

元素分析及びストロンチウム安定同位体比分析による梅農産物漬物の原料原産地判別法の開発

森田 美文¹, 中村 哲², 高嶋 康晴¹, 川井 清明², 後藤 祐之介², 福元 雅代²,
申 基澈³, 陀安 一郎³

MORITA Mifumi, NAKAMURA Satoru, TAKASHIMA Yasuharu, KAWAI Kiyooki,
GOTOU Yunosuke, FUKUMOTO Masayo, SHIN Ki-Cheol, TAYASU Ichiro

要約

梅農産物漬物（梅漬け、調味梅漬け、梅干し、調味梅干し）について、元素分析及びストロンチウム（Sr）安定同位体比*分析による原料原産地判別法の検討を行った。国産梅が原料の梅農産物漬物（以下「国産試料」と記載。「外国産試料」も同様）60点及び外国産試料50点（中国産試料49点、タイ産試料1点）を収集し、これらの仁の粉碎試料について22元素の濃度及びSr安定同位体比を測定した。Sr安定同位体比は国産試料と外国産試料で分布が重なったため、国産試料と外国産試料の判別モデルを元素濃度のみを用いて構築した。判別モデル構築に用いた試料の判別率（各産地の試料を正しく判定した割合）は、国産試料100%、外国産試料98%となり、国産－外国産判別に十分な判別性能のある判別モデルが得られた。

*本報告では⁸⁷Sr/⁸⁶Srの分析値を用いているので、⁸⁸Sr/⁸⁶Srの値と区別するために前者を放射起源同位体比と表記することもあるが、他の調査研究報告との整合性・継続性を考慮して安定同位体比と表記した。

1. はじめに

一般用加工食品としての梅農産物漬物の表示にあつては、食品表示法（平成25年法律第70号）に基づく食品表示基準（平成27年内閣府令第10号）において名称等のほか、国内で製造したものは原料原産地の表示が義務付けられ、原料原産地については原則、国産原料を使用した商品にあつては国産である旨を、輸入原料を使用した商品にあつては原産国名を表示しなければならない。

平成30年の梅調製品の輸入量は約5,606トン¹⁾であり、主な輸入先は中国（99.7%）である。また、国産品に対して外国産品は比較的安価であることなどから産地偽装が懸念されており、原産地表示の真正性を確認するための科学的検査の方法が必要であった。農林水産消費安全技術センター（以下「FAMIC」という。）では、生鮮野菜等の原産地判別法を白ネギ、ショウガなど通年輸入されている品目を対象として、元素分析やSr安定同位体比分析を用いて検討してきた²⁾~¹²⁾。これらの方法は、栽培地域の環境（土壌や水質等）の違いを農産物中の元素濃度やSr安定同位体比が反映することを利用して生育地域を判別する方法である。Sr安定同位体比は、いく

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

³ 大学共同利用機関法人人間文化研究機構 総合地球環境学研究所

つかの農産物において国産と外国産の判別指標として有効である⁸⁾。

梅農産物漬物の元素分析による原料原産地判別法は FAMIC において平成 16 年に開発¹³⁾したが、和歌山県産以外の国産原料梅の判別ができないこと、小梅（梅干・梅漬用原料流通量の約 2%）は適用対象外であることから、これらを改善した判別法が求められていた。

そこで本研究では、元素分析及び Sr 安定同位体比分析を用い、梅農産物漬物の原料原産地を推定するための判別方法を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

国産試料は、収穫量¹⁴⁾の割合（平成 29～30 年の平均）を参考に一般社団法人全国漬物検査協会、生産者及び製造業者を通じて 18 県から 60 点（小梅 9 点を含む）を、外国産試料は、一般社団法人全国漬物検査協会、製造業者及びスーパー等の小売業者を通じて国ごとの輸入量¹⁾（平成 30 年）の割合に応じて中国産 49 点（小梅 5 点を含む）及びタイ産 1 点を収集した（表 1）。

