元素成分による海藻類の産地判別技術の開発

高村巧、清水健志、木下康宣、下野功

Identification of Geographic Origin of Seaweed Using Multi-Elemental Analysis

Takumi Takamura, Takeshi Shimizu, Yasunori Kinoshita,and Isao Shimono

要　　旨

マコンブを中心とした地域ブランドの確立と新しい特産品を目指すガゴメコンブ産地保証のため、産地偽装を解明する技術開発が急務である。コンブ本体に含まれる微量な重金属元素を統計処理の一種である多変量解析する判別手法を開発した。それを用いて中国等の外国産を含む距離の離れている海域のマコンブ類の判別が可能となった。判別技術は確立したが、まだ元素数が多いので元素を減らし、簡易法まで達成したい。一方ガゴメコンブ類は種の偽装が想定される生産地の離れたトロロコンブ属は判別可能となった。

1．はじめに

産地判別は80年代よりヨーロッパにおいてワインの産地偽装事件が多発したため開発されたのが始めと言われている。日本においては平成13年に食品の産地表示が義務化されたことに伴い、各種食品の産地判別技術が開発され始めた。

品種判別に対し、産地判別は一般的に種が同じものを判別対象とする事が多いので遺伝子マーカーが使えない場合が多い。 現在、日本で開発されている産地判別技術はそのほとんどが無機成分を指標としている。 無機成分をICP法により一斉に多元素を測定し、その分析値を説明変量として、多変量解析(判別分析)を行い、判別式を作成する。 判別式は一次関数になる[1]。 説明変量は統計手法の一つステップワイズ法により選択されるケースが多い。 未知のサンプルを検定する場合は、分析値を判別式に代入し、判別得点をはじき出して判別する。 これは当該生物が生育した環境の元素組成を反映するためと考えられる[2]。

国内でもコンブ類の判別技術において塩蔵ワカメ以外は例が無く、判別関連製品（キットなど）を開発する上で優位性が高い。また、種苗管理や品種作出等による将来の地域コンブ産業における新規な育種技術への応用も期待できる。

食品分野において、種や産地の判別技術に関する生産者・消費者・市場関係者の関心や要望が高いことから、早期な技術開発に向けて取り組んでいる[3-5]。

2．実験方法

元素の分析方法は食品衛生法に準じて、試料を濃硝酸により湿式灰化後、分析を行った[1]。
定量は高感度で微量分析が可能なICP質量分析装置（セイコーインスツルメント社製）で行った。

統計処理は、エクセル統計2004（株式会社社会情報サービス製)を用いた主成分分析により行った[3-5]。

多くの産地で生産されているマコンブを中心に産地判別の検討を行った。

3．結果と考察

Na、Mg、K、Ca、Li, Al、Co, Fe、Sr、Ba、V、

Mn, Ni の13元素を測定した。統計処理は多変量解析の中で測定全元素の多変量を2成分にまとめる主成分分析を使用した。この手法は共分散行列を応用した手法で、分散が最大になるように各元素の寄与を決定する（表１）。

表1. 分析結果を用いた共分散行列

共分散行列	Co (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	V (ppm)	Al (ppm)	Li (ppm)
Co (ppm)	0.00						
Fe (ppm)	0.00	0.01					
Mn (ppm)	0.00	0.00	0.00				
Ni (ppm)	0.00	0.00	0.00	0.00			
V (ppm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Al (ppm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Li (ppm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sr (ppm)	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00
Ba (ppm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na (ppm)	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
K (ppm)	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00
Mg (ppm)	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00
Ca (ppm)	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00

Co (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)
Fe (ppm)						
Mn (ppm)						
Ni (ppm)						
V (ppm)						
Al (ppm)						
Li (ppm)						
Sr (ppm)	0.19					
Ba (ppm)	0.00	0.00				
Na (ppm)	-0.06	0.00	0.06			
K (ppm)	0.67	0.00	0.45	244.94		
Mg (ppm)	-0.65	0.00	0.06	53.59	43.34	
Ca (ppm)	-0.43	0.00	0.17	4.38	2.37	7.85

図１ではスクリープロットが第2軸で97%の確率で分離する。図２，３に示すように主要元素のK, Ca, Mgのミネラル元素が分離に供している。図４からわかるように、中心部に位置する韓国ゾーン・中国ゾーンを国産が取り囲むように分散する。マコンブを用いて産地ごとに複数個体の元素を定量した結果、分離が完全ではなく共存する領域が存在する。つまり第１、第２主成分では完全に分離できないことが知られた。

