

元素分析による乾燥きくらげの原料原産地判別法の開発

川井 清明¹, 松野 倫也¹, 中村 哲¹,
坂田 優子¹, 作野 えみ², 田淵 諒子²

KAWAI Kiyooki, MATSUNO Tomoya, NAKAMURA Satoru,
SAKATA Yuuko, SAKUNO Emi, TABUCHI Akiko

要約

乾燥きくらげについて、元素分析による原料原産地判別法の検討を行った。国産原料の乾燥きくらげ（以下「国産試料」という。）78点及び外国産（中国産）原料の乾燥きくらげ（以下「外国産試料」という。）70点を供試試料とし、これらの乾燥粉碎試料中の元素濃度を測定し、国産－外国産（中国産）を推定する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98.7%（77/78）、外国産試料97.1%（68/70）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乾燥きくらげの表示にあつては、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、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（⁸⁷Sr/⁸⁶Sr）を用いて検討してきた^{1)~13)}。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。

令和6年の乾燥きくらげの国内生産量は131トン¹⁴⁾*であるのに対し、輸入量は2,400トン¹⁵⁾**であり、輸入先は大部分が中国で99.0%を占め、その他は、ベトナム1.0%となっている。

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。

きくらげにおいては、複数の元素の含有濃度に菌種又は生産地間で有意差があることが報告されている¹⁶⁾。そこで、令和4～6年度において、一般財団法人日本きのこセンターとFAMICが共同で乾燥きくらげの原料原産地判別に関する調査研究を行い、国産－外国産（中国産）の元素分析による乾燥きくらげの原料原産地を推定するための判別方法を検討した。対象とした乾燥きくらげは、キクラゲ科キクラゲ属のものとし、当該きくらげにはアラゲキクラゲ（*Auricularia polytricha*）及びキクラゲ（*A. auricula-judae*）の2種があり、目視で判別することは一般には困難

¹ 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

² 一般財団法人日本きのこセンター菌茸研究所

であるため両種を対象とした。なお、販売量が少なく試料の入手が困難であったキクラゲ科白キクラゲ属のもの（シロキクラゲ (*Tremella fuciformis*) 等）は対象外とした。

* 農林水産省特用林産物生産統計調査において、「乾きくらげ類」及び「生きくらげ類」として分類されている。キクラゲ及びアラゲキクラゲとしての統計がないため、国産乾燥きくらげの現況として当該統計から、乾きくらげ類（キクラゲ、アラゲキクラゲ及びシロキクラゲがまとめられている）の数値を記載した。

** 財務省貿易統計において、乾燥きくらげは、①品目コード 0712.32-000、きくらげ（きくらげ属のもの）、②品目コード 0712.33-000、白きくらげ（白きくらげ属のもの）に区分されているため、①の数値を記載した。

2. 実験方法

2.1 供試試料

国産試料 78 点（アラゲキクラゲ 78 点*）及び外国産試料 70 点（中国産アラゲキクラゲ 45 点、中国産キクラゲ 25 点）を用いた。国産試料については都道府県別の生産量割合（農林水産省特用林産物生産統計調査（令和元年～令和 3 年）から算出）を、外国産試料については国ごとの輸入量の割合（財務省貿易統計（令和元年～令和 3 年）から算出）を参照した。収集時期は、令和 4 年度から令和 6 年度であり、産地の確かな試料を収集した（外国産試料は、一部市販品を含む。）。内訳を表 1 に示す。

* 国内での生産はアラゲキクラゲが大部分を占めており、キクラゲは入手できなかった。

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 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 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（Na、Mg、P、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Rb、Sr、Cs 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）又は Agilent 7850、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

乾燥きくらげは柄の部分がほとんどなく、傘の部位と柄の部位に分離できないため、試料に供する部位は石づきを除いた個体全体とした。乾燥きくらげ 1 個体に 30 倍の超純水を加えて 30 分静置し水戻しを行い、超純水を廃棄してハンマーで粗く粉碎した後、恒温乾燥機を用いて 105°C で 12 時間以上乾燥した。乾燥した試料を樹脂製袋に入れ、できるだけ全体が粉末状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。

表1 供試試料の内訳

原産地	判別モデル構築用試料数(点)		生産量割合 3年平均(%)**
	アラゲキクラゲ*	キクラゲ	
山口	11		17.2
鳥取	10		13.4
宮城	7		8.8
大分	6		7.9
茨城	3		5.4
鹿児島	2		5.3
北海道	2		4.4
愛媛	2		3.6
岡山	2		2.8
福岡	1		2.5
和歌山	2		2.2
福島	1		2.0
高知	3		1.6
栃木	1		1.6
長崎	1		1.5
愛知	1		1.5
熊本	1		1.4
奈良	1		1.3
香川	2		1.1
静岡	1		1.1
千葉	2		1.0
群馬	1		0.9
徳島	1		0.9
三重	2		0.9
宮崎	2		0.9
島根	2		0.9
山梨	1		0.6
岐阜	2		0.5
京都	1		0.08
兵庫	2		0.04
佐賀	2		0.03
計	78		93.1

* 国内での生産はアラゲキクラゲが大部分を占めており、キクラゲは入手できなかった。

** 生産量は、農林水産省特用林産物生産統計調査(令和元年～令和3年)を参照。

原産地	判別モデル構築用試料数(点)		輸入量割合 3年平均(%)*
	アラゲキクラゲ	キクラゲ	
中国			98.4
福建省	10	0	
山東省	6	0	
湖北省	5	0	
江蘇省	4	0	
河南省	1	0	
浙江省	1	2	
陝西省	1	0	
黒龍江省	0	1	
詳細産地不明	17	22	
香港	0	0	0.9
ベトナム	0	0	0.6
計	45	25	100.0

