

元素分析による精米の原産地判別法の開発

山川 義正¹, 中村 哲¹, 石井 修人²

YAMAKAWA Yoshimasa, NAKAMURA Satoru, ISHII Shuto

要 約

精米について元素分析による原産地判別法の検討を行った。国産の精米 198 試料及び外国産の精米 87 試料を収集し 17 元素の濃度を測定し、それを元に国産と外国産の判別モデルを検討、構築した結果、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

食品表示法（平成 25 年法律第 70 号）に基づき定められた食品表示基準（平成 27 年内閣府令第 10 号）には、食品を販売する際に表示しなければならない義務表示事項、表示の方法等が規定されており、生鮮食品においては「原産地」の表示が義務付けられている。

その中において、精米に対し原料玄米の産地の表示が義務付けられており、産地、品種及び産年が同一である原料玄米を用い、かつ、当該原料米の産地、品種及び産年について証明（国産品にあつては、農産物検査法（昭和 26 年法律第 144 号）による証明をいい、輸入品にあつては、輸出国の公的機関等による証明をいう。）を受けた原料玄米にあつては、「単一原料米」と表示し、その産地、品種及び産年を併記することとし、この場合における産地は国産品にあつては都道府県名、市町村名その他一般に知られている地名を、輸入品にあつては原産国名又は一般に知られている地名を表示することとされている。

また、米穀等の取引等に係る情報の記録及び産地情報の伝達に関する法律（平成 21 年法律第 26 号）により、米穀事業者は、指定米穀等を他の米穀事業者への譲渡しをするときには、産地情報の伝達を義務づけられている。

国内の米収穫量（主食用）は年間 730 万トン（平成 29 年～令和元年の平均値）であり、農林水産省による主食用の米の自給率（重量ベース）は 97%前後を維持しているが、平成 7 年度以降は、ガット・ウルグアイ・ラウンド合意（WTO 協定）に基づき、国が一元的にミニマム・アクセス米（以下「MA 米」という。）を輸入するようになっている。この MA 米の枠内で、輸入業者と国内実需者の実質的な直接取引を行う SBS（Simultaneous Buy and Sell：売買同時契約）米がある。SBS 米は 7.7 万実トン（玄米 8.6 万トン相当）が主に主食用に輸入されており²⁾、一方、SBS 米以外の MA 米（一般輸入米）は 68 万玄米トンで、加工用、飼料用等の非主食用に輸入されている（平成 28～30 年度の平均値）²⁾。また、国を通さずに高水準の関税を支払って輸入される枠外輸入もあるが、これらの輸入量は 0.01～0.02 万トン／年とわずかである²⁾。このため、国内に流通している主食用の外国産米は、主に SBS 米として輸入された米となる。

精米の産地については、消費者の関心が高く、また検査の効果と効率の面からも品種判別検査と合わせて産地判別検査を実施することの意義は大きいことから、産地表示の真正性を客観

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部 （現）神戸センター

的に検証する科学的技術の開発が求められてきた。食品における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^{4)~15)}。これらは、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原産地判別法である。

そこで、本研究において平成 29 年度から平成 30 年度にかけて、SBS 米の主な輸入先である米国産、豪州産及び中国産を対象に、精米の元素分析による産地判別の可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

収集した試料の内訳を表 1 に示す。国産については都道府県別の収穫量（平成 26 年度～平成 28 年度の 3 年間の平均¹⁶⁾）の割合を参考に、農業協同組合等から平成 29 年産を中心に 198 点（43 道府県）を収集した。外国産については産地国等ごとの輸入量に係る SBS の決定数量（平成 27 年度～平成 28 年度の 2 年間の平均¹⁷⁾）の割合に応じて、商社等から平成 29 年産を中心に 87 点（米国産 63 点、豪州産 18 点、中国産 6 点）の SBS 米を収集した。

2.2 試薬

実験に使用した水は、超純水製造装置（Milli-Q Element A10又はIntegral3、ともにメルクミリポア）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