判別精度を高めるため、マコンブを用いて産地ごとに複数個体の元素を定量した結果、重金属では標準偏差が小さいことが分かった。そこで主成分分析には、8種類の重金属の定量値を用いることとした。統計による産地間の偏差が最大となるように、各元素の係数を決定した。

図５に示すように、中国産マコンブと国産マコンブでは、主成分分析により統計的に分類するこ

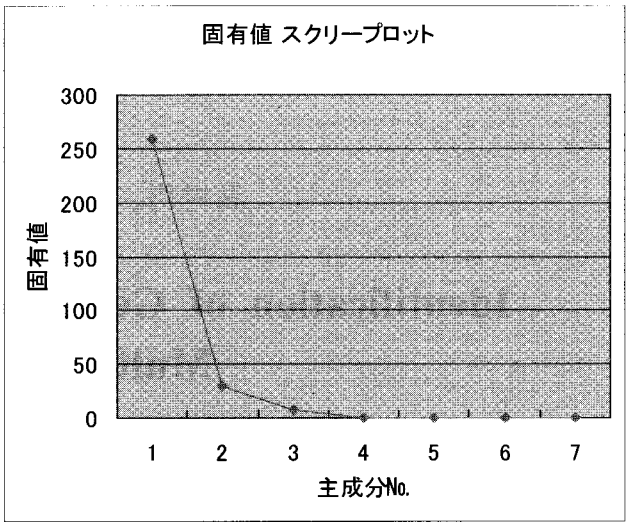

図1. 共分散行列を用いた多変量解析におけるスクリープロット

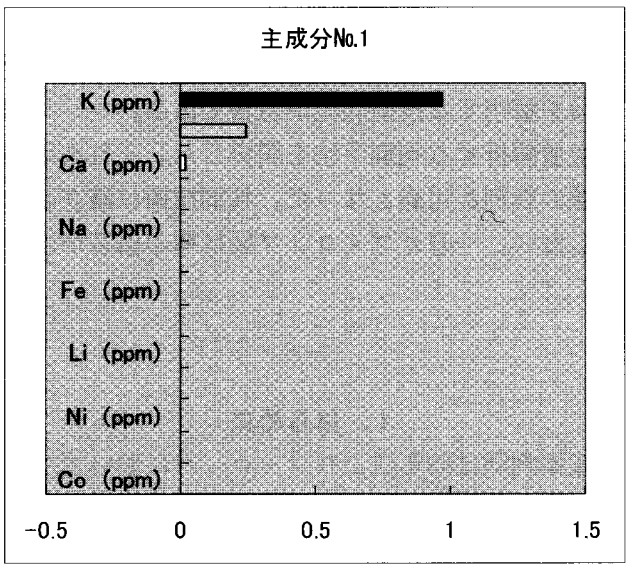

図2. 多変量解析における主成分No.1

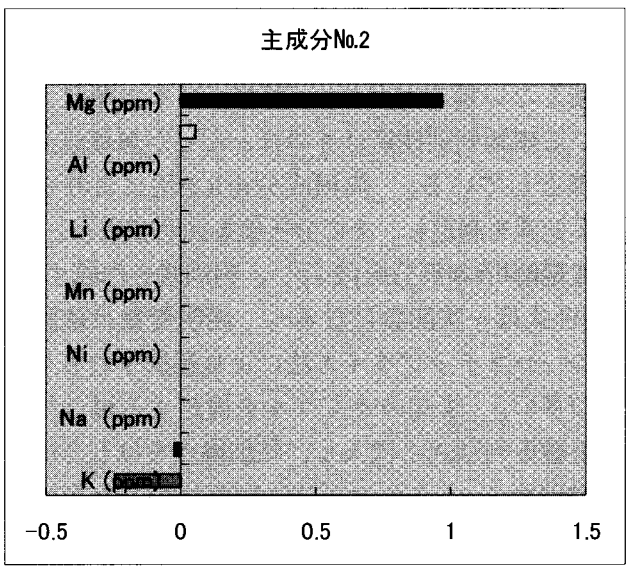

図3. 多変量解析における主成分No.2

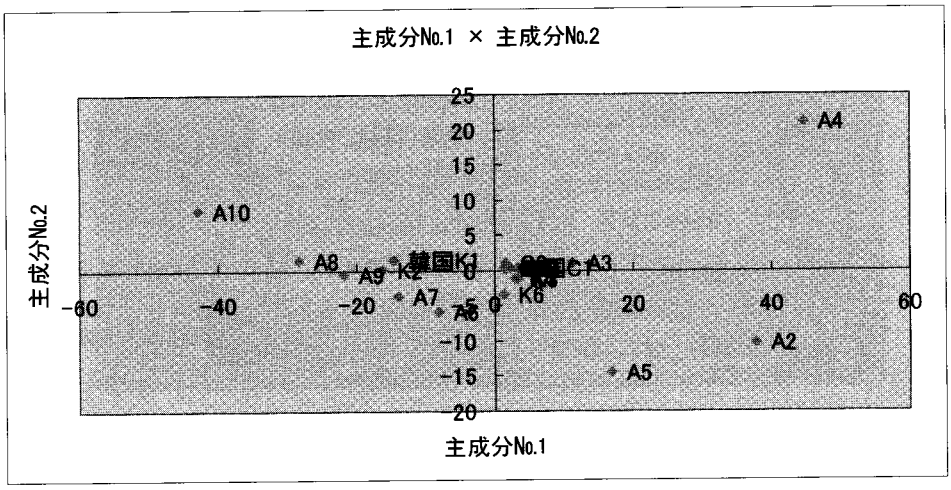

図4.主成分分析による国産と中国・韓国産マコンブの散布図

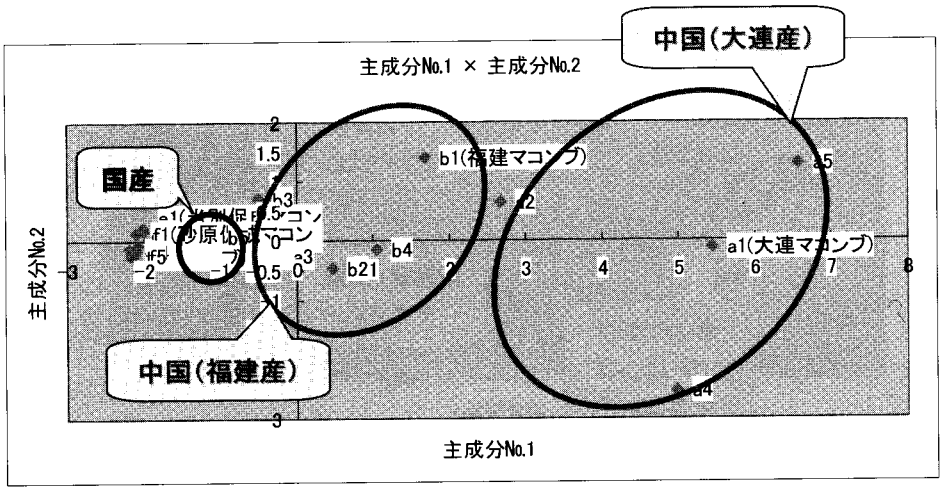

図５.重金属による主成分分析による国産各地と中国産マコンブの散布図

とが可能であった。また、同じ中国産で見られた分類の違いは、産地間の距離によるものと考えられた。

微量の金属元素による多変量解析の主成分分析は線形判別が可能な精度を有する。元素分析統計手法を用いたコンブ類の産地判別は可能性が高い。つぎにマコンブ系コンブはDNAによる判別が困難な種があり、元素による種判別の要望がある。中国産・国産マコンブの他にホソメコンブ、リシリコンブ、オニコンブを加えた分析で、中国産マコンブと分類することができた。また、国産マコンブ系コンブ内でも、品種（産地）の違いにより分類される傾向が見られた（図６）。

つぎにガゴメの偽装対策のため、他種類のコンブ類の分析が必要である。またマコンブのみならず三石・ホソメコンブ等において生産地の浜の差を判別可能か検討が必要である。

図７に示すように大きく分けて、マコンブ系・ホソメコンブ系とガゴメ・ミツイシコンブ系に分けられる。ガゴメ・ミツイシコンブはDNAによる種判別で容易に判別できる可能性が高い。

