

食品の判別技術



はじめに

「農林物資の規格化及び品質表示の適正化に関する法律」（JAS 法）に基づき「生鮮食品品質表示基準」や「加工食品品質表示基準」が制定され、生鮮食品は「名称」と「原産地」、一部の加工食品についても「原料原産地」の表示が義務付けられました。さらに、平成 21 年 5 月の JAS 法改正では、食品の産地偽装に対する直罰規定が創設されました。

このような中、消費者のニーズである農水産物の原産国を判別する技術、「優れた品種」や「高度な生産技術」を強みに市場への展開を狙う地域ブランドの知的財産を守る技術、また、自社製品の原料チェックのための技術として、食品の産地や品種を判別する科学的な技術の研究が進められています。独立行政法人農林水産消費安全技術センター（FAMIC）では、品質表示の確認に係る分析法として、数種類の農作物や水産物の判別技術マニュアル（表-1）を公表しています。

今回は、種々の食品判別技術の中から主要な技術の概要とともに無機元素の組成分析に基づく手法の事例をご紹介します。

表-1 FAMIC の判別マニュアル*

| | | |
|-----|------------------------------------|---|
| 農産物 | ・ネギの原産国判別マニュアル |  |
| | ・梅農産物漬物の原料原産地表示判定マニュアル（暫定版） | |
| | ・黒大豆（丹波黒）の原産国判別マニュアル | |
| | ・ショウガの原産国判別マニュアル | |
| | ・ニンニクの原産国判別マニュアル | |
| 水産物 | ・うなぎ加工品の原料魚種判別マニュアル（ジャポニカ種及びアンギラ種） |  |
| | ・スズキ、タイリクスズキ及びナイルパーチの魚種判別マニュアル | |
| | ・マグロ属魚類の魚種判別マニュアル | |
| | ・マダイ、チダイ及びキダイの魚種判別マニュアル | |
| | ・サバ属魚類の魚種判別マニュアル | |
| | ・マアジ及びニシマアジの魚種判別マニュアル | |
| | ・コンブの原産国判別マニュアル | |

*：内容の詳細は以下の URL をご参照ください。

http://www.famic.go.jp/technical_information/hinpyou/index.html

判別技術の概要

現在用いられている主な判別技術には、無機元素の組成分析、安定同位体比分析、DNA 分析、またそれらを組み合わせた判別技術があります。次にその概要をご紹介します。

① 無機元素の組成分析（ICP-AES, ICP-MS）

農作物の産地判別は、その生育環境を反映しやすい無機元素の組成を利用することが有効です。農作物が生育する際に吸収する土壌、水、肥料由来の元素は、産地によって変わることから、収穫した農作物中の無機元素の組成や濃度の違いを見つけて、判別を行います。無機元素は有機成分のように試料の保管状況による成分変化がないことがメリットです。より信頼性の高い判別法を作成するためには、産地内のできるだけ多くの圃場から数年間のデータを蓄積することが必要です。

無機元素の測定には、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）や誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）が用いられます。対象試料は酸を用いて溶液化し、装置に導入することで試料が含有する無機元素の濃度がわかります。これらの手法は、一度に数十種類の元素を高感度に分析することが可能であり、産地毎の僅かな組成の違いも検出することができます。

事例としては、表-1の農産物、水産物（コンブ）の他に、カボチャ、エンドウ、シイタケ、ニホンナシ、茶葉など多くの報告があります。

② 無機元素の組成分析（蛍光X線分析法）

対象試料にX線を照射すると、元素固有のX線（蛍光X線）が発生します。この蛍光X線は、元素固有のエネルギーを持っており、そのエネルギーの種類と強度を測定することで試料に含まれる元素とその含有量を一斉に測定することが可能です。試料を溶液化しなければならないICP-AESやICP-MSに比べ、蛍光X線分析法では、試料を酸などで溶解することなく、粉碎またはそれらを圧縮成型するだけで測定できるメリットがあります。しかしICP-MSに比べると感度が悪いため、判別に使用できる元素が限られる場合がありますが、最近では二次ターゲットと三次元偏光光学系を採用したエネルギー分散型蛍光X線分析法により、サブppmレベルの分析が可能となっています。

事例としては、サトイモ、カボチャ、コーヒー豆、小麦粉、マツタケ、ハウレンソウなどについての報告があります。

③ 安定同位体比分析

自然界では質量数12の炭素（ ^{12}C ）が約99%を占めるのに対し、質量数13の炭素（ ^{13}C ）も約1.1%の割合で存在しています。これらは安定同位体とよばれ、元素ごとに一定の比率で存在しています。安定同位体は化学的には同じ性質をもつものの、質量数（重さ）が異なることから様々な要因で挙動に差が生じます。牛肉等の畜水産物では、炭素（C）や窒素（N）がエサの組成を、水素（H）や酸素（O）が飲み水や気温などの生育環境を反映して同位体比が変化することが知られています。そこで、これらの同位体比の違いを精密に調べることにより、産地の判別が試みられています。一方、ハチミツの量増しには、多くの場合トウモロコシやサトウキビ等を原料とする異性化糖が利用されますが、これらの植物とミツバチが採蜜する花とでは、光合成経路の違いにより炭素の安定同位体比が異なることが知られています。この事象を利用して、異性化糖を加えている加糖はちみつか、混ざりもののない純正はちみつかを調べる技術が実用化されています。