表 1 収集試料の内訳

原料原産地		判別モデル構築用 試料点数	収穫量割合 2年平均 (%)
国産	和歌山	28(4)	69.5
	群馬	2	6.0
	三重	2	2.1
	長野	2(1)	2.0
	奈良	2	1.9
	神奈川	2	1.7
	宮城	1	1.6
	福井	2	1.4
	山梨	5(3)	1.4
	埼玉	1	1.3
	大分	2	1.3
	福岡	2(1)	1.3
	茨城	2	1.3
	福島	2	1.1
	青森	2	—
	滋賀	1	—
	広島	1	0.8
	山形	1	—
	計	60(9)	94.7
原料原産地		判別モデル構築用 試料点数	輸入量割合 (%)
外国産	中国	49(5)	99.7
	タイ	1	—
	計	50(5)	99.7

() は小梅の点数（内数）

2.2 試薬

本研究には、超純水製造装置 (Milli-Q Element A10、メルクミリポア) で製造した超純水 (比抵抗値 $18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上) を使用した。試料の酸分解には、61%硝酸 (高純度電子工業用、関東化学) 又は 68%硝酸 (TAMAPURE-AA-100、多摩化学工業)、70%過塩素酸 (TAMAPURE-AA-100、多摩化学工業) 及び 48%フッ化水素酸 (Ultrapure-100、関東化学) を用いた。元素濃度測定用の検量線用混合標準溶液は、単元素標準溶液 (ICP 分析用) を適宜希釈して調製した。Sr の精製には、Sr resin (50-100 μm 、Eichrom Technologies) を用いた。測定した試料の Sr 安定同位体比を補正するための標準物質として認証標準物質 SRM987 (National Institute of Standards and Technology) を用いた。

2.3 装置

元素濃度の測定には、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) (820MS、Varian (現 Agilent Technologies)) 及び誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) (725-ES、Varian (現 Agilent Technologies)) を用いた。Sr 安定同位体比の測定には、大学共同利用機関法人人間文化研究機構総合地球環境学研究所が所有する二重収束型マルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析計 (MC-ICP-MS) (Neptune Plus、Thermo Fisher Scientific) を用いた。

2.4 試料調製

果肉を除去し、種子を超純水で洗浄した後、ハンマーで砕いて仁を取り出した。取り出した仁の薄皮を除去し、超純水で洗浄したものをハンマーでたたいて細かく粉碎して、以後の試料 (以下「粉碎試料」という。) とした。

2.5 酸分解

元素濃度測定用及び Sr 安定同位体比分析用に、粉碎試料約 1.0 g を樹脂製ヒータブルビーカーに採取し、61%硝酸 10 mL を加えて樹脂製時計皿でふたをして $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ の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後に放冷し、70%過塩素酸 2.0 mL を加え、徐々に温度を上げながら $180\sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲で加熱し、分解液が透明かつ無色または薄い黄色になるまで分解した。時計皿を外し約 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ で蒸発乾固させた後、1%硝酸 5 mL 程度でビーカー内の残留物を溶解して内標準として In を 250 ng 加えた 50 mL 容樹脂製全量フラスコに移す操作を 3 回繰り返した。1%硝酸で 50 mL に定容し、元素濃度測定用及び Sr 安定同位体比分析用の分解溶液とした。

2.6 精製

Sr 安定同位体比分析用の分解溶液は、測定を阻害する Rb を除去する目的で Sr resin を用いた精製を行った。Sr resin をカラム管に充填し、8 mol/L 硝酸でコンディショニングを行った。次に Sr が 250 ng 含まれる量の Sr 安定同位体比分析用分解溶液を $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で蒸発乾固した。放冷後、61%硝酸 0.5 mL 及び 48%フッ化水素酸 0.1 mL を加え、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 30 分加温した後、蒸発乾固した。残留物を 8 mol/L 硝酸 6 mL に溶解し、Sr resin に負荷した。8 mol/L 硝酸 3 mL を添加して Sr resin を洗浄した後、0.05 mol/L 硝酸 2 mL で Sr を溶出させた。この溶出液を $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度で蒸発させて残留物を 3%硝酸 2 mL に溶解し、これを Sr 安定同位体比測定用試料溶液とした。

2.7 元素濃度及び Sr 安定同位体比の測定

試料溶液中の元素濃度は、ICP-OES 及び ICP-MS (In による内標準法) を用いて表 2 の測定条件で測定した。Sr 安定同位体比は、MC-ICP-MS を用いて表 3 の測定条件で測定した。測定により得られた Sr 安定同位体比の補正は井伊ら¹⁰⁾に準じ、結果の解析等にはこの補正後の値を用いた。