重金属の定量値を用いた主成分分析では、コンブ類の種を多くした場合、それぞれの種を一度の分析で分類するには検討が必要である。

個別の種判別は個々に可能であるが元素の相関が異なっており、ひとつの係数ですべてを分類するには注意が必要である。

４．まとめ

コンブ本体に含まれる微量な重金属元素を統計処理の一種である多変量解析する判別手法を開発した。それを用いて中国等の外国産を含む距離の離れている海域のマコンブ類の判別が可能となった。判別技術は確立したが、まだ元素数が多いの

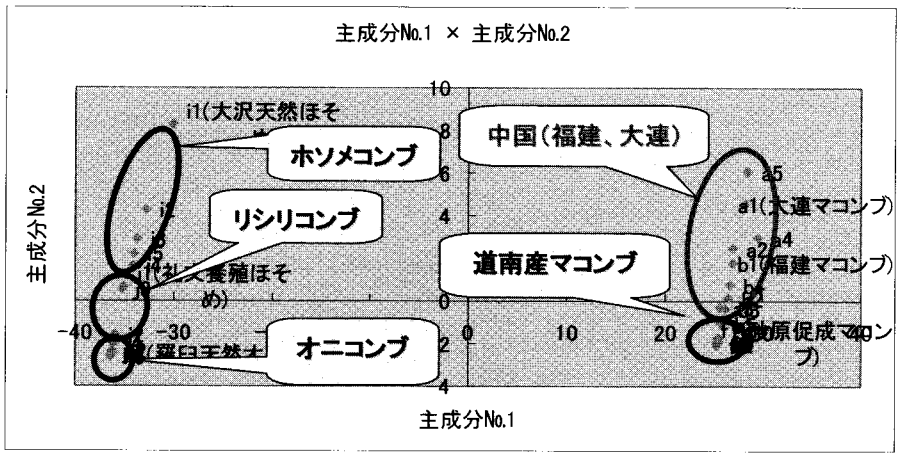

図６.主成分分析による国産各地・中国産マコンブ類の散布図

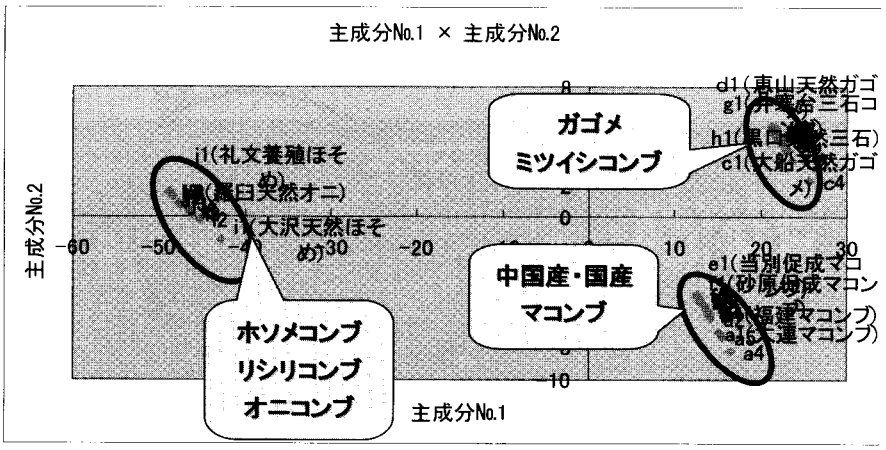

図７.主成分分析による各種コンブ類の散布図

で元素を減らし、簡易法まで達成したい。一方ガゴメコンブ類は種の偽装が想定される生産地の離れたトロロコンブ属は判別可能となった。今後は最も偽装が疑われるコンブ加工品の原産国判別のためコンブ本体の微量な重金属元素に絞り、高次の加工による調味料等の洗浄技術を高めたい。

参考文献

1）日本薬学会編：衛生試験法・注解2000, 372-375、金原出版、東京

2）科学技術庁資源調査会編：日本食品無機質成分表、33, 1991, 大蔵省印刷局、東京

3）有山薫、堀田博、安井明美：分析化学、52, 969-978(2003)

4）Ariyama, K., Nishida, T., Noda, T., Kadokura, M., Yasui, A., : J. Agric. FOOD Chem., 54, 3341-3350 (2006)

5）Ariyama, K., Mochizuki, T., Homura, Y., Kadokura, M., Yasui, A., : J. Agric. FOOD Chem., 55, 3470-3540 (2007)