

## 元素分析による湯通し塩蔵わかめの原料原産地判別法の開発

川井 清明<sup>1</sup>, 後藤 祐之介<sup>1</sup>, 森田 美文<sup>2</sup>, 福元 雅代<sup>1</sup>, 中村 哲<sup>1</sup>

KAWAI Kiyooki, GOTOU Yunosuke, MORITA Mifumi,  
FUKUMOTO Masayo, NAKAMURA Satoru

### 要約

湯通し塩蔵わかめについて、元素分析による原料原産地判別法の検討を行った。国産原料の湯通し塩蔵わかめ（以下「国産試料」という。）52点及び外国産原料の湯通し塩蔵わかめ（以下「外国産試料」という。）42点（中国産25点、韓国産17点）を収集し、これらの乾燥粉碎試料中の元素濃度を測定し、国産と外国産（中国産及び韓国産）の判別モデルを構築した。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%（中国産100%、韓国産94%）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。

### 1. はじめに

一般用加工食品としての湯通し塩蔵わかめの表示にあつては、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（平成27年4月1日施行））において、名称等のほかに、輸入品以外の加工食品については原料原産地の表示が義務付けられ、原材料が国産品にあつては「国産である旨若しくは生産した水域の名称、水揚げした港名、水揚げした港又は主たる養殖場が属する都道府県名その他一般に知られている地名」を、原材料が輸入品にあつては「原産国名」を原料原産地名として表示しなければならない。また、加工食品が輸入品である場合には、原産国名の表示が義務づけられている。

農林水産消費安全技術センター（以下「FAMIC」という。）では、食品における原産地及び原料原産地の判別法について、元素分析や Sr 安定同位体比分析 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) を用いて検討してきた<sup>1)~13)</sup>。これらの方法は、生育地域の環境（土壌や水質等）の違いが農産物等の元素濃度や Sr 安定同位体比に反映されることを利用して生育地域を判別する方法である。

わかめ (*Undaria pinnatifida*) は、日本近海とその周辺に広く分布し、年間の養殖わかめ類の収穫量は約 50,000 トン（平成30年～令和2年の平均）である。主な産地は宮城（39.2%）、岩手（31.6%）、徳島（11.9%）及び兵庫（7.0%）であり、全体の約 90% を占めている<sup>14)</sup> \*。一方、塩蔵わかめの輸入量は年間約 1,800 トン（令和2年～4年の平均）であり、輸入先は中国（51.1%）及び韓国（48.9%）である<sup>15)</sup> \*\*。消費者の国産志向、国産原料の商品に対して外国産原料の商品は比較的安価であること、また外観で原料原産地を判別することが難しいことなどから、原料原産地に関して不適正な表示が起りうる状況にあり、原料原産地表示の真正性を確認するための科学的検査方法が必要であった。

このため、FAMIC において、湯通し塩蔵わかめの元素分析による原料原産地判別法を平成22年に開発<sup>1)</sup>した（以下「従来法」という。）が、国産－中国産の判別を目的としたものであり、

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部

韓国産は対象外であった。その後、輸入量に占める韓国産の割合が増加したことから、韓国産も外国産に含めた判別法が求められていた。

本研究では、中国産だけでなく韓国産も対象に含めた、国産－外国産の元素分析による湯通し塩蔵わかめの原料原産地を推定するための判別方法を検討した。

\* 国産塩蔵わかめとしての統計がないため、国産わかめの現況として農林水産省漁業・養殖業生産統計から養殖わかめ類の収穫量及び収穫量割合を算出して記載した。

\*\* 財務省貿易統計品目コード 1212.21-322 から算出した。当該統計では、わかめは①「乾燥(1212.21-321)」、②「非乾燥、常温保存(1212.21-322)」及び③「非乾燥、常温保存以外(1212.21-329)」に区分されており、②が塩蔵わかめに該当する。なお、③は主にめかぶが該当する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

国産試料は、原料原産地が主要産地である三陸産又は鳴門産\*の湯通し塩蔵わかめを対象とし、三陸産 34 点及び鳴門産 18 点\*の計 52 点を収集した。外国産試料は、中国産 25 点及び韓国産 17 点の計 42 点を収集した。収集した試料の内訳を表 1 に示す。収集時期は、平成 28 年度、令和 2 年度及び令和 3 年度であり、産地の確かな試料として日本わかめ協会の協力を得て収集した（外国産試料は、一部市販品を含む。）。その他の産地は、収穫量が少なく収集が困難であったため対象としなかった。

