

元素分析による乾燥ひじきの原料原産地判別法の開発

高嶋 康晴、松野 和久

TAKASHIMA Yasuharu, MATSUNO Kazuhisa

要 約

乾燥ひじき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。国産ヒジキが原料の乾燥ひじき（以下「国産試料」と記載。「外国産試料」、「中国産試料」及び「韓国産試料」も同様。）89点及び外国産試料80点（中国産試料39点、韓国産試料41点）を収集し、これらの粉碎試料について14元素の濃度を測定し、国産試料と外国産試料の判別モデル（モデル1）を構築した。各産地の試料を正しく判定した割合（以下「的中率」という。）は、国産試料は98.9%、外国産試料は77.5%であった。外国産試料のうち中国産試料の的中率が100%である一方で、韓国産試料の的中率が56.1%であったことから、国産試料と韓国産試料の判別モデル（モデル2）を構築した。その結果、的中率は国産試料が100%、韓国産試料が78.0%となった。モデル1及びモデル2を組み合わせることよりの的中率は、国産試料が100%、外国産試料が88.8%となり、判別精度が向上する結果が得られた。

1. はじめに

食品に関する表示は、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、一般用生鮮食品にあつては「名称」及び「原産地」を、一般用加工食品にあつては、「名称」、「原材料名」等を表示することが義務付けられている。輸入品以外の一般用加工食品にはさらに、対象原料について原産地名の表示が義務付けられている。ヒジキ（*Sargassum fusiforme*）は、褐藻類ホンダワラ科（Sargassaceae）の海藻の一種であり、波の荒い海岸近くの岩場の潮間帯付近に繁茂し、春から初夏に孢子囊を付けて成熟する。日本では北海道から本州、四国、九州及び南西諸島（奄美大島、沖縄島）に、日本国外では朝鮮半島及び中国南部に分布する¹⁾。

乾燥ひじきの輸入量は、令和元年では約4,200トンで、その輸入先は中国（総輸入量のうち55%）、韓国（同45%）の順である²⁾。国内における乾燥ひじきの流通量の9割以上は外国産原料を用いて製造されたものであり¹⁾、原料価格は国産に比べて中国産は1/4以下、韓国産は半額以下である（日本ひじき協議会聞取調査より）。このように乾燥ひじきは内外価格差が大きく、かつ外観で原産地を判別することが難しいことから、原産地の偽装が懸念され、乾燥ひじきの原料原産地表示の真正性を客観的に検証する科学的技術の開発が求められている。食品における原産地及び原料原産地に関する科学的検証法は、原産地間の元素濃度の差異を利用した方法が報告されている^{3)~8)}。これらの方法は、土壌、水質、飼料・餌料等の生育、生息又は飼育環境の違いが農水産物の元素濃度に影響を与えることを利用した判別法である。本研究では、乾燥ひじきの元素濃度を測定し、ヒジキの原料原産地判別について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

試料として収集した乾燥ひじきの内訳を表1に示した。国産ヒジキが原料の国産試料は、都道府県別の生産量を参考にして試料数を配分し、89点を収集した。外国産ヒジキが原料の外国産試料は、平成26年度の輸入量を参考に、中国産試料39点及び韓国産試料41点を収集した。収集は、日本ひじき協議会等の生産者団体の協力を得て行った。

表1 収集試料の内訳

	原料原産地	試料数	生産割合* (%)
国産	大分県	20	17.2
	長崎県	19	16.1
	三重県	14	14.0
	愛媛県	13	14.0
	千葉県	11	10.8
	和歌山県	4	4.3
	鹿児島県	4	4.3
	広島県	3	3.2
	熊本県	1	1.0
	計	89	85.0
外国産	中国産	39	49
	韓国産	41	51
	計	80	100

* 日本ひじき協会調べ（平成26年度）

2.2 試薬

実験に使用した水は、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 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）、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には単元素標準溶液（Li、Mg、P、Ca、Mn、Fe、Co、Zn、As、Cd、Sr、Y、Ba 及び Ce、ICP 分析用）を適宜希釈して調製した。また、In 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 分析

