

# 元素分析によるブロッコリーの原産地判別法の開発

川井 清明, 後藤 祐之介  
KAWAI Kiyooki, GOTOU Yunosuke

## 要約

生鮮ブロッコリーについて、元素分析による原産地判別法の検討を行った。国産の生鮮ブロッコリー60点及び外国産の生鮮ブロッコリー31点（米国産23点、メキシコ産8点）を収集し、これらの粉碎試料について15元素の濃度を測定し、国産と外国産の判別モデルを構築した。その結果、判別モデル構築に用いた試料での検証における正しく産地を判定した割合（以下「的中率」という。）は、国産及び外国産ともに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

生鮮ブロッコリーをはじめとする一般用生鮮食品の表示にあつては、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）において、名称及び原産地の表示が義務付けられ、原産地については原則、国産品にあつては都道府県名を、輸入品にあつては原産国名を表示しなければならない。

令和元年の生鮮ブロッコリーの国内出荷量は153,700トン<sup>1)</sup>であるのに対し、生鮮ブロッコリーの輸入量は9,813トン<sup>2)</sup>であり、外国産ブロッコリーの主な輸入相手国は、米国（75.1%）、次いでメキシコ（14.6%）、中国（8.0%）、豪州（2.3%）である。輸入品は、国産に対して比較的安価であり、かつ外観で原産地を判別することが難しいことなどから産地偽装が懸念され、原産地表示の真正性を確認するための科学的検証法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、元素分析や安定同位体比分析を利用した方法が報告されている<sup>3)~12)</sup>。これらの方法は、土壌や水質等の生育環境の違いが生育した農産物等の元素濃度や安定同位体比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、生鮮ブロッコリーについて元素分析による原産地判別の可能性について検討したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

生鮮のブロッコリー (*Brassica oleracea* L. var. *italica*) を対象とした。ただし、茎ブロッコリー及び調整（カット等）したもの等は対象外とした。

収集した試料の内訳を表1に示す。国産試料については、都道府県別のブロッコリー生産量<sup>1)</sup>（平成27~29年の3年間の平均）の割合を参考にして60点を収集<sup>(注)</sup>した。外国産試料については、国ごとのブロッコリーの輸入量<sup>2)</sup>（平成27~30年の4年間の平均）の割合を参考にして

31 点（米国産 23 点及びメキシコ産 8 点）を収集した。これら全てを判別モデル構築用試料とした。

表 1 収集試料の内訳

	原産地	試料数	生産割合(%)	原産地	試料数	生産割合(%)
国産	北海道	10	16.7	和歌山	1	0.8
	青森	1	0.8	鳥取	2	3.8
	福島	2	2.8	島根	1	0.5
	栃木	1	1.1	岡山	1	0.7
	群馬	2	4.2	山口	1	0.5
	埼玉	5	9.6	徳島	3	6.0
	千葉	1	1.3	香川	4	8.0
	東京	1	1.4	愛媛	1	0.6
	神奈川	1	1.0	高知	1	0.6
	新潟	1	1.0	福岡	2	3.2
	石川	1	0.9	長崎	2	4.8
	長野	3	6.4	熊本	2	2.5
	静岡	1	1.1	宮崎	1	0.8
	愛知	5	10.2	鹿児島	2	2.1
	兵庫	1	0.7			
				計	60	94.2
	原産地	試料数	輸入割合(%)			
外国産	米国	23	86.3			
	メキシコ	8	6.6			
	計	31	92.8			

## 2.2 試薬

実験には、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 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 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、Na、Mg、P、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Sr、Cd、Cs、Ba 及び Tl、ICP 分析用、SCP SCIENCE 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

試料の粉碎には、セラミック刃のミキサー（B-400、日本ビュッヒ）を用いた。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

ブロッコリー1 株全体を超純水ですすぎ、セラミック製包丁を用いて中央の太い茎（以下「主軸」という。）と花らいに向かう枝を切り離した。更にセラミック製はさみを用いて、切り離れた枝から花らいを除去し、花らいと残った茎（以下「花茎」という。）に分離した。

(注) 国産試料の収集は、農林水産消費安全技術センターの勝藤繁、佐藤浩幸、徳原美緒、石田森生（現消費者庁）、龍口久子、小川恵吾、今村正彦、栗本温子、中村圭介、堤光典、荒尾祐子が担当した。