表1 収集試料の内訳

	産地	試料数	収穫量割合(%)	産地	試料数	収穫量割合(%)	
国産	北海道	18	7.4	滋賀	5	2.1	
	岩手	5	3.5	京都	3	0.9	
	宮城	7	4.6	大阪	2	0.3	
	秋田	10	6.5	兵庫	5	2.3	
	山形	7	5.0	和歌山	3	0.4	
	福島	7	4.5	鳥取	3	0.8	
	茨城	4	4.6	島根	3	1.1	
	栃木	6	4.0	岡山	3	2.0	
	群馬	3	1.0	広島	3	1.6	
	埼玉	3	2.0	山口	3	1.3	
	千葉	5	3.9	徳島	6	0.7	
	神奈川	3	0.2	香川	3	0.8	
	新潟	12	8.0	愛媛	6	0.9	
	富山	4	2.6	高知	5	0.7	
	石川	3	1.7	福岡	4	2.2	
	福井	3	1.6	佐賀	3	1.6	
	山梨	3	0.3	長崎	3	0.7	
	長野	3	2.5	熊本	4	2.2	
	岐阜	3	1.4	大分	3	1.3	
	静岡	3	1.0	宮崎	4	1.0	
	愛知	5	1.8	鹿児島	3	1.2	
	三重	4	1.7				
				計	198	96.0	
		産地	試料数	輸入量割合			
	外国産	アメリカ	63	74.4			
		オーストラリア	18	19.2			
		中国	6	5.3			
計		87	98.9				

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、Co、Ni、Cu、Rb、Sr、Mo、Cd、Cs及びBa、Ca、K、Mg、Mn、Na、P並びにZn、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)(7500CX、Agilent Technologies)及び誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)(ICAP6300Duo、Thermo Fisher)を用いた。

2.4 試料調製

精米として得た試料についてはそのまま、玄米として得た試料についてはこれを元試料として圧力式の小型精米機(家庭用)によりとう精歩合が約90%となるようとう精し、これを測定用の試料原物(以下「原物」という)とした。この原物約2.5gに対し、20mLの超純水を加え5秒間かくはんし超純水を捨てる洗浄操作を4回繰り返したものを酸分解用調製済み試料とした。

2.5 酸分解

酸分解用調製済み試料(原物量約2.5g)を樹脂製ヒータブルビーカーに採取し、61%硝酸を10mL加え、樹脂製時計皿でふたをし、ホットプレート上で徐々に温度を上げ120℃に加熱した後、さらに61%硝酸を10mL加えて170℃まで徐々に温度を上げて加熱した。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2mL加え、徐々に温度を上げ200℃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℃で加熱して分解液を蒸発・乾固した。ビーカーに1%硝酸を10mL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、50mL容樹脂製全量フラスコに移す操作を3回繰り返し、内標準としてInを10µg/Lとなるように加え、1%硝酸で50mL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。

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	15.5L/min	15 L/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	0.08 rps	15 rpm

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:¹¹⁵In)によりLi、Co、Ni、Cu、Rb、Sr、Mo、Cd、Cs及びBaを、ICP-OESを用いて検量線法によってCa、K、Mg、Mn、Na、及びZn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原物中の元素濃度を算出した。

2.7 判別モデルの構築

判別モデルの構築は、中村ら⁹⁾¹⁸⁾の方法に準じた。測定した原物中の元素濃度から、Pに対する濃度比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)、サポートベクターマシン(SVM)及び人工ニューラルネットワーク(ANN)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 精米の洗浄方法の検討

米の表面についたぬかなどの影響で元素濃度に影響がでる可能性がある。このため、市販品の精米を用いて、洗米回数による元素濃度の変化を確認した。1回の洗浄操作を前述のとおり精米試料約2.5gに対し超純水20mLを加え、5秒間かくはんし、超純水を捨てることとし、洗浄操作を0回から10回まで繰り返した場合について元素濃度を測定した。精米中の各元素の濃度変化を見ると急激な濃度変化は洗浄回数4回以上において概ね終了しており、試料表面の洗浄はこの段階で終了しているものと考えられる。一方でLi、Na等の水溶性の比較的高い元素については回数が増えるごとに低下し続けるものもある(図1)。このため、洗浄が終了する最小限の回数である4回を、本測定における洗浄回数とした。

3.2 とう精歩合についての検討

米はぬかに多くの元素が含まれており、精米中の元素濃度はそのとう精歩合により変動することが知られているが、精米で収集した試料のとう精歩合を確定することは困難であり、判別モデルを構築する際にはそのことを考慮する必要がある。そのため、玄米(国産コシヒカリ)を用い