\*一部、淡路島北西側の水域で採取されたものも含むが、便宜上、鳴門産に区分した。

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	原料原産地 (都道府県)	収穫量割合 3年平均(%)* <sup>1</sup>
国産	三陸* <sup>2</sup>	宮城	39.2
		岩手	31.6
	鳴門* <sup>2</sup>	徳島	11.9
		兵庫	7.0
		長崎	1.9
		三重	1.8
		北海道	1.3
		神奈川	1.1
		その他	4.3
	計	52	

\*<sup>1</sup> 収穫量割合は、農林水産省漁業・養殖業生産統計(平成30年～令和2年)から算出した。

\*<sup>2</sup> 三陸産は主要産地である宮城、岩手、鳴門産は主要産地である徳島、兵庫で便宜上区分した。

\*<sup>3</sup> 三陸産及び鳴門産以外の産地は、収穫量が少なく試料収集が困難であったため対象としなかった。

原料原産地	判別モデル構築用 試料点数	輸入量割合 3年平均(%)*
外国産	中国	51.1
	韓国	48.9
計	42	100.0

\* 輸入量割合は、財務省貿易統計(令和2年～4年)品目コード1212.21-322から算出した。

### 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 M $\Omega$ ・cm 以上) を用いた。試料の酸分解には、61 %硝酸 (高純度電子工業用、関東化学) 及び 70 %過塩素酸 (TAMAPURE-AA-100、多摩化学工業) を用いた。各元素の検量線用混合標準溶液は、単元素標準溶液 (Li、Ca、Mn、Co、Cu、Zn、As、Sr、Cd 及び Ba、ICP 分析用、SCP SCIENCE、Merck 及び AccuStandard) を適宜希釈して調製した。また、In (ICP 分析用、SCP SCIENCE) を内標準溶液として、検量線用混合標準溶液及び試料溶液に添加した。

### 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。

### 2.4 試料調製

1 葉体を中肋 (葉体の中央部を縦に通る葉脈状部分) から約 1 cm までの部分を除去し、葉体約 10 g を樹脂製ビーカーに採取し、10 倍量の超純水を加えて浸漬し、5 分間静置した。超純水を捨てて葉体を取り出し、絞らずに樹脂製まな板に広げて、洗浄瓶を用いて超純水で表裏を洗浄した。洗浄した葉体を樹脂製ビーカーに入れ、恒温乾燥機を用いて 105 °C で 12 時間以上乾燥した。乾燥した葉体を樹脂製袋に入れ、大きさが 2 mm 以下になるまで樹脂製ハンマーでたたいて粉碎し、以後の試料 (以下「乾燥粉碎試料」という。) とした。

### 2.5 酸分解

乾燥粉碎試料約 0.1 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、ホットプレート上で 120 °C 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 2.5 mL を加え、徐々に温度を上げながら 200 °C まで加熱し、分解液が透明、かつ無色又は薄い黄色になるまで分解した。時計皿を外し、約 230 °C で分解液を蒸発乾固させた後、樹脂製ヒータブルビーカーに 1 %硝酸 10 mL 程度を加え、ビーカー内の残留物をホットプレート上で溶解し、内標準として In を定容後 5  $\mu$ g/L となるように加えた 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、元素濃度測定用試料溶液とした。

### 2.6 元素濃度の測定

試料溶液中の元素濃度は、ICP-MS (In による内標準法) により Li、Co、Cu、As 及び Cd を、ICP-OES を用いて検量線法により Ca、Mn、Zn、Sr 及び Ba を、それぞれ表 2 の測定条件で測定した。これらの値を用いて乾燥粉碎試料中の元素濃度を算出した。対象とした元素は、あらかじめ精度、真度等の確認を行い、FAMIC において品質管理上問題なく安定的に分析できる元素として選定した。

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

## 2.7 判別モデルの構築

判別モデルの構築は、中村ら<sup>2),8)</sup>の方法に準じた。測定したモデル構築用試料の乾燥粉碎試料中元素濃度の常用対数を説明変数として、Support-vector machine (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 元素濃度の測定結果