花茎及び主軸は、超純水で表面を洗浄した。花らいは、ある程度のかたまりに分けて超純水でため洗いをした。洗浄後、各部位ごとに、ミキサーを用いて粉碎し、以後の試料（以下「粉碎試料」という。）とした。ただし、粉碎量が不足し刃が空回りする場合は、セラミック製包丁でみじん切りした後、二重にした樹脂製袋へ入れ、樹脂製ハンマーを用いて試料全体に概ね 2 mm 以上の粒がほとんど残らない程度まで粉碎した。

## 2.5 酸分解

粉碎試料約 5.0 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 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 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。樹脂製全量フラスコには、内標準として In を 5 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。

## 2.6 元素濃度の測定

試料溶液中の元素濃度は、ICP-MS を用いて内標準法（内標準：In）により Li、Cu、Cd、Cs 及び Tl 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粉碎試料中の元素濃度を算出した。

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 水分測定

水分測定は石井ら<sup>4)</sup>の方法に従った。粉碎試料約 5.0 g をアルミ箔容器に採取して、恒温乾燥器を用いて 70 °C で 24 時間乾燥し、重量の差から粉碎試料中の水分含有率を求めた。

## 2.8 判別モデルの構築

判別モデルの構築は、中村ら<sup>39)</sup>の方法に準じた。測定したモデル構築用試料の粉碎試料中の元素濃度及び水分含有量から算出した乾燥試料中元素濃度、Ca 又は P に対する乾燥試料中元素濃度の比及びそれらの常用対数を説明変数として、線形判別分析（LDA）、二次判別分析（QDA）及びサポートベクターマシン（SVM）を組み合わせて解析することにより判別モデルを検討、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 粉碎に供する部位の検討

ブロッコリーは、花らい、花茎及び主軸で形態が大きく異なるため、粉碎試料に供する部位を選定した。試料ごとに、これら3部位に分けて粉碎試料を調製し、比較検討した。

元素濃度の検討には、国産3点、米国産2点及びメキシコ産1点の計6点を用いた。測定した元素濃度及び水分の結果を表3に示す。同じ試料でも部位によって濃度差のある元素も見られたが元素濃度の測定上不都合はなかった。

試料調製での操作において、花らいは、多数のつぼみが密集しており、表面に超純水をかけるだけでは十分な洗浄が困難であったため、他の部位と異なり、容器に超純水をためてその中に浸漬して洗う必要があった。また、花らいはつぼみの成長度合いが商品により異なり、配送・保管中に腐敗が起りやすく、扱いづらい点があった。主軸は、個体ごとにカットされている位置が異なること、また、主軸をカットして販売されている商品もあり、カット位置による濃度変動が発生しやすい点があった。

以上のとおり、全ての部位で元素濃度の測定上不都合はなかったが、花らい及び主軸は試料調製において不都合があったため、最も扱いやすい花茎を粉碎試料に供する部位とすることとした。

表3 ブロッコリーの部位別の乾燥試料中元素濃度 (mg/kg) 及び水分 (%)