2.4.1 試料調製

試料から約 5 g を任意に抽出し、恒温乾燥器で 105 °C、16 時間以上乾燥させた後、二重にしたポリエチレン製袋へ入れ、樹脂製ハンマーで全体が概ね 2 mm 以下となるように粉碎したものを以後の試料（以下「粉碎試料」という。）とした。

2.4.2 酸分解

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 %硝酸を 10 mL 加え、樹脂製時計皿でふたをし、ホットプレート上で 120 °C に加熱した。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 %過塩素酸を 2.5 mL 加え、徐々に温度を上げ 180~230 °C まで加温し、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、約 230 °C で加熱して分解液を蒸発・乾固した。ビーカーに 1 %硝酸を 10 mL 程度加え、ビーカー内の残留物をホットプレート上で加熱・溶解し、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。内標準として In を 10 µg/L となるように加え、1 %硝酸で 50 mL に定容後、元素濃度測定用試料溶液とした。各試料について 2 点併行で実施した。

2.4.3 元素濃度の測定

試料溶液中の元素濃度については、ICP-OES を用いて検量線法により Mg、P、Ca、Mn、Fe、Zn、Sr 及び Ba を、ICP-MS を用いて、内標準法（内標準：¹¹⁵In）により Li、Co、As、Cd、Y 及び Ce 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粉碎試料中の元素濃度を算出した。

表 2 ICP-OES 及び ICP-MS の測定条件

プラズマ条件	ICP-OES	ICP-MS
RFパワー	1.20 kW	1.3 kW
プラズマガスフロー	15 L/min	15.5L/min
補助ガスフロー	1.5 L/min	1.5 L/min
ネブライザーガスフロー	—	0.95L/min
ネブライザーガス圧力	200 kPa	—
ポンプ速度	15 rpm	0.08 rps

2.5 判別モデルの構築

判別モデルの構築は、中村ら⁹⁾の方法に準じた。測定した粉碎試料中の元素濃度を説明変数として、線形判別分析 (LDA) 及び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。モデルの構築には、R 3.4.1 (<http://www.r-project.org/>) の MASS パッケージ及び e1071 を使用した。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 (N=89)、中国産試料 (N=39) 及び韓国産試料 (N=41) の粉碎試料中元素濃度の各種統計量を表 3 に示す。検出限界以下の場合には、検出下限値として取り扱った。

表 3.1 粉碎試料中元素濃度（国産試料）の各種統計量

	国産試料 (N=89) (mg/kg)							
	ICP-OES							
	Mg	P	Ca	Mn	Fe	Zn	Sr	Ba
平均	68.8 ×10 ²	8.8 ×10 ²	14.1 ×10 ³	23.8	10.1 ×10	13.2	13.2 ×10 ²	13.0
標準偏差	7.7 ×10 ²	2.0 ×10 ²	1.9 ×10 ³	28.9	7.9 ×10	7.2	3.0 ×10 ²	4.6
最小値	55.6 ×10 ²	5.3 ×10 ²	10.1 ×10 ³	5*	2.7 ×10	10.0*	6.4 ×10 ²	5.6
第1四分位数	63.8 ×10 ²	7.4 ×10 ²	13.2 ×10 ³	8.7	5.1 ×10	10.0*	10.6 ×10 ²	10.2
中央値	67.6 ×10 ²	8.4 ×10 ²	14.0 ×10 ³	13.1	7.4 ×10	11.1	13.9 ×10 ²	12.9
第3四分位数	71.5 ×10 ²	10.2 ×10 ²	15.0 ×10 ³	28.0	11.8 ×10	13.0	15.1 ×10 ²	14.9
最大値	91.8 ×10 ²	15.4 ×10 ²	18.8 ×10 ³	175.8	53.6 ×10	59.9	19.9 ×10 ²	31.1