表 2 ICP-MS 及び ICP-OES の測定条件

プラズマ条件	ICP-MS	ICP-OES
RFパワー	1.3 kW	1.20 kW
プラズマガスフロー	15.5 L/min	15.0 L/min
補助ガスフロー	1.55 L/min	1.50 L/min
ネブライザーガスフロー	0.95 L/min	
ネブライザーガス圧力		200 kPa
ポンプ速度	5 rpm	15 rpm

表 3 MC-ICP-MS の測定条件

RFパワー	1.2 kw
プラズマガスフロー	15 L/min
補助ガスフロー	0.7 L/min
サンプルガスフロー	0.80-1.00 L/min
検出器配置 m/z (cup)	83(L3), 84(L2), 85(L1) 86(C), 87(H1), 88(H2)
測定ブロック数	1
測定サイクル数	50

2.8 判別モデルの構築

判別モデルの構築は、中村ら²⁾¹⁵⁾の方法に準じた。モデル試料の粉砕試料中元素濃度の常用対数を説明変数として、サポートベクターマシン (SVM) により判別モデルを構築した。構築した判別モデルの未知試料に対する的中率は、判別モデル構築用試料を用いた Leave-one-out cross validation (LOOCV) により確認した。

3. 結果及び考察

3.1 元素濃度

国産試料 60 点、外国産試料 50 点の各元素の粉砕試料中濃度を表 4 に示す。

表4 モデル試料の各元素の粉碎試料中濃度 (mg/kg)

国産 (n=60)	Li	Na	Mg	P	K	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
平均値	6.0×10^{-3}	1.1×10^4	5.4×10^2	1.1×10^3	1.4×10^3	1.0×10^3	4.8	1.4×10	5.7×10^{-2}	3.3×10^{-1}	3.6
標準偏差	1.2×10^{-2}	9.0×10^3	3.0×10^2	5.8×10^2	8.6×10^2	4.7×10^2	2.8	5.8	6.9×10^{-2}	2.3×10^{-1}	1.9
	Zn	Rb	Sr	Y	Mo	Cd	Cs	Ba	La	Nd	Tl
平均値	1.6×10	2.0	3.4	1.1×10^{-3}	3.1×10^{-1}	4.4×10^{-3}	1.1×10^{-3}	2.0	1.9×10^{-3}	8.6×10^{-4}	1.6×10^{-4}
標準偏差	9.7	2.4	2.4	2.5×10^{-3}	2.0×10^{-1}	3.0×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.5	4.1×10^{-3}	1.8×10^{-3}	1.5×10^{-4}
外国産 (n=50)	Li	Na	Mg	P	K	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
平均値	3.1×10^{-2}	9.1×10^3	2.3×10^2	3.6×10^2	3.2×10^2	1.4×10^3	2.4	1.3×10	4.1×10^{-2}	2.1×10^{-1}	1.2
標準偏差	5.7×10^{-2}	4.6×10^3	1.6×10^2	3.1×10^2	3.2×10^2	4.4×10^2	2.3	8.2	4.0×10^{-2}	1.6×10^{-1}	9.0×10^{-1}
	Zn	Rb	Sr	Y	Mo	Cd	Cs	Ba	La	Nd	Tl
平均値	5.6	1.9	7.4	1.5×10^{-2}	4.2×10^{-2}	8.5×10^{-4}	2.5×10^{-3}	5.0	3.2×10^{-2}	1.5×10^{-2}	4.3×10^{-4}
標準偏差	5.1	2.1	2.9	1.2×10^{-2}	4.1×10^{-2}	5.2×10^{-4}	2.8×10^{-3}	5.0	2.2×10^{-2}	1.1×10^{-2}	2.3×10^{-4}

3.2 Sr 安定同位体比

国産試料 60 点、外国産試料 50 点の Sr 安定同位体比を表 5 及び図 1 に示す。

平均値±標準偏差は、国産試料は 0.7085 ± 0.0010 、外国産試料は 0.7098 ± 0.0022 であった。外国産試料 50 点の中で 37 点が国産試料の分布と重なっており、Sr 安定同位体比で国産試料と外国産試料を判別することは困難であった。