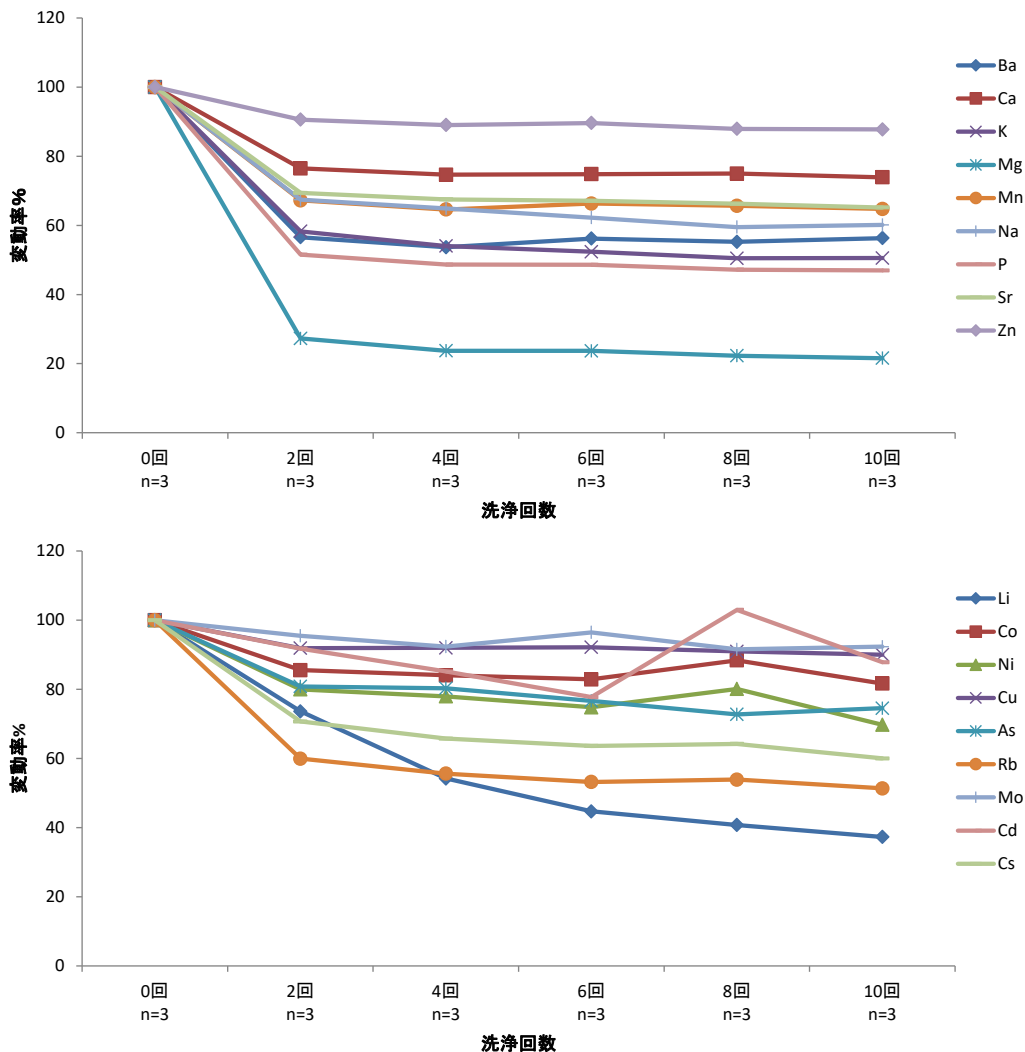


図1 洗米回数による元素濃度の変化
無洗浄(洗浄0回)での濃度を100%とした

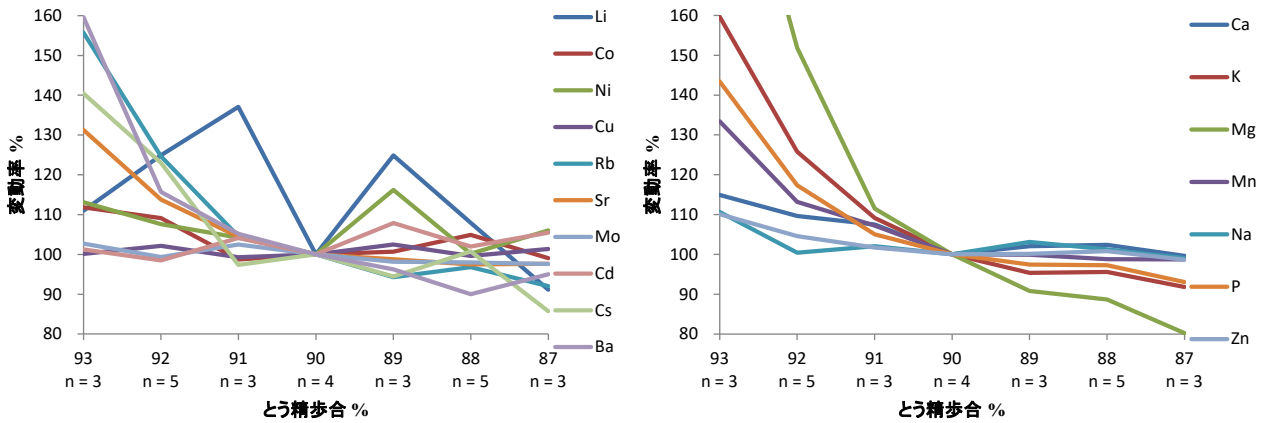


図 2 とう精歩合による精米の元素濃度変動

とう精歩合 90 % での各元素濃度を 100 % としている。ぬか部分に多く含まれる元素は玄米の状態からとう精歩合 90 % になるにしたがって減少し、それ以降はおおよそ一定となる傾向にある。

て、FAMIC の小型精米器で 87～93 % に 1 % 刻み (89.5～90.5 % の試料を 90 % としている。) で各 3～5 点併行でとう精し、その元素濃度の変動を確認した。とう精歩合による元素濃度の変動率を図 2 に示す。

とう精歩合 87～91 % において多くの元素で濃度の変動が小さくなったが、K、Mg、P 等は 90 % 付近でも比較的変動が大きく、濃度によって異なる分析法の不確かさと比べて無視できないほどの大きさとなった。

このような一般的な精米のとう精歩合と考えられる 90 % 付近においての元素濃度の変動は、測定したモデル試料の分析値をそのまま使用して判別モデルを構築した場合には判別精度に悪影響を与え得るため、検査品のとう精歩合は 88.0～92.0 % の三角分布であると仮定し、そのとう精歩合による各元素濃度の標準偏差を上記の試料のうち 87.5～92.5 % の試料を用いた回帰分析により算出し、判別モデル構築には、分析法の不確かさにとう精歩合による標準偏差を合成したものを、とう精歩合に関わらず用いることとした (表 3)。

なお、とう精歩合による各元素濃度の標準偏差は、玄米で収集した米国产米及び国産米を同じ方法で算出し、各元素について 2 試料のうち標準偏差が大きい方を使用することとした。

