

元素分析による乾わかめの原料原産地判別法の開発

青木 彩果¹, 渡邊 彩乃¹, 上村 道尚¹, 田中 真澄¹

AOKI Sayaka, WATANABE Ayano, UEMURA Michinao, TANAKA Masumi

要約

乾わかめについて、元素分析による原料原産地判別法の開発の検討を行った。国産原料の乾わかめ（以下、「国産試料」という。）118点及び外国産原料の乾わかめ（以下、「外国産試料」という。）87点（中国産57点、韓国産30点）を収集し、これらを洗浄及び乾燥して作成した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別した場合）は、国産試料100%、外国産試料100%（中国産100%、韓国産100%）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

一般用加工食品である乾わかめの表示にあたっては、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、名称等の他に、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づけられており、原材料が国産品である場合は「国産である旨も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、原材料が輸入品である場合は「原産国名（原産国名に水域名を併記することが可能）」を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は「原産国名」の表示が義務づけられている。

わかめ（*Undaria pinnatifida*）は、日本近海とその周辺に広く分布している。乾わかめの輸入量は約8,489トン（令和6年）であり、主要な輸入先は中国（88.7%）及び韓国（11.3%）である*。一方、国産原料を使用した乾わかめについての統計はないが、養殖わかめ類の国内収穫量は約47,000トン（令和4年）であり、主な産地は宮城（46.8%）、岩手（30.4%）、徳島（7.7%）及び兵庫（6.4%）であり、全体の約90%を占めている。仮に国内の養殖わかめ類全てを乾わかめに加工したとしても約1,880トン（令和4年の養殖わかめ類の国内収穫量の歩留まり4%として換算²⁾）にしかならず、乾わかめの流通量の大半を輸入品が占めていると考えられる。このような流通量の差や消費者の国産志向等により、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、商品の外観から原料原産地の判別が困難であることなどから、過去に乾わかめの原料原産地に関する不適正表示の事例が発生していた。そのため、乾わかめの原料原産地を判別する科学的手法が求められていた。

近年では、生育環境により産地間で差異が見られる元素を指標とした産地判別の検討が行われ、わかめ加工品でも報告されている^{3, 4)}。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安定同位体比等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。農林水産消費安全技術センター（以下、「FAMIC」という。）でも、同様に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）等

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部

を用いて検討してきており、元素分析による湯通し塩蔵わかめの国産（三陸産及び鳴門産）と外国産（中国産及び韓国産）の判別法について報告している⁵⁾。

乾わかめの中間原料として湯通し塩蔵わかめが使用されていることから、乾わかめについても同様に判別可能であると推測された。

そこで、本研究では、国産－外国産の元素分析による乾わかめの原料原産地判別法を検討した。

* 財務省貿易統計品目コード 1212.21-321 から算出した。当該統計において、わかめは①「乾燥（品目コード：1212.21-321）」、②「非乾燥、常温保存（品目コード：1212.21-322）」及び③「非乾燥、常温保存以外（品目コード：1212.21-329）」に区分されており、①が乾わかめに該当する。なお、②が主に湯通し塩蔵わかめ、③が主にめかぶに該当する。

2. 実験方法

2.1 試料

国産試料及び外国産試料は、原料として湯通し塩蔵わかめのみを使用している乾わかめを対象とした。日本わかめ協会の協力を得て産地の由来が確かな乾わかめ試料を入手した（収集時期：令和3～5年度）。収集資料の点数は、国産試料 118 点、外国産試料 87 点（中国産 57 点、韓国産 30 点）だった。収集試料の内訳を表 1-1 及び表 1-2 に示す。

表 1-1 収集試料の内訳（国産試料）

原料原産地	判別モデル構築用試料数	原料原産地（都道府県）	収穫量割合3年平均(%) ^{*1}	
国産	三陸 ^{*2}	宮城	42.5	
		岩手	29.8	
		青森	0.1	
	鳴門・瀬戸内 ^{*3}	22	徳島	10.9
			兵庫	6.6
			愛媛	0.1 未満
	九州 ^{*4}	13	長崎	1.9
			熊本	0.5
	東海	6	三重	1.8 ^{*5}
	北海道	19	北海道	1.5 ^{*6}
その他	0	その他 ^{*7}	4.4	
計	118	計	100.0	

*1 収穫量割合は、農林水産省漁業・養殖業生産統計（令和元年～令和3年）から、全国の収穫量に対する割合として算出した。

*2 三陸産は主要産地である宮城県、岩手県に加え、収集試料 58 点中 1 点が青森県と岩手県の県境の水域で収穫された原料を含んでいたため、便宜上 3 県で区分した。