	国産試料 (N=89) (mg/kg)					
	ICP-MS					
	Li	Co	As	Y	Cd	Ce
平均	4.3 ×10 ⁻¹	2.5 ×10 ⁻¹	11.2 ×10	1.6 ×10 ⁻¹	11.2 ×10 ⁻¹	3.2 ×10 ⁻¹
標準偏差	1.4 ×10 ⁻¹	1.2 ×10 ⁻¹	3.7 ×10	1.2 ×10 ⁻¹	5.2 ×10 ⁻¹	6.5 ×10 ⁻¹
最小値	2.4 ×10 ⁻¹	1.0 ×10 ⁻¹	5.6 ×10	0.2 ×10 ⁻¹	3.0 ×10 ⁻¹	0.3 ×10 ⁻¹
第1四分位数	3.1 ×10 ⁻¹	1.7 ×10 ⁻¹	8.2 ×10	0.9 ×10 ⁻¹	7.4 ×10 ⁻¹	0.7 ×10 ⁻¹
中央値	4.0 ×10 ⁻¹	2.3 ×10 ⁻¹	10.8 ×10	1.3 ×10 ⁻¹	10.6 ×10 ⁻¹	1.4 ×10 ⁻¹
第3四分位数	5.3 ×10 ⁻¹	2.7 ×10 ⁻¹	13.7 ×10	2.2 ×10 ⁻¹	14.4 ×10 ⁻¹	2.4 ×10 ⁻¹
最大値	8.2 ×10 ⁻¹	7.8 ×10 ⁻¹	21.0 ×10	5.6 ×10 ⁻¹	31.2 ×10 ⁻¹	44.2 ×10 ⁻¹

表 3.2 粉碎試料中元素濃度（中国産試料）の各種統計量

	中国産試料 (N=39) (mg/kg)							
	ICP-OES							
	Mg	P	Ca	Mn	Fe	Zn	Sr	Ba
平均	66.9 ×10 ²	15.1 ×10 ²	16.3 ×10 ³	38.6	57.3 ×10	26.9	13.7 ×10 ²	65.5
標準偏差	5.7 ×10 ²	1.5 ×10 ²	2.1 ×10 ³	21.0	30.7 ×10	10.0	1.9 ×10 ²	25.6
最小値	56.4 ×10 ²	9.8 ×10 ²	14.0 ×10 ³	18.2	10.4 ×10	11.7	9.4 ×10 ²	30.2
第1四分位数	63.3 ×10 ²	14.4 ×10 ²	15.2 ×10 ³	24.6	46.0 ×10	21.2	13.3 ×10 ²	56.8
中央値	66.1 ×10 ²	15.2 ×10 ²	15.6 ×10 ³	28.3	55.0 ×10	25.3	14.4 ×10 ²	64.1
第3四分位数	67.6 ×10 ²	16.0 ×10 ²	17.0 ×10 ³	47.7	61.4 ×10	30.6	14.9 ×10 ²	67.7
最大値	84.9 ×10 ²	18.4 ×10 ²	24.4 ×10 ³	103.0	211.3 ×10	60.1	17.0 ×10 ²	193.7

	中国産試料 (N=39) (mg/kg)					
	ICP-MS					
	Li	Co	As	Y	Cd	Ce
平均	10.3 ×10 ⁻¹	3.3 ×10 ⁻¹	8.8 ×10	6.2 ×10 ⁻¹	25.1 ×10 ⁻¹	26.3 ×10 ⁻¹
標準偏差	2.3 ×10 ⁻¹	1.9 ×10 ⁻¹	1.4 ×10	2.3 ×10 ⁻¹	18.9 ×10 ⁻¹	35.1 ×10 ⁻¹
最小値	7.5 ×10 ⁻¹	1.5 ×10 ⁻¹	5.4 ×10	1.5 ×10 ⁻¹	12.9 ×10 ⁻¹	2.7 ×10 ⁻¹
第1四分位数	8.9 ×10 ⁻¹	2.7 ×10 ⁻¹	8.2 ×10	3.9 ×10 ⁻¹	18.3 ×10 ⁻¹	9.1 ×10 ⁻¹
中央値	9.8 ×10 ⁻¹	3.0 ×10 ⁻¹	9.1 ×10	7.1 ×10 ⁻¹	20.6 ×10 ⁻¹	11.4 ×10 ⁻¹
第3四分位数	10.9 ×10 ⁻¹	3.4 ×10 ⁻¹	9.8 ×10	8.3 ×10 ⁻¹	23.8 ×10 ⁻¹	38.2 ×10 ⁻¹
最大値	20.6 ×10 ⁻¹	13.4 ×10 ⁻¹	11.3 ×10	10.1 ×10 ⁻¹	111.9 ×10 ⁻¹	196.0 ×10 ⁻¹