表5 モデル試料の Sr 安定同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

	平均値	標準偏差	最小値	最大値
国産試料 (n=60)	0.7085	0.0010	0.7051	0.7099
外国産試料 (n=50)	0.7098	0.0022	0.7081	0.7235

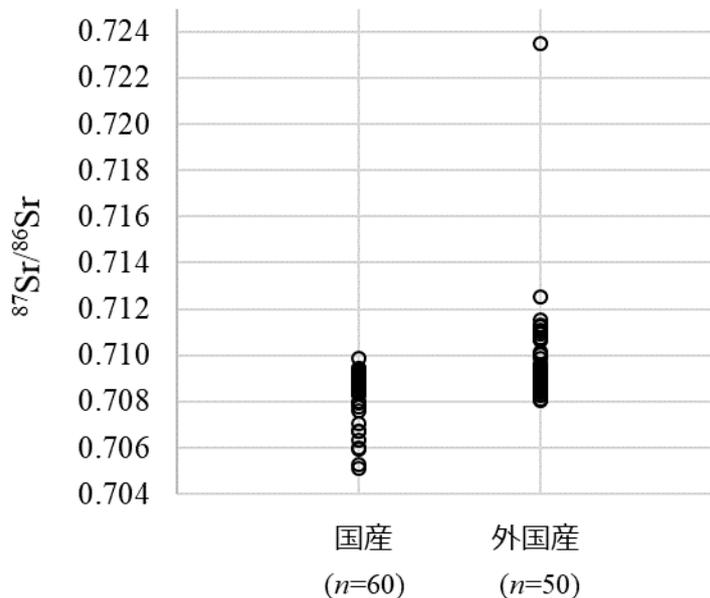


図1 モデル試料の Sr 安定同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) の分布図

3.3 元素濃度による判別の検討

国産試料 ($n = 60$) 及び外国産試料 ($n = 50$) の粉碎試料中元素濃度を用いて、国産－外国産判別モデルを構築した。SVM により 8 元素を用いた濃度比の常用対数を説明変数とする判別モデルが得られた。

LOOCV により得られた判別得点のヒストグラムとカーネル密度推定の結果を図 2 に示す。判別得点が基準値以上の場合は国産、基準値未満の場合は外国産と判別することとし、その基準値を 0 とした場合、この国産－外国産判別モデルでは、判別モデル構築に用いた試料のうち、国産試料の 100 % (60/60)、外国産試料の 98 % (49/50) を正しく判別した。

事前確率が 1 % で誤判別が最小となる判別基準 (判別得点 -1.40) の場合は、特異度が 99.94 %、感度が 78.6 % となり、国産試料と外国産試料の判別モデルとして良好な精度の結果が得られた。