*3 鳴門・瀬戸内産は主要産地である徳島県、兵庫県に加え、収集試料 22 点中 1 点が徳島県と愛媛県の県境の水域で収穫された原料を含んでいたため、便宜上 3 県で区分した。

*4 九州産は主要産地である長崎県に加え、一部試料が熊本県の水域で収穫された原料を含んでいたため、便宜上 2 県で区分した。

- *5 三重県の収穫量は平成 29 年以降、個人又は法人その他の団体に関する調査結果の秘密保護の観点から秘匿措置となっていることから、平成 28 年の収穫量を用いて収穫量割合を算出している。
- *6 北海道の 3 年間（令和元年～令和 3 年）の収穫量のうち、令和元年の収穫量は、個人又は法人その他の団体に関する調査結果の秘密保護の観点から秘匿措置となっていることから、平成 30 年度の収穫量を令和元年の収穫量の代用としている。
- *7 その他の産地では、収穫量が少なく収集が困難であったため試料収集の対象としなかった。

表 1-2 収集試料の内訳（外国産試料）

原料原産地	判別モデル 構築用試料数	輸入量割合 3年平均(%) [*]	
中国	57	88.8	
外国産	韓国	30	11.2
	計	87	100.0

* 輸入量割合は、財務省貿易統計（令和元年～令和 3 年）から算出した。

2.2 試薬

本研究には、超純水製造装置（Milli-Q integral 3、メルクミリポア）で製造した超純水（比抵抗値 18 MΩ・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 60 %過塩素酸（原子吸光分析用又は金属分析用、関東化学）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、Mg、P、K、Ca、Mn、Co、Zn、Rb、Sr、Cd、Ba 及び Pb、ICP 分析用、Merck）を適宜希釈して調製した。また、In（ICP 分析用、Merck）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）（7800 ICP-MS（Agilent））及び郵送結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-OES）（iCAP6300 Duo（Thermo Fisher））を用いた。

2.4 試料調製

乾わかめ試料が入った袋をよく振り混ぜた後、樹脂製葉さじを用いて試料約 2 g を樹脂製ビーカーに採取し、超純水 40 mL（試料の質量の約 20 倍量に相当）を加えて浸水し、5 分間静置した。超純水を捨ててから別の樹脂製ビーカーに試料を移した後、超純水約 80 mL を加えて樹脂製葉さじを用いて 30 秒間攪はんする洗浄作業を 2 回繰り返した。その後、洗浄した試料を樹脂製の蒸発皿に入れ、恒温乾燥機を用いて 105 °C で 16 時間以上乾燥した。乾燥終了後、試料を樹脂製袋に入れて樹脂製ハンマーで 2 mm 以下になるまで粉碎し、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約 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、放冷し、60 %過塩素酸 2.5 mL を加え、ホットプレート上で約 200 °C まで徐々に設定温度を上げながら加熱し、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。その後、時計皿を外し、ホットプレートの温度を約 230 °C に設定して加熱し、分解液を蒸発乾固させた。

1 %硝酸 10 mL を加えて樹脂製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 に定容したものを元素分析用試料溶液とした。

2.6 試料調製

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、Rb、Cd 及び Pb を、ICP-OES (検量線法) により Mg、P、K、Ca、Mn、Zn、Sr 及び Ba を、表 2 に示す測定条件でそれぞれ測定した。これらの測定結果を用いて、乾燥粉碎試料中の元素濃度を作成した。測定対象とした 13 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	1.55 kW	1.15 kW
プラズマガスフロー	15 L/min	13 L/min
補助ガスフロー	0.9 L/min	0.5 L/min
ネプライザーガスフロー	1.07 L/min	0.75 L/min
ポンプ速度	6 rpm	25 rpm

2.7 判別モデルの構築

判別モデルの構築は、川井らの方法⁹⁾に準じた。測定した判別モデル構築用試料の乾燥粉碎試料中の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 118 点及び外国産試料 87 点 (中国産 57 点及び韓国産 30 点) の各元素の乾燥粉碎試料中濃度を表 3 に示す。

表 3 判別モデル用試料の各元素の乾燥粉碎試料中濃度 (mg/kg)

	国産 (n = 118)		中国産 (n = 57)		韓国産 (n = 30)	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
Li	0.157	0.126	0.336	0.078	0.297	0.069
Mg	4938	3245	9677	2819	7886	1784
P	3441	502	4109	647	3979	239
K	1634	604	1523	410	2053	256
Ca	12311	3405	13573	2052	11071	706
Mn	4.29	2.62	14.45	10.88	6.10	0.76
Co	0.100	0.049	0.170	0.082	0.114	0.028
Zn	29.6	9.8	53.5	19.3	39.4	9.4
Rb	0.427	0.157	0.425	0.107	0.611	0.064
Sr	767	118	1038	172	970	66
Cd	1.64	0.88	3.60	1.01	2.48	0.29
Ba	13.5	3.3	50.9	11.7	23.8	4.2
Pb	0.146	0.064	1.058	0.353	0.284	0.080