表 3.3 粉碎試料中元素濃度（韓国産試料）の各種統計量

	韓国産試料 (N=41) (mg/kg)							
	ICP-OES							
	Mg	P	Ca	Mn	Fe	Zn	Sr	Ba
平均	69.6 ×10 ²	11.2 ×10 ²	16.2 ×10 ³	29.2	128.1 ×10	21.6	13.5 ×10 ²	29.4
標準偏差	10.4 ×10 ²	2.6 ×10 ²	2.6 ×10 ³	16.8	238.5 ×10	22.4	2.8 ×10 ²	18.7
最小値	56.5 ×10 ²	5.3 ×10 ²	13.4 ×10 ³	10.0	7.0 ×10	10.0*	6.5 ×10 ²	7.2
第1四分位数	62.8 ×10 ²	9.5 ×10 ²	14.6 ×10 ³	18.3	29.5 ×10	11.1	10.6 ×10 ²	21.9
中央値	65.9 ×10 ²	11.0 ×10 ²	15.4 ×10 ³	23.0	53.4 ×10	13.4	14.3 ×10 ²	24.7
第3四分位数	72.8 ×10 ²	12.9 ×10 ²	16.3 ×10 ³	29.7	69.6 ×10	20.6	15.3 ×10 ²	26.3
最大値	94.6 ×10 ²	16.7 ×10 ²	23.1 ×10 ³	85.7	1349.1 ×10	128.5	18.2 ×10 ²	98.3

	韓国産試料 (N=41) (mg/kg)						
	ICP-MS						
	Li	Co	As	Y	Cd	Ce	
平均	12.5 ×10 ⁻¹	6.5 ×10 ⁻¹	12.7 ×10	4.8 ×10 ⁻¹	23.4 ×10 ⁻¹	108.3 ×10 ⁻¹	
標準偏差	7.9 ×10 ⁻¹	5.4 ×10 ⁻¹	2.6 ×10	3.1 ×10 ⁻¹	20.1 ×10 ⁻¹	306.4 ×10 ⁻¹	
最小値	2.4 ×10 ⁻¹	1.7 ×10 ⁻¹	7.2 ×10	0.4 ×10 ⁻¹	8.3 ×10 ⁻¹	0.9 ×10 ⁻¹	
第1四分位数	7.0 ×10 ⁻¹	3.0 ×10 ⁻¹	10.8 ×10	2.9 ×10 ⁻¹	13.5 ×10 ⁻¹	7.6 ×10 ⁻¹	
中央値	11.2 ×10 ⁻¹	4.2 ×10 ⁻¹	12.9 ×10	4.5 ×10 ⁻¹	16.0 ×10 ⁻¹	9.7 ×10 ⁻¹	
第3四分位数	14.8 ×10 ⁻¹	6.6 ×10 ⁻¹	14.8 ×10	6.1 ×10 ⁻¹	22.9 ×10 ⁻¹	17.6 ×10 ⁻¹	
最大値	35.0 ×10 ⁻¹	22.8 ×10 ⁻¹	17.7 ×10	18.4 ×10 ⁻¹	99.9 ×10 ⁻¹	1781.7 ×10 ⁻¹	