試料	部位	Li	Na	Mg	P	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Cd	Cs	Ba	Tl	水分	
国産1	花らい	0.00896	487	2579	8336	33108	4140	23.6	82.2	5.79	54.3	2.46	0.095	0.00234	0.344	0.0346	89.7	
	花茎	0.00361	746	1800	5756	46389	3738	10.7	39.1	4.39	24.2	5.59	0.086	0.00143	0.587	0.0278	92.5	
	主軸	0.00397	813	1528	4526	62639	3784	7.8	19.1	4.37	17.1	6.45	0.111	0.00142	0.750	0.0256	93.4	
国産2	花らい	0.0127	340	2328	7168	30882	5051	32.7	63.1	5.76	79.2	5.19	0.061	0.0541	1.46	0.0498	87.2	
	花茎	0.0095	433	1617	4995	32145	4056	11.9	28.7	3.85	44.7	10.95	0.065	0.0406	2.51	0.0397	90.4	
	主軸	0.0109	604	1402	4829	42959	3668	10.3	12.7	3.52	25.6	11.37	0.070	0.0422	3.10	0.0331	92.0	
国産3	花らい	0.00468	288	2260	8820	32314	4167	20.66	84.4	9.58	73.0	7.8	0.0549	0.078	1.29	0.091	88.8	
	花茎	0.00242	482	1898	6465	40412	5741	10.18	38.5	4.08	32.7	23.8	0.0515	0.075	2.81	0.087	91.7	
	主軸	0.00268	605	1812	5459	65696	4901	7.34	18.4	3.82	20.3	22.3	0.0598	0.081	3.22	0.087	93.6	
米国産1	花らい	0.0627	1426	2513	8210	35216	5549	26.8	63.7	4.24	47.2	11.7	0.093	0.00353	3.90	0.0126	88.3	
	花茎	0.0162	1943	1917	5090	36980	5383	10.3	25.6	2.73	21.8	21.7	0.072	0.00254	6.18	0.0099	91.4	
	主軸	0.0116	2111	1711	4253	48514	4180	6.9	10.2	2.82	14.4	18.1	0.095	0.00226	5.50	0.0104	92.6	
外国産	米国産2	花らい	0.345	2209	1745	7025	29395	4152	27.5	75.6	4.41	60.3	12.0	0.151	0.0610	1.73	0.0552	88.1
	花茎	0.356	3411	1190	4578	22829	3218	11.5	27.7	3.34	21.5	24.2	0.131	0.0400	2.78	0.0203	90.2	
	主軸	0.454	7062	1557	3941	28857	4418	10.5	14.9	3.30	15.4	36.4	0.201	0.0309	5.00	0.0107	90.9	
メキシコ産1	花らい	0.175	2500	2391	9300	34891	3913	39.8	76.2	5.01	67.6	29.4	0.128	0.00617	5.38	0.0492	89.0	
	花茎	0.251	4689	1380	5602	38961	4258	18.7	31.8	3.78	30.2	69.0	0.120	0.00461	10.25	0.0286	90.5	
	主軸	0.269	6936	1371	4817	49012	4458	16.0	14.4	3.50	18.7	67.8	0.135	0.00517	11.62	0.0423	91.3	

### 3.2 元素濃度の測定結果

モデル試料（国産 60 点及び外国産 31 点（米国産 23 点、メキシコ産 8 点））の各元素の乾燥試料中濃度及び水分の各種統計量を表 4 に示す。

表 4 ブロッコリーの乾燥試料中元素濃度 (mg/kg) 及び 水分 (%)

	国産 (n = 60)							
	Li	Na	Mg	P	K	Ca	Mn	Fe
平均	0.0142	344	1530	5444	35248	3136	12.31	32.0
標準偏差	0.0353	246	487	1044	4373	607	5.30	8.2
最小値	<0.003	87	686	3353	26587	2095	5.91	18.7
第1四分位数	<0.003	196	1147	4722	31978	2657	8.45	25.7
中央値	0.0044	270	1594	5522	35170	3099	11.14	32.6
第3四分位数	0.0106	439	1870	6067	38641	3404	14.63	35.7
最大値	0.2191	1586	2715	7553	45362	4630	30.36	53.7

	国産 (n = 60)							
	Cu	Zn	Sr	Cd	Cs	Ba	Tl	水分
平均	3.37	26.6	11.07	0.0634	0.0281	4.06	0.148	90.3
標準偏差	0.80	9.1	6.26	0.0530	0.0361	2.92	0.262	1.7
最小値	1.87	12.0	2.88	<0.01	<0.002	<0.5	0.001	84.9
第1四分位数	2.94	19.6	7.22	0.0291	0.0039	1.67	0.038	89.1
中央値	3.29	24.6	10.17	0.0455	0.0151	3.22	0.091	90.7
第3四分位数	3.84	31.5	13.59	0.0737	0.0371	5.83	0.169	91.9
最大値	5.50	53.8	42.21	0.2205	0.1657	12.66	1.935	92.7

	外国産 (n = 31)							
	Li	Na	Mg	P	K	Ca	Mn	Fe
平均	0.267	3562	1821	4817	33452	3908	12.11	30.4
標準偏差	0.210	1634	323	732	5892	856	2.20	4.9
最小値	0.010	1494	1211	3485	22922	2505	9.13	22.5
第1四分位数	0.075	2113	1583	4320	28893	3348	10.42	27.1
中央値	0.192	3398	1838	4656	33827	3837	11.77	29.1
第3四分位数	0.445	4566	2029	5296	37345	4394	13.36	33.8
最大値	0.652	6501	2674	6141	44586	6022	19.11	44.9

