

# 食品関係等調査研究報告

第49号

令和8年

# Research Report of Food Products

Vol.49

2026



独立行政法人 農林水産消費安全技術センター  
Food and Agricultural Materials Inspection Center  
(Incorporated Administrative Agency)  
Saitama, Japan

## 目 次

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, 松野 倫也, 中村 哲, 坂田 優子, 作野 えみ, 田淵 諒子 …………… 1

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, 渡邊 彩乃, 上村 道尚, 田中 真澄 …………… 8

## 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<sup>1</sup>, 松野 倫也<sup>1</sup>, 中村 哲<sup>1</sup>,  
坂田 優子<sup>1</sup>, 作野 えみ<sup>2</sup>, 田淵 諒子<sup>2</sup>

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的中率（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（<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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。

令和6年の乾燥きくらげの国内生産量は131トン<sup>14)</sup>\*であるのに対し、輸入量は2,400トン<sup>15)</sup>\*\*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<sup>16)</sup>。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

<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> 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  $105^\circ\text{C}$  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<br>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<br>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 * <sup>1</sup> | ICP-MS* <sup>2</sup> | ICP-OES* <sup>3</sup> |
|-------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| 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                |

\*<sup>1</sup> Varian製 820MS、\*<sup>2</sup> Agilent Technologies製 Agilent 7850、\*<sup>3</sup> 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<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、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。

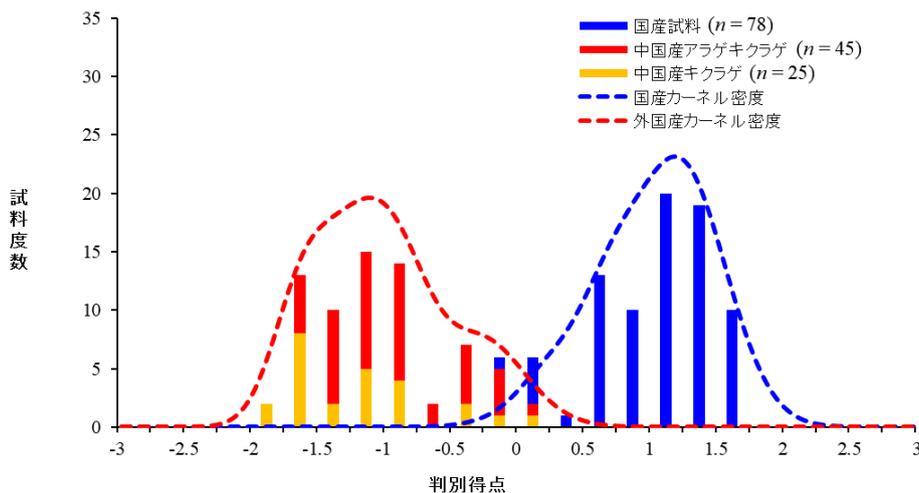


図1 構築した判別モデルの判別得点の度数分布及びカーネル密度

## 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.

## 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<sup>1</sup>, 渡邊 彩乃<sup>1</sup>, 上村 道尚<sup>1</sup>, 田中 真澄<sup>1</sup>

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<sup>2)</sup>）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<sup>3, 4)</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（<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr）等

<sup>1</sup> 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<sup>5)</sup>。

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<br>構築用試料数          | 原料原産地<br>(都道府県)   | 収穫量割合<br>3年平均(%) <sup>*1</sup> |                   |
|-------|--------------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|
| 国産    | 三陸 <sup>*2</sup>         | 宮城                | 42.5                           |                   |
|       |                          | 岩手                | 29.8                           |                   |
|       |                          | 青森                | 0.1                            |                   |
|       | 鳴門・<br>瀬戸内 <sup>*3</sup> | 22                | 徳島                             | 10.9              |
|       |                          |                   | 兵庫                             | 6.6               |
|       |                          |                   | 愛媛                             | 0.1 未満            |
|       | 九州 <sup>*4</sup>         | 13                | 長崎                             | 1.9               |
|       |                          |                   | 熊本                             | 0.5               |
|       | 東海                       | 6                 | 三重                             | 1.8 <sup>*5</sup> |
|       | 北海道                      | 19                | 北海道                            | 1.5 <sup>*6</sup> |
| その他   | 0                        | その他 <sup>*7</sup> | 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<br>構築用試料数 | 輸入量割合<br>3年平均(%) <sup>*</sup> |       |
|-------|-----------------|-------------------------------|-------|
| 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<sup>9)</sup>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。

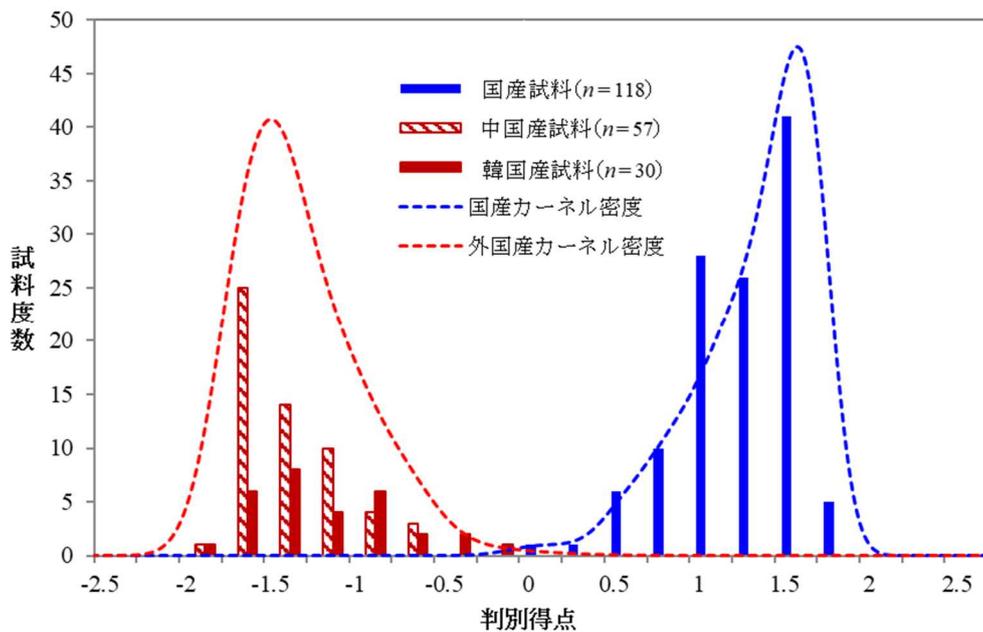


図 1 構築した判別モデルの判別得点の度数分布及びカーネル密度

#### 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.



**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  
第49号**

令和8年3月発行

発行： 独立行政法人 農林水産消費安全技術センター  
〒 330-9731 埼玉県さいたま市中央区新都心 2-1  
さいたま新都心合同庁舎検査棟  
電話： 050 - 3797 - 1851  
FAX： 048 - 600 - 2373