3.2 元素濃度による判別の検討

国産試料 (N = 89) と外国産試料 (N = 80; 中国産試料 39 点、韓国産試料 41 点) の粉碎試料中の元素濃度を用いて、国産試料と外国産試料を判別するモデルを構築した。LDA により 4 元素 (Li、P、Fe 及び Ba) を説明変数とする判別モデル (モデル 1) が得られた。このモデルを元に、LOOCV により得られた判別得点のヒストグラムを図 1 に示す。判別得点 1 が正の場合を国産試料と判別するとき、モデル構築用試料のうち国産試料の的中率は 98.9 % (88/89)、外国産試料の的中率は 77.5 % (62/80) であった。外国産の内訳を見ると、中国産試料では 100 % (39/39) 正しく外国産と判別された一方で、韓国産試料が正しく外国産と判別された割合は 56.1 % (23/41) であった。

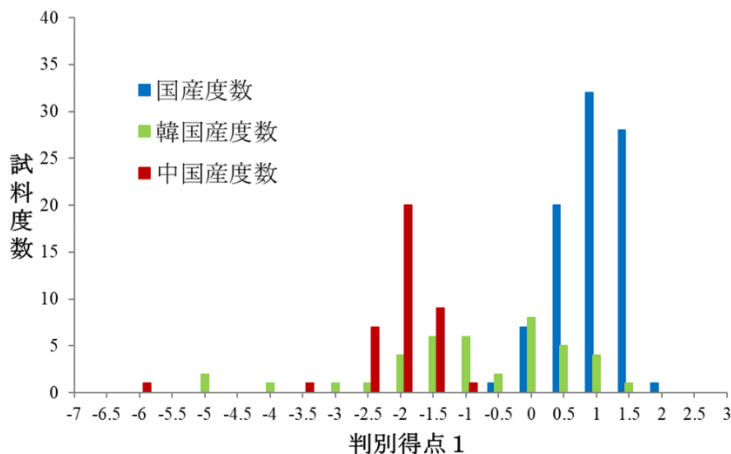


図 1 元素濃度の判別モデル (モデル 1) による国産試料、中国産試料及び韓国産試料の度数分布

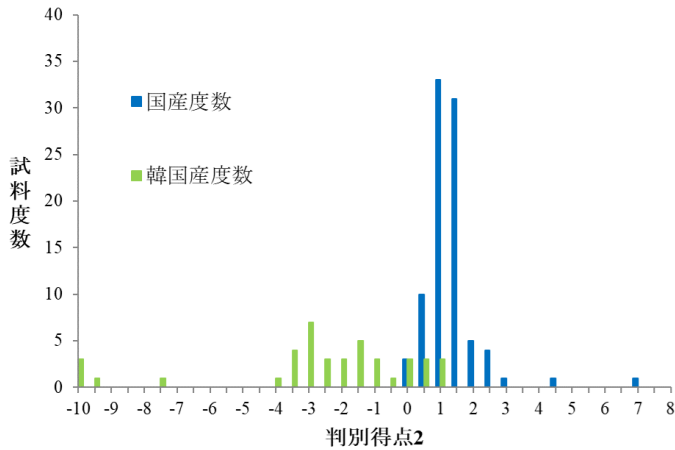


図2 元素濃度の判別モデル（モデル2）による
国産試料及び韓国産試料の度数分布

このため、国産試料と韓国産試料を判別するモデルを構築した。SVMにより4元素（Li、Mn、Co及びY）を説明変数とする判別モデル（モデル2）が得られた。このモデルを元に、LOOCVにより得られた判別得点のヒストグラムを図2に示す。判別得点2が正の場合を国産試料と判別するとき、モデル構築用試料のうち国産試料100%（89/89）、韓国産試料78.0%（32/41）を正しく判別し韓国産試料の的中率が向上した。モデル1及びモデル2を組み合わせることにより、的中率は国産試料100%（89/89）及び外国産試料88.8%（71/80）となり、判別精度の向上がみられた。各試料の判別得点による分布を図3に示した。