	外国産 (n = 31)							
	Cu	Zn	Sr	Cd	Cs	Ba	Tl	水分
平均	3.34	26.4	33.9	0.227	0.0197	2.36	0.0217	91.8
標準偏差	0.71	5.1	15.2	0.212	0.0233	1.88	0.0192	1.1
最小値	1.88	16.4	16.1	0.048	<0.002	<0.5	0.0039	89.2
第1四分位数	2.78	21.9	22.6	0.112	0.0031	1.47	0.0076	91.2
中央値	3.33	25.0	25.9	0.155	0.0117	1.99	0.0129	92.1
第3四分位数	3.94	30.4	48.9	0.210	0.0282	2.37	0.0327	92.8
最大値	4.60	34.8	71.6	0.982	0.0838	10.66	0.0680	93.2

### 3.3 元素濃度による判別の検討

モデル試料の乾燥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。

検討の結果、SVMにより Ca に対する 11 元素（Li、Na、Mg、P、K、Mn、Cu、Sr、Cd、Cs 及び Ba）の濃度比の常用対数を説明変数とする国産と外国産の判別式を構築した。その後 LOOCV により得られた判別得点からカーネル密度推定を行い、国産－外国産の判別モデルを構築した。

その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。

この判別モデルにおいて判別得点が正の場合に国産と判別するとき、モデル構築用試料の的中率は、国産試料 100% (60/60)、外国産試料 100% (31/31) であり、国産及び外国産とも全てを正しく判別した。

事前確率が 1% で誤判別が最小となる判別基準 (判別得点 -0.27) の場合は、特異度が 99.997%、感度が 99.5% となり、国産ブロッコリーと外国産ブロッコリーの判別モデルとして良好な精度の結果が得られた。

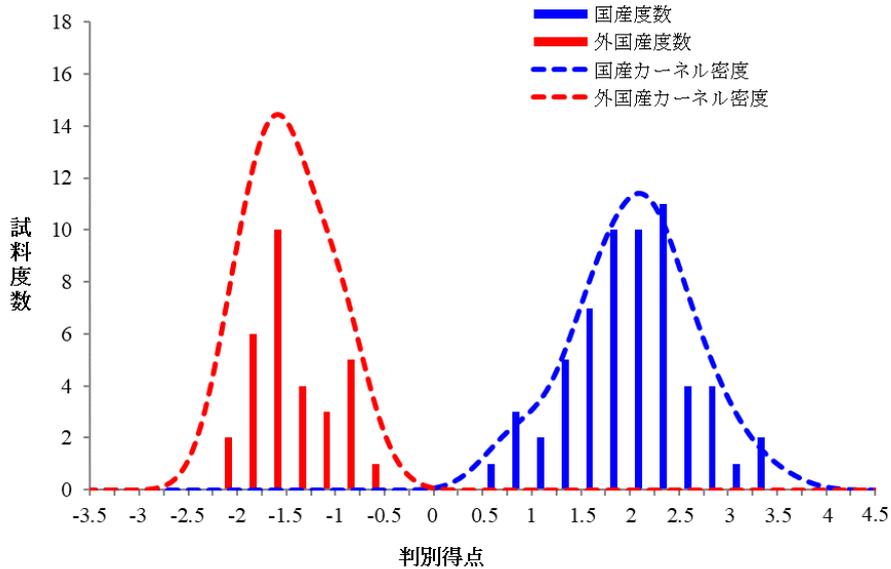


図1 判別モデルの判別得点とカーネル密度

#### 4. まとめ

本研究では、元素濃度による生鮮ブロッコリーの原産地判別法を検討した。粉碎試料について 15 元素の乾燥試料中濃度を説明変数として国産と外国産を判別するモデルを検討したところ、SVMにより構築した Ca に対する 11 元素 (Li、Na、Mg、P、K、Mn、Cu、Sr、Cd、Cs 及び Ba) の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。このモデルにおける判別モデル構築用試料の的中率は、国産試料及び外国産試料とも 100% となり、実用可能な判別精度が得られた。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しい。

#### 謝辞

本研究を実施するにあたり、国産ブロッコリーの収集にご協力いただいた農業協同組合の皆様へ深く感謝いたします。

## 文献

- 1) 野菜生産出荷統計, 農林水産省 (2015~2017, 2019)
- 2) 財務省貿易統計, 財務省 (2015~2019)
- 3) 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)
- 4) 石井修人, 箱田晃子, 石原敏史, 山川義正: 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 (2017)
- 5) 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, 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 (2017)
- 6) 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, 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 (2017)
- 7) 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: 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 (2019)
- 8) 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, 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 (2019)
- 9) 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, 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 (2019)
- 10) 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, 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 (2020)
- 11) 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, 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 (2020)
- 12) 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 (2020)