3.3 元素濃度の測定結果と判別の検討

国産 198 点 (43 道府県)、外国産 87 点 (米国产 63 点、豪州産 18 点、中国産 6 点) のモデル試料を 2 点併行で分解し、17 元素 (Li、Co、Ni、Cu、Rb、Sr、Mo、Cd、Cs、Ba、Ca、K、Mg、Mn、Na、P 及び Zn) を測定した結果の統計量を表 4 に示す。

モデル検討の結果、測定した試料中濃度から、12 元素 (Li、Co、Ni、Cu、Rb、Mo、Cs、Ba、K、Na、P 及び Zn) を P による濃度比を用いた 11 の説明変数として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、国産と外国産の判別モデルを構築した。この判別モデルは、各元素濃度のとう精歩合による標準偏差を合成した

表3 とう精歩合による精米の元素濃度の標準偏差

	Li	Co	Ni	Cu	Rb	Sr	Mo	Cd	Cs	Ba	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	Zn
とう精歩合による標準偏差 RSD %	2.6	0.4	0.5	0.3	5.1	3.1	0.4	0.0	3.7	4.9	1.5	5.7	11.1	2.8	0.0	3.8	0.8
とう精歩合が90 %の場合の分析法の不確かさ RSD %	22.0	22.0	21.5	14.3	16.5	22.0	17.8	22.0	22.0	22.0	9.6	6.5	8.2	12.0	13.5	6.2	10.7
合成後の不確かさ RSD %	22.1	22.0	21.5	14.3	17.2	22.2	17.8	22.0	22.3	22.5	9.7	8.7	13.8	12.4	13.5	7.3	10.7

表4 精米の元素濃度 ($\mu\text{g/g}$)