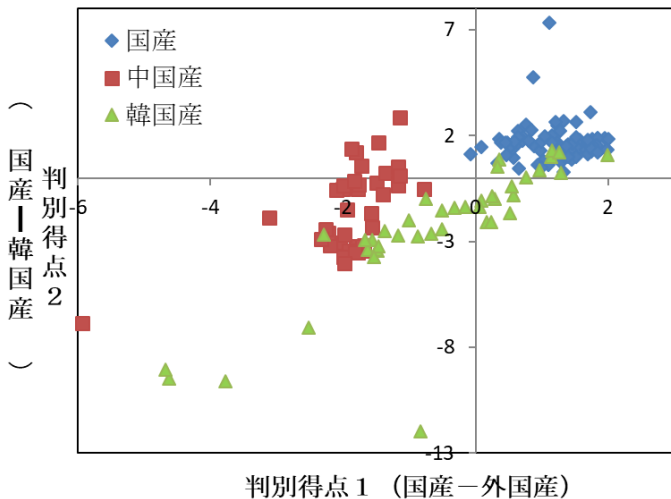


図3 判別得点1及び判別得点2による散布図

4. まとめ

本研究では、元素濃度による乾燥ひじきの原料原産地判別法を検討した。粉碎試料について14元素の元素濃度を説明変数とした国産試料と外国産試料を判別するモデルを検討したところ、LDAにより構築した4元素（Li、P、Fe及びBa）の濃度を説明変数とした判別モデル（モデル1）では、このモデルにおける判別モデル構築用試料の的中率は、国産試料98.9%、外国産試料77.5%であった。外国産試料のうち韓国産試料の的中率が低いため、新たに国産試料-韓国産試料の判

別モデルを検討したところ、SVMにより構築した4元素（Li、Mn、Co及びY）の濃度を説明変数とした判別モデル（モデル2）では、この判別モデル構築用試料の的中率のうち韓国産試料の的中率は、モデル1での56.1%から78.0%となり、判別精度が向上した。また、二つの判別モデルを組み合わせることで、的中率は国産試料100%、外国産試料88.8%となり、判別精度が向上する結果が得られた。なお、今後、生産地や輸入先の変化など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、判別モデルの検証を行うことが望まれる。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、試料の提供、ご助言いただいた日本ひじき協議会の皆様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) ひじき Q&A, 日本ひじき協議会, 2020-8-25, <<http://www.hijiki.org/html/content14.htm>>
- 2) 令和元年貿易統計, 財務省 (2019)
- 3) 有山薫, 堀田博, 安井明美: ネギの産地判別のための無機元素測定法の確立と予備的検討, 分析化学, **52**(11), 969-978 (2003)
- 4) 渡邊裕之, 法邑雄司, 堀田博: カボチャの無機元素組成による原産地判別の検討, 関税中央分析所報, **47**, 15-23 (2007)
- 5) 船木紀夫, 服部賢志, 木村康晴, 佐藤耕一, 塚田政範, 津村明宏, 佐野雅敏, 豊田正俊, 小塚健志, 門倉雅史, 法邑雄司, 無機元素分析によるゴボウの原産国判別, 日本食品科学工学会誌, **57**, 70-77 (2010)
- 6) 諸橋保, 青山恵介, 浪越充司, 木村康晴, 服部賢志: 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 (2011)
- 7) Nakamura, S.; Suzuki, T.; Horita, H.; Nakano, A.: Detection of falsely labeled taro in Japan by elemental analysis: improvement of discrimination ability using a sampling plan, *Food Sci. Technol. Res.*, **18**(5), 723-733(2012)
- 8) Iguchi, J.; Takashima, Y.; Namikoshi, A.; Yamashita, Y.; Yamashita, M.: Origin identification method by multiple trace elemental analysis of short-neck clams produced in Japan, China, and the Republic of Korea, *Fish. Sci.*, **79**, 977-982(2013)
- 9) 中村哲, 法邑雄司, 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食品関係等調査研究報告, **37**, 1-10 (2013)