国産試料 52 点及び外国産試料 42 点（中国産 25 点、韓国産 17 点）の各元素の乾燥粉碎試料中濃度を表 3 に示す。

表 3 モデル試料の各元素の乾燥粉碎試料中濃度 (mg/kg)

	国産 (n=52)		中国産 (n=25)		韓国産 (n=17)	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
Li	0.088	0.057	0.125	0.060	0.148	0.071
Ca	6953	1047	7174	2333	7304	972
Mn	5.6	3.0	17.2	9.9	5.8	1.2
Co	0.117	0.067	0.146	0.059	0.127	0.043
Cu	1.14	0.31	1.99	1.37	1.45	0.27
Zn	37.3	11.1	51.2	10.3	43.1	26.7
As	48.8	11.1	47.0	8.8	57.3	10.1
Sr	779	125	742	217	865	126
Cd	1.23	0.89	2.62	1.00	2.30	0.87
Ba	13.8	3.5	43.0	10.9	20.1	3.9

### 3.2 元素濃度による判別の検討

国産試料 (n=52) 及び外国産試料 (n=42) の乾燥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 7 元素を用いた濃度比の常用対数を説明変数とする国産－外国産の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 1 に示す。

判別得点が基準値以上の場合には国産、基準値未満の場合に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% (52/52)、中国産試料の 100% (25/25)、韓国産試料の 94.1% (16/17) を正しく判別した。判別モデルの構築に用いた試料の元素濃度に従来法の判別モデル（外国産の対象は中国産であり韓国産は対象外）を適用し、同様に基準値を 0 とした場合、判別モデルの構築に用いた試料のうち、国産試料の 100% (52/52)、中国産試料の 92.0% (23/25) を正しく中国産と判別した一方、韓国産試料は 100% (17/17) が国産と判別された（図 2）。このことから、今回得られた判別モデルは、国産試料及び中国産試料に対して従来法と同等の判別結果を有しつつ、韓国産試料の判別率を向上させるものであるといえる。

統計解析の結果、事前確率を 1% と推定した場合に誤判別が最小となる判別基準（判別得点-0.53）の場合は、特異度が 99.93%、感度が 74.1% 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。