	国産 (n = 198)								
	Li	Co	Ni	Cu	Rb	Sr	Mo	Cd	Cs
平均	<0.0005	0.0032	0.111	1.81	0.91	0.043	0.66	0.0361	0.00236
標準偏差	0.00024	0.0018	0.085	0.48	0.62	0.013	0.28	0.0338	0.00424
最小値	<0.0005	<0.002	<0.01	0.72	<0.1	0.016	0.21	0.0018	<0.0003
第1四分位数	<0.0005	0.0023	0.058	1.52	0.51	0.035	0.42	0.0077	0.00041
中央値	<0.0005	0.0031	0.104	1.79	0.87	0.044	0.53	0.0192	0.00090
第3四分位数	<0.0005	0.0039	0.149	2.09	1.41	0.060	0.73	0.0416	0.00190
最大値	0.01819	0.0160	0.531	3.63	3.62	0.105	1.96	0.1815	0.02992

	国産 (n = 198)							
	Ba	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	Zn
平均	0.050	33.8	430	72	6.0	4.3	540	14.9
標準偏差	0.039	3.2	60	16	1.1	2.3	47	2.0
最小値	<0.02	26.7	279	37	3.8	1.8	447	8.2
第1四分位数	<0.02	31.2	399	56	5.2	3.0	507	12.3
中央値	0.033	33.0	439	68	6.0	4.2	528	14.4
第3四分位数	0.063	35.3	496	78	6.6	5.5	557	15.8
最大値	0.224	42.5	777	172	10.2	17.9	805	20.8

	外国産 (n = 86)								
	Li	Co	Ni	Cu	Rb	Sr	Mo	Cd	Cs
平均	0.00201	0.0046	0.140	1.90	1.22	0.085	0.45	0.0047	0.00090
標準偏差	0.00328	0.0012	0.035	0.36	0.54	0.022	0.11	0.0042	0.00086
最小値	<0.0005	<0.002	0.038	0.75	0.39	0.047	0.19	0.0009	<0.0003
第1四分位数	0.00076	0.0035	0.109	1.66	0.65	0.072	0.36	0.0025	0.00037
中央値	0.00134	0.0049	0.132	1.85	0.99	0.084	0.43	0.0043	0.00069
第3四分位数	0.00200	0.0057	0.169	2.15	1.76	0.108	0.52	0.0089	0.00154
最大値	0.01953	0.0293	0.447	3.55	2.87	0.475	0.90	0.1018	0.03571

	外国産 (n = 86)							
	Ba	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	Zn
平均	0.025	33.4	605	59	6.9	5.7	533	9.9
標準偏差	0.018	3.7	91	20	1.0	2.5	46	1.3
最小値	<0.02	25.1	440	37	4.1	<1.2	247	8.0
第1四分位数	<0.02	31.8	534	50	6.4	3.7	514	9.8
中央値	0.024	34.8	585	67	7.3	4.9	548	10.5
第3四分位数	0.059	39.5	658	87	8.0	6.7	602	12.5
最大値	0.247	55.0	957	121	13.9	15.5	791	17.0

上で構築され、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3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うち国産試料の100% (198/198)、外国産試料の97.7% (84/86)を正しく判別した。

事前確率が2%で誤判別が最小となる判別基準(判別得点-0.25)の場合は、特異度が99.90%、感度が86.8%、事後確率が94.8%となった。誤判別となった試料は外国産2点であるが、そのどちらも中国産であり、中国産の判別精度が低いことが示唆されるものの国産米と外国産米の判別としては良好な結果が得られた。しかしながら、これら判別モデルの元素のうち、平均的に濃度が低く分散の大きくなるLi及びCsやとう精や洗米の影響の大きいNa、K、Ni及びRbなどについては、条件によっては試験室間の相対標準偏差が大きくなる可能性があり、実用においては検査品質の管理を厳密にするか、より試験室間での安定度が高い元素でのモデル構築を必要とする可能性がある。