* 輸入量は財務省貿易統計(令和3年～令和5年)を参照。

** 香港及びベトナムは入手できなかった。

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 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 µg/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 Cu、Rb 及び Cs を、ICP-OES を用いて検量線法により Na、Mg、P、K、Ca、Mn、Fe、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 * ¹	ICP-MS* ²	ICP-OES* ³
RFパワー	1.3 kW	1.55 kW	1.20 kW
プラズマガスフロー	15.5 L/min	15.0 L/min	15.0 L/min
補助ガスフロー	1.55 L/min	0.90 L/min	1.50 L/min
ネブライザーガスフロー	0.95 L/min	1.07 L/min	—
ネブライザーガス圧力	—	—	200 kPa
ポンプ速度	5 rpm	6 rpm	15 rpm

*¹ Varian製 820MS、*² Agilent Technologies製 Agilent 7850、*³ Varian製 725ES

2.7 判別モデルの構築

判別モデルの構築は、中村ら^{2),8)}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、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 元素濃度の測定結果

国産試料 78 点及び外国産試料 70 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)

	国産アラゲキクラゲ (n = 78)		中国産アラゲキクラゲ (n = 45)		中国産キクラゲ (n = 25)	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
Na	416	371	316	263	254	93
Mg	1510	340	1578	703	1894	497
P	1300	441	746	330	1170	346
K	7035	2446	4765	2299	6906	2614
Ca	1287	892	1410	1559	3892	2483
Mn	5.9	8.1	9.0	11.2	27.6	21.6
Fe	9.8	13.9	76.9	82.1	115.5	100.2
Cu	1.68	0.48	1.31	0.39	2.34	0.71
Zn	24.3	63.4	7.4	2.3	19.2	14.1
Rb	7.7	3.8	5.4	2.9	10.4	6.0
Sr	7.7	6.8	8.3	9.2	17.1	12.4
Cs	0.068	0.113	0.041	0.043	0.069	0.052
Ba	1.77	1.69	2.52	2.45	10.72	5.51

3.2 元素濃度による判別の検討

国産試料 (n = 78) 及び外国産試料 (n = 70) 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。一例として、SVM により 9 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 98.7 % (77/78)、中国産試料の 97.1 % (68/70、アラゲキクラゲ 44/45、キクラゲ 24/25) を正しく判別した。また、カーネル密度推定による確率密度から求めた特異度 (国産を国産と正しく判別する確率) は 99.97 %、感度 (外国産を外国産と正しく判別する確率) は 79.1 %であった。

以上から、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。

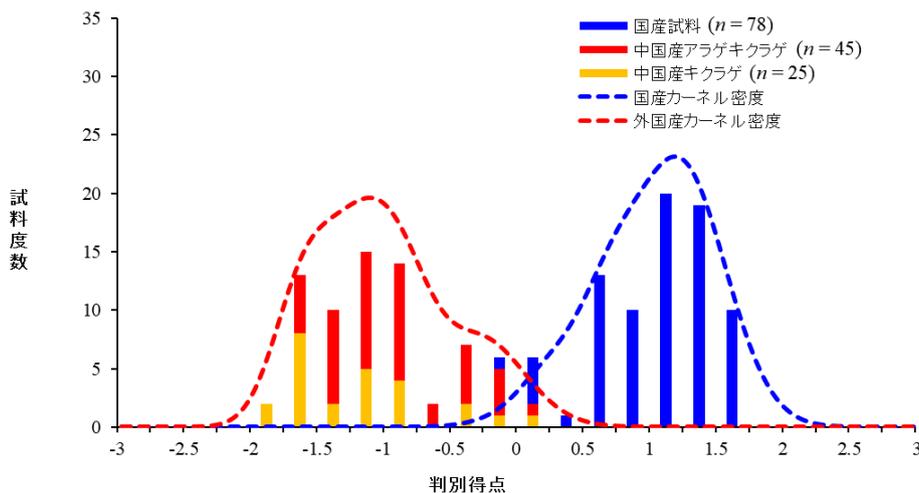


図1 構築した判別モデルの判別得点の度数分布及びカーネル密度

4. まとめ

本研究では、国産－外国産の元素濃度による乾燥きくらげの原料原産地判別法を検討した。一例として、SVMにより9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判別モデルが得られた。判別モデルの精度（判別的中率）は、国産試料98.7%（77/78）、外国産試料97.1%（68/70）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。

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(2017). 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.
- 5) 松野和久, 井伊悠介, 寺田昌市, 太田民久, 申基澈, 陀安一郎(2017). 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.
- 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(2019). 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.
- 8) 中村哲(2019). 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.
- 9) 高嶋康晴, 松野和久(2020). 元素分析による乾燥ひじき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, **44**, 1–7.
- 10) 山川義正, 中村哲, 石井修人(2020). 元素分析による精米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, **44**, 8–15.
- 11) 後藤祐之介, 川井清明, 申基澈, 陀安一郎(2020). 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. 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(2021). 元素分析によるブロッコリー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, **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(2022). 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. 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) 川井清明, 後藤祐之介, 森田美文, 福元雅代, 中村哲(2024). 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. 食品関係等調査研究報告, **47**, 1-7.
- 15) 特用林産物生産統計調査, 農林水産省 (令和6年)
- 16) 貿易統計, 財務省 (令和6年) .
- 17) Tabuchi, A., Okuda, Y., Ushijima, S. and Fukushima-Sakuno, E. (2021). Comparison of element content of dried mushrooms: *Auricularia polytricha* from Japan and China and *Auricularia auriculajudae* from China. *Mushroom Science and Biotechnology*, **29**, 113-118.