

# 食品の起源を判定する科学 — 重元素同位体比と多元素濃度の分析 —

一般財団法人 日本穀物検定協会 東京分析センター

有山 薫

# 表示偽装の事例

## 三越伊勢丹でも虚偽表示

### レストラン14店 ケーキの栗など

三越伊勢丹ホールディングスは6日、全国の8百貨店と関連施設1カ所にテナントとして入居するレストラン計14店舗で、ケーキに使った中国産の栗を「フランス産」とするなど、メニュー表示と異なる食材を使っていたと発表した。開店以降、約17年間虚偽表示を続けた店もあり、虚偽表示で提供したメニューは計約22万食、3億9千万円に上った。

はケーキに使った中国産や国産の渋皮栗を「フランス産」「欧州産」としていた。

高島屋や大丸松坂屋百貨店、小田急百貨店でも

食品売り場やレストランで表示と異なる食材を使っていたことが判明しており、著名ホテルに端を発した虚偽表示問題がさらに拡大した。メニューと異なる食材を使用していたのは、パークシテイセタン2（東京・新宿）の中華料理店「維新號」日本橋三越本店（同・中央）の「ゲリル満天星」「カフエウイン」など14店舗52メニュー。府中伊勢丹（東京都府中市）の中華料理店「桃源酒家」「カオヤ」は1996年の開店当初から、表記と異なるエビ

を使い続けていた。維新號ではバナマイエビを使った料理を「芝エビ」「大正エビ」として提供していたほか、ゲリル満天星は結着剤で形を整えた加工肉を「ひれスティーキ」などと表記。カフエウインや喫茶店「銀座トリコロール」で

### 景表法違反 課徴金も検討

食材の虚偽表示が全国のホテルなどで相次いで発覚している問題を巡り、消費者庁の阿南久長官が6日記者会見し、景表法違反について「課徴金制度の導入も検討している」と述べた。消費者庁は同日、ホテルや旅館の3つの業界団体に対し、過去の同法違反（優良誤認）事例の加担社への周知と、対応連の虚偽表示の真実阿南久長官への真実



記者会見で頭を下げる三越伊勢丹HDDの赤松常務執行役員ら（6日、東京都千代田区）

## オークラ・大丸松坂屋も発覚

### 食材虚偽表示底なし

食材の虚偽表示問題は7日、有名ホテルや百貨店で新たに発覚、さらに拡大している。（企業面参照）

をステーキとして出した。ルームサービスのソーセージで自家製をうたいたが外部に製造委託したホテルもあった。

員は謝罪した上で、「安いコストでよく見せたい」という心理があったのだらう」と話した。

ホテルオークラ（東京）は7日、全国で運営する13ホテルと関連会社3社のレストランなどで、計235品目のメニューで虚偽表示があったと発表した。2007年以降に約38万6千食、8億7千万円相当を販売した。

J・フロントリテイリング傘下の大丸松坂屋百貨店は7日、同社の9店に入居するレストラン17店で、表示と異なる食材を使用した料理を提供していたと発表した。20年間

松坂屋上野店（東京・台東）の「赤坂飯店」では20年間、「車海老のチリソース煮（ピリ辛）」は車エビではなく、ホウイトタイガーを使用。大丸心斎橋店（大阪市）の「鈴丸屋」では「お造り御膳」で鮮魚と表示していたが、冷凍品だった。

13ホテルでバナマイエビを芝エビと表示。2ホテルで牛脂を注入した肉

種類で計11万8千食、1億7千万円分に上った。7日、記者会見した本多洋治取締役常務執行役

松坂屋名古屋店（名古屋）の「銀座トリコロール」では「フランス産栗の記者会見で、全国の百貨店や旅館の食材の巡り、消費者や国

# 最近の食品表示の偽装発覚事例1

## 1. 阪急阪神ホテルズ

### 虚偽表示の例

- ①霧島産でないポーク⇒霧島ポーク
- ②牛脂注入牛肉⇒ビーフステーキ
- ③信州産でないそば⇒天ざるそば(信州)
- ④一般的な青ネギ、白ネギ⇒九条ネギ
- ⑤冷凍保存した魚⇒鮮魚のムニエル

○「ザ・リッツ・カールトン大阪」、「第一ホテル東京シーフォート」など23店舗、  
47食材で虚偽表示

○提供期間2006年3月～2013年9月

○利用客延べ7万8775人

⇒**景品表示法違反(優良誤認)**

⇒他のホテル、百貨店などでも虚偽表示が次々に発覚



# 最近の食品表示の偽装発覚事例2

## 2. 新潟県の食品等製造会社

- ①食酢「純玄米黒酢」、原材料表示：玄米のみ  
○トウモロコシまたはサトウキビ由来の醸造酢を使用  
○着色のため砂糖加工品を使用  
⇒FAMICの市販品を対象とした理化学分析により疑われた。

○478,874本(約24万リットル)販売(1本500円とすると、約2.4億円！！)

- ②清涼飲料水「新潟の柿酢」：国産はちみつ配合と表示  
○使用したハチミツの9割が中国産  
○22,074本(約7千リットル)販売

- ③スイーツビネガーブルーベリー、ところてんスープ黒酢等にも、上記の黒酢を使用

⇒JAS法違反：指示、社名公表



名称	米黒酢
原材料名	玄米
酸度	4.5%
内容量	500ml
賞味期限	内容ラベル及び 枠外底部に記載
保存方法	直射日光をさけて 保存してください。
製造者	株式会社S 新潟市本町通7番町1146

# 最近の食品表示の偽装発覚事例3

## 3. 三瀧商事他、米穀関連4業者