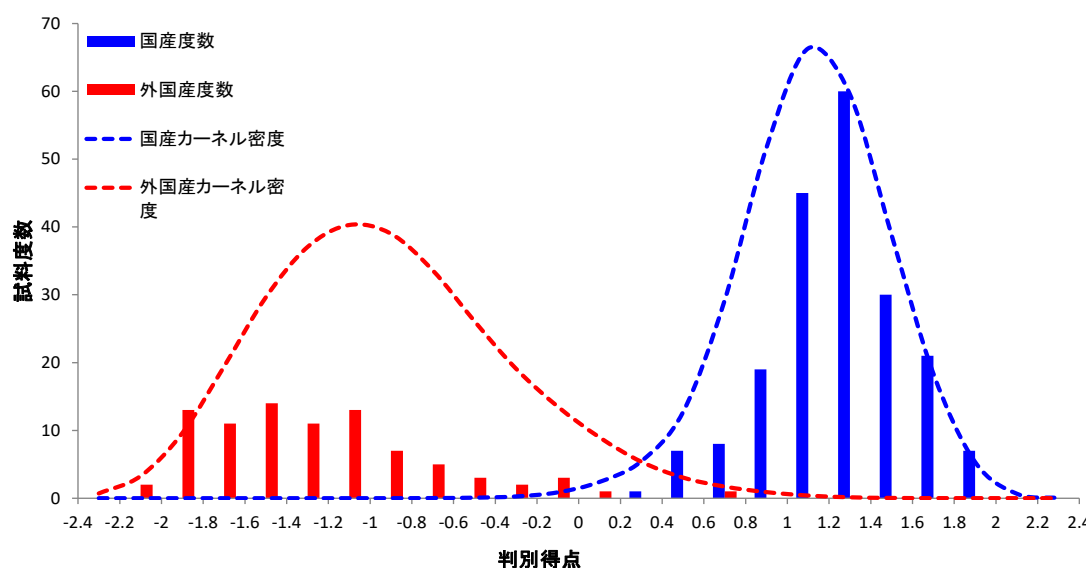


図 3 モデルの判別得点とカーネル密度

4. まとめ

精米の産地判別について検討を行い、元素分析による判別モデル構築を試みた。その結果、元素分析においては、とう精歩合による不確かさを加味すれば、実用可能な判別精度の判別モデル構築が可能であることが示唆された。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、御協力や御助言をいただきました（独）農業・食品産業技術総合研究機構、農業協同組合、商社、輸入業者ほかの皆様にご心より御礼申し上げます。

文 献

- 1) 作物統計、農林水産省(2019)
- 2) 米をめぐる関係資料、農林水産省(2019)
- 3) 「安全で信頼性、機能性が高い食品・農産物供給のための評価・管理技術の開発」（食品・農産物の表示の信頼性確保と機能性解析のための基盤技術の開発）[信頼性（第2/3編）] プロジェクト研究成果シリーズ492，農林水産省農林水産技術会議事務局，p.36（2013）
- 4) 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）
- 5) 服部賢志，木村康晴，高嶋康晴，法邑雄司：無機元素分析によるニホンウナギ加工品の原産地判別，日本水産学会誌，**75**(5)，844-848(2009)
- 6) 篠崎美由起，有山薫，川崎晃，平田岳史：単一検出器型高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置を用いる穀物のストロンチウムと鉛の同位体比分析，分析化学，**59**(11)，1003-1011(2010)

- 7) 鈴木彌生子, 中下留美子, 河邊亮, 北井亜希子, 富山眞吾: 炭素・酸素安定同位体比分析による青森県産および中国産リンゴの産地判別の可能性, 日本食品科学工学会誌, **59** (2), 69-75 (2012)
- 8) 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)
- 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調査研究報告, **37**, 1-10 (2013)
- 10) 伊澤淳修, 青山恵介, 申基澈, 中野孝教: ストロンチウム安定同位体比によるタケノコ等野菜の水煮加工品の原料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, **38**, 6-15(2014)
- 11) 一色摩耶, 中村哲, 鈴木彌生子: 多元素同時分析によるアカシアはちみつの原料原産地判別, 日本食品科学工学会誌, **62**(5), 257-262(2015)
- 12) Aoyama, K.; Nakano, T.; Shin, K.C.; Izawa, A.; Morita, S. : Variation of strontium stable isotoperatios and origins of strontium in Japanese vegetables and comparison with Chinese vegetables, *Food Chemistry*, **237**, 1186-1195(2017)
- 13) 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)
- 14) 井伊悠介, 後藤祐之介, 石井修人, 申基澈, 陀安一郎: ストロンチウム安定同位体比分析による切干大根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, **42**,1-9(2018)
- 15) 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)
- 16) 作物統計調査、農林水産省(2014～2016)
- 17) 輸入米に係る SBS の結果概要、農林水産省 (2015～2016)
- 18) 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)