3.2 元素濃度による判別の検討

国産試料 (n=118) 及び外国産試料 (n=87) の乾燥粉碎試料中元素濃度を用いて、国産－外国産の判別モデルを構築した。SVM による統計解析の結果、5 元素の元素濃度の常用対数を説明変数とする国産－外国産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及びカーネル密度推定を図 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、判別モデル構築用試料 205 点のうち、国産試料の 100 % (118/118) 及び外国産試料の 100 % (87/87) を正しく判別した。また、統計解析の結果により、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値 (判別得点-0.39) の場合は、特異度が 99.99 %、感度が 98.2 % 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。

以上の結果から、元素分析による乾わかめの原料原産地判別法を確立することができた。

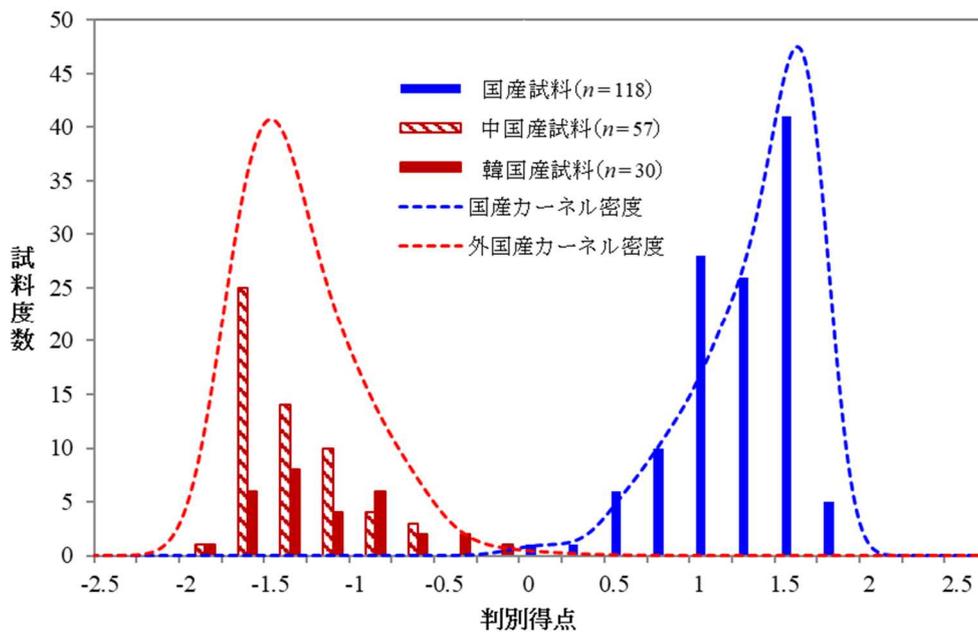


図 1 構築した判別モデルの判別得点の度数分布及びカーネル密度

4. まとめ

本研究では、SVMにより5元素の元素濃度の常用対数を説明変数とする、国産－外国産（中国産及び韓国産）の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値において、特異度が99.99%、感度が98.2%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、乾わかめ試料の収集にご協力、ご助言をいただきました、日本わかめ協会及び理研ビタミン株式会社の皆様に深く御礼申し上げます。

文献

- 1) 農林水産省 漁業・養殖業生産統計（令和4年）
- 2) 大房剛(2011), 日本での最近の食用海藻業界の動向と問題点. *Algal Resources*, **4**, 15–21.
- 3) 絵面智宏, 國分敦子, 阿部洋俊, 濱田真子, 加藤栄一, 鈴木彌生子(2015). わかめの加工による微量元素組成変動と産地判別の可能性. *日本食品科学工学会誌*, **62**(10), 484–491.
- 4) 絵面智宏, 國分敦子, 阿部洋俊, 濱田真子, 加藤栄一, 鈴木彌生子(2016). 加工による影響を受けにくい微量元素組成による原藻わかめ, 湯通し塩蔵わかめおよび乾わかめの産地判別. *日本食品科学工学会誌*, **63**(9), 427–432.
- 5) 鈴木彌生子, 絵面智宏, 國分敦子, 阿部洋俊, 濱田真子, 加藤栄一, 中山和美(2018). 加工の影響を受けにくい安定同位体比および微量元素組成によるわかめ加工品の産地判別技術の開発. *日本水産学会誌*, **84**(1), 94–102.
- 6) 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.
- 7) 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.