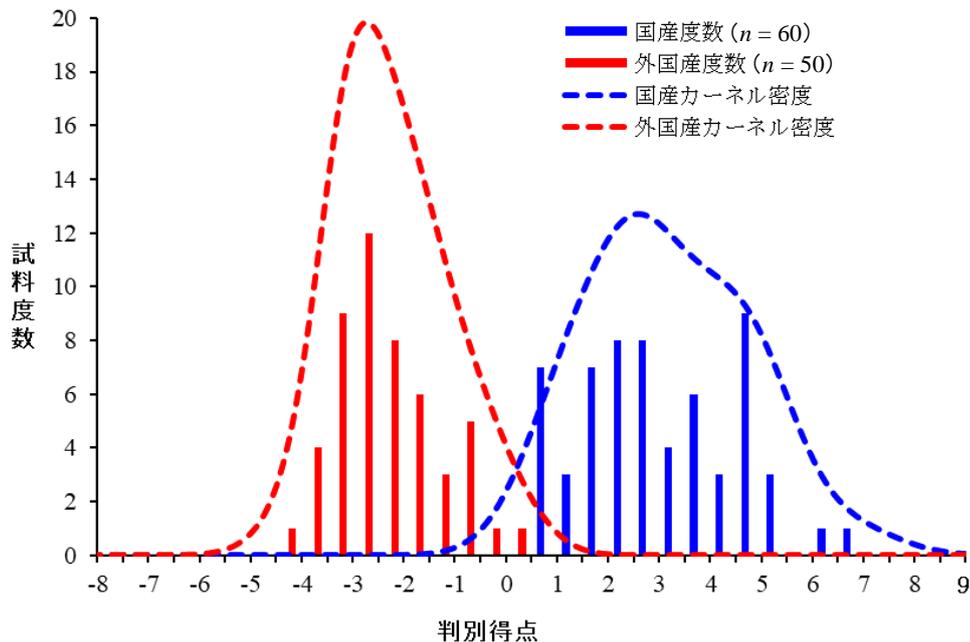


図 2 元素濃度による判別モデルの判別得点

4. まとめ

本研究では、元素濃度及び Sr 安定同位体比を利用した梅農産物漬物の産地判別法を検討した。元素濃度については、8 元素を用いた濃度比の常用対数を説明変数とする判別モデルが得られ、判別モデル構築用試料の的中率は、国産 100 %、外国産 98 % であった。また、Sr 安定同位体比で国産試料と外国産試料を判別することは困難であった。

謝辞

本研究を実施するにあたり、梅農産物漬物の収集にご協力いただいた一般社団法人全国漬物検査協会に深く感謝いたします。

文献

- 1) 貿易統計, 財務省 (2018)
- 2) 中村哲, 法呂雄司, 豊田正俊: ゴボウの原産地判別の試料調製法の再検討, 農林水産消費安全技術センター調査研究報告, **37**, 1-10 (2013)
- 3) 伊澤淳修, 青山恵介, 申基澈, 中野孝教: ストロンチウム安定同位体比によるタケノコ等野菜の水煮加工品の原料原産地判別法の検討, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **38**, 6-15 (2014)
- 4) 一色摩耶, 中村哲, 鈴木彌生子: 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, 日本食品科学工学会誌, **62** (5), 257-262 (2015)
- 5) Aoyama, K.; Nakano, T.; Shin, K.C.; Izawa, A.; Morita, S.: Variation of strontium stable isotope ratios and origins of strontium in Japanese vegetables and comparison with Chinese vegetables, *Food Chemistry*, **237**, 1186-1195(2017)
- 6) 石井修人, 箱田晃子, 石原敏史, 山川義正: カボチャの元素分析による原産地判別法の改良, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **41**, 1-7 (2017)
- 7) 豊田正俊, 箱田晃子, 石井修人, 鈴木彌生子: はちみつのストロンチウム安定同位体比分析による原料原産地判別法の検討, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **41**, 22-30 (2017)
- 8) 後藤祐之介, 伊澤淳修, 申基澈, 中野孝教: ネギのストロンチウム安定同位体比分析による原産地判別法の検討, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **40**, 17-24 (2017)
- 9) 松野和久, 井伊悠介, 寺田昌市, 太田民久, 申基澈, 陀安一郎: ショウガの元素分析及びストロンチウム安定同位体比分析による原産地判別法の検討, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **41**, 8-14 (2017)
- 10) 井伊悠介, 後藤祐之介, 石井修人, 申基澈, 陀安一郎: ストロンチウム安定同位体比分析による切干大根の原料原産地判別法の開発, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **42**, 1-9 (2018)
- 11) 高嶋康晴, 小岩智宏, 豊田正俊, 山川義正, 寺田昌市, 渡邊彩乃, 中村哲: サトイモの原産地判別法の開発, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **43**, 12-19 (2019)
- 12) 後藤祐之介, 小岩智宏, 申基澈, 陀安一郎: 元素分析及びストロンチウム安定同位体比分析によるオクラの原産地判別検査法の開発, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **43**, 20-26 (2019)
- 13) 塚田政範, 藤原守, 山崎行宏, 宮武信, 小林孝: ICP-MS 元素分析による梅干し等の産地判別, 農林水産消費安全技術センター調査研究報告, **28**, 10-16 (2004)
- 14) 野菜生産出荷統計, 農林水産省 (2017-2018)
- 15) 中村哲: 元素分析によるネギの原産地判別マニュアルの検証, 農林水産消費安全技術センター食品関係等調査研究報告, **43**, 1-11 (2019)