男氏、寺田 靖子氏

□ 岡山県工業技術センター材料技術部金属材料研究室

國次 真輔氏

□ 香川県農業試験場小豆分場

柴田 秀明氏