以上のとおり、中国産だけでなく韓国産も対象に含めた、国産－外国産の判別モデルを構築できた。

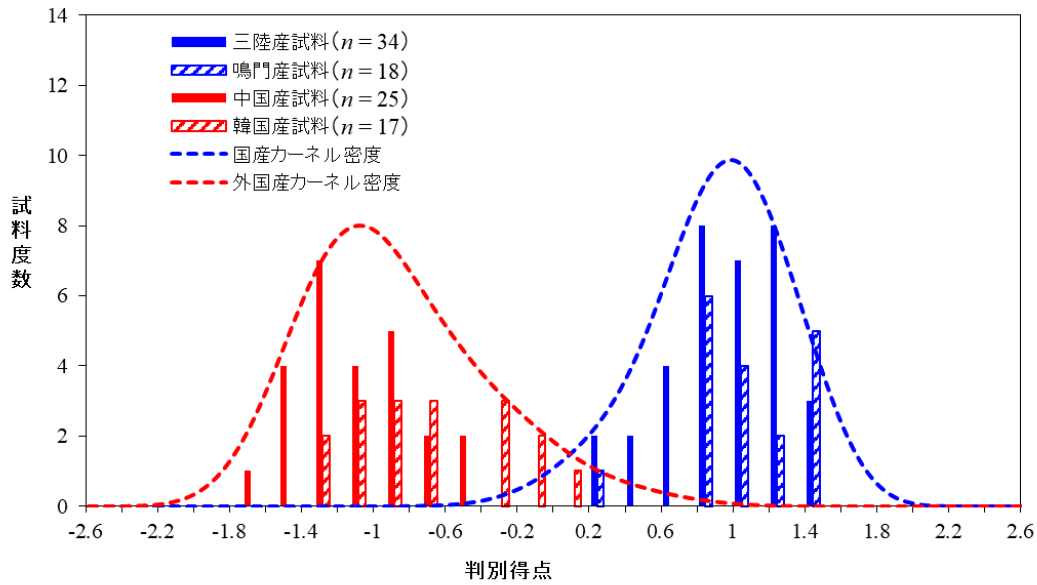


図1 構築した判別モデルの判別得点の度数分布及びカーネル密度

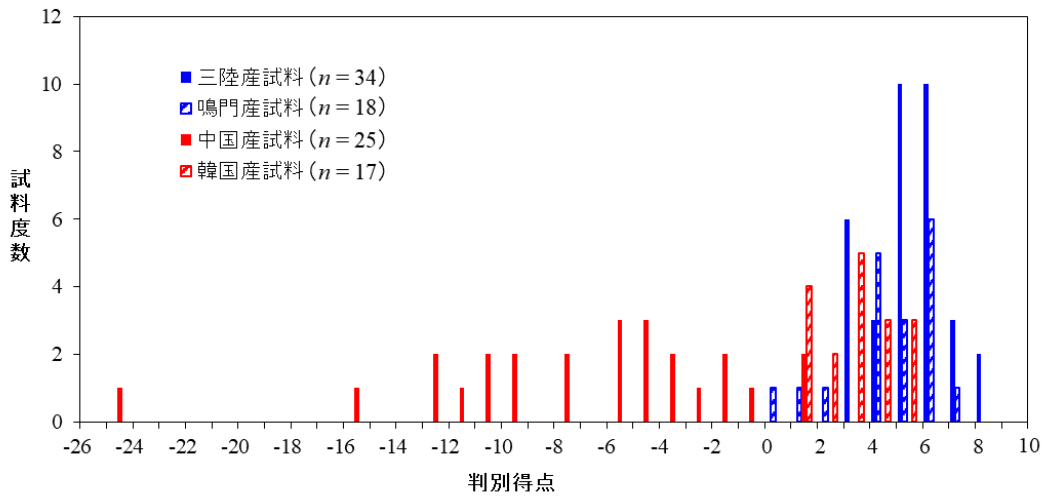


図2 従来法（外国産の対象は中国産のみ）に適用した場合の判別得点の度数分布

#### 4. まとめ

本研究では、中国産だけでなく韓国産も対象に含めた、国産－外国産の元素濃度による湯通し塩蔵わかめの原料原産地判別法を検討した。SVMにより7元素の乾燥粉碎試料中濃度比の常用対数を説明変数とする、国産試料及び中国産試料に対して従来法と同等の判別結果を有しつつ、韓国産試料の判別率を向上させる判別モデルが得られた。判別モデルの精度は、事前確率を1%と推定した場合に誤判別が最小となる判別基準において特異度99.93%、感度74.1%であった。

なお、今後、生産地や輸入先の変化等により判別モデルの判別能力が変化していくことがあるため、定期的に由来の確かな試料を用いて検証を行うことが望ましい。

## 謝辞

本研究を実施するにあたり、湯通し塩蔵わかめの収集にご協力いただいた日本わかめ協会に深くお礼申し上げます。

## 文献

- 1) 諸橋保, 青山恵介, 浪越充司, 木村康晴, 服部賢志 (2011). 元素分析による湯通し塩蔵わかめの原料原産地判別, 日本水産学会誌, **77**(2), 243-245.
- 2) 中村哲, 法邑雄司, 豊田正俊 (2013). 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食品関係等調査研究報告, **37**, 1-10.
- 3) 石井修人, 箱田晃子, 石原敏史, 山川義正 (2017). 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.
- 4) 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 (2017). 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.
- 5) 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 (2017). 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.
- 6) 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 (2019). 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.
- 7) 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 (2019). 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.
- 8) 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 (2019). 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.
- 9) 高嶋康晴, 松野和久: 元素分析による乾燥ひじきの原料原産地判別法の開発 (2020). 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, **44**, 1-7.
- 10) 山川義正, 中村哲, 石井修人: 元素分析による精米の原産地判別法の開発 (2020). 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, **44**, 8-15.
- 11) 後藤祐之介, 川井清明, 申基澈, 陀安一郎: 元素及び重元素安定同位体比分析によるニンジンの産地判別法の開発 (2020). 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, **44**, 16-25.
- 12) 川井清明, 後藤祐之介: 元素分析によるブロッコリーの原産地判別法の開発 (2021). 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, **45**, 8-14.
- 13) 森田美文, 中村哲, 高嶋康晴, 川井清明, 後藤祐之介, 福元雅代, 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梅農産物漬物の原料原産地判別法の開発 (2022). 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, **46**, 1-7.

- 14) 漁業・養殖業生産統計，農林水産省（平成30年～令和2年）
- 15) 貿易統計，財務省（令和2年～4年）