また、農作物ではストロンチウム (Sr) や鉛 (Pb) などの重元素の同位体比が栽培土壌の特徴を反映することが知られており、コメでは無機元素の組成分析による産地判別に比べ、信頼性の高い判別指標として研究されています。さらに、これらの安定同位体比分析と無機元素の組成分析を組み合わせることで、小麦では、原産国判別の手法として信頼性の高い判別が可能であることが報告されています。

④ DNA 分析

DNA 分析では、魚種の判別について紹介致します。

魚種の判別には、遺伝情報が記されている DNA の塩基配列が利用されます。PCR-RFLP (制限酵素断片長多型 PCR) と呼ばれる手法では、PCR により増幅された DNA を制限酵素で処理することにより断片化します。塩基配列の違いにより、魚種ごとに切断パターンが異なる部分があることを利用して、魚種を判別します。また、魚種によって生息地域や養殖場所が異なる場合には、魚種を判別することが産地を判別することにもなります。

判別技術の実例

無機元素の組成分析を用いた判別事例として、Takahashi²⁾らの食餌 (エサ) 条件が異なる 3 群のヒツジの血漿中無機元素組成を用いた事例についての報告をご紹介します。

試験の対象は生後 1 年未満のロムニー種ヒツジ (*Ovis aries*) で、表-2 に示す 3 群に分けて 43 日間飼育した後、その血漿について ICP-MS を用いて 20 元素 (リチウム, ホウ素, ナトリウム, マグネシウム, ケイ素, リン, 塩素, カリウム, カルシウム, チタン, クロム, 鉄, 銅, 亜鉛, セレン, 臭素, ルビジウム, ストロンチウム, ヨウ素, バリウム) を分析し多変量解析を行っています。

表-2 飼育条件判別のための飼育群と牧草の種類

| グループ | 頭数 | 牧草の種類 |
|------------|----|---------------------------|
| ハーブ・クローバー群 | 10 | チコリ, アカツメクサ, シロツメクサ, オオバコ |
| プラント・グラス群 | 10 | オオバコ, ライグラス, シロツメクサ |
| グラス群 | 10 | ライグラス, ホワイトクローバー |

異なった食餌条件で飼育したヒツジの血漿から得られた 20 元素の分析結果に基づく主成分分析のスコアプロットは、図-1 に示すように 3 群に明瞭に識別されています。また、この結果を用いて線形判別関数を求め、臭素 (Br: $\mu\text{g/mL}$) とルビジウム (Rb: $\mu\text{g/mL}$) からなる判別関数 (A) ~ (C) を作成し判別モデルとしています。具体的には、両分析結果を (A) ~ (C) の式に代入し、ポイントが最も高くなった群を判別結果とします。判別率とその評価結果は表-3 に示す通りの良好な結果が得られています。

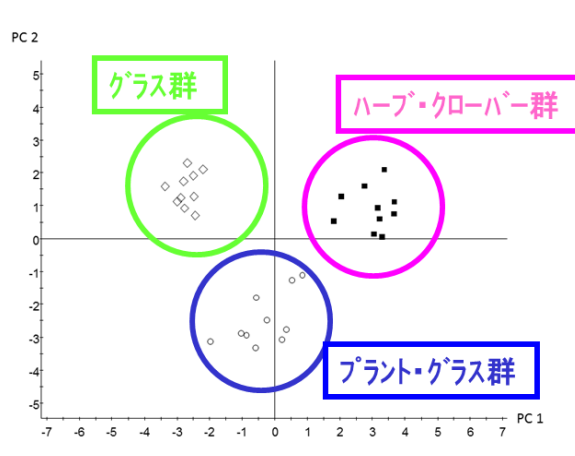


図-1 ヒツジの血漿から得られた 20 元素の分析結果に基づく主成分分析スコアプロット

$$\begin{aligned}
 \text{ハーブ・クローバー群} &= 3.377 [\text{Br}] + 262.531 [\text{Rb}] - 79.261 & (\text{A}) \\
 \text{プラント・グラス群} &= 7.392 [\text{Br}] + 274.243 [\text{Rb}] - 191.773 & (\text{B}) \\
 \text{グラス群} &= 5.570 [\text{Br}] + 97.600 [\text{Rb}] - 82.511 & (\text{C})
 \end{aligned}$$

表-3 判別モデルによる判別率とクロスバリデーション結果

| 群 名 | 試料数 | 判別率 (%) | クロスバリデーション ^{a)} (%) |
|------------|-----|---------|------------------------------|
| ハーブ・クローバー群 | 10 | 100 | 100 |
| プラント・グラス群 | 10 | 100 | 100 |
| グラス群 | 10 | 100 | 100 |

a) 10-ホールドクロスバリデーション

おわりに

現在、ICP-MS は食品分析において広く普及してきており、今後さらに多くの判別方法が研究されることが期待されています。また一方でより迅速で簡便な判別方法も求められており、蛍光 X 線分析を用いた判別方法の研究にも期待が高まっています。

弊財団においても、食品の判別に関する ICP-MS 及び蛍光 X 線分析などの技術の向上を図り、皆様のお役に立てるよう努めてまいります。

参考資料

- 1) 日本分析化学会 表示・起源分析技術研究懇談会 編, 食品表示を裏づける分析技術 — 科学の目で偽装を見破る —, 東京電機大学出版局 (2010)
- 2) F. Takahashi, M. Mochizuki, T. Sato, K. Katayama, P. R. Kenyon, S. T. Morris, P. D. Kemp, T. Ozawa, F. Ueda and H. Tazaki, Semiquantitative multi-analysis of plasma obtained from Romney lambs (*Ovis aries*) by inductively coupled plasma mass spectrometry and the classification according to feed type. *Animal Science Journal*, **84**, 496-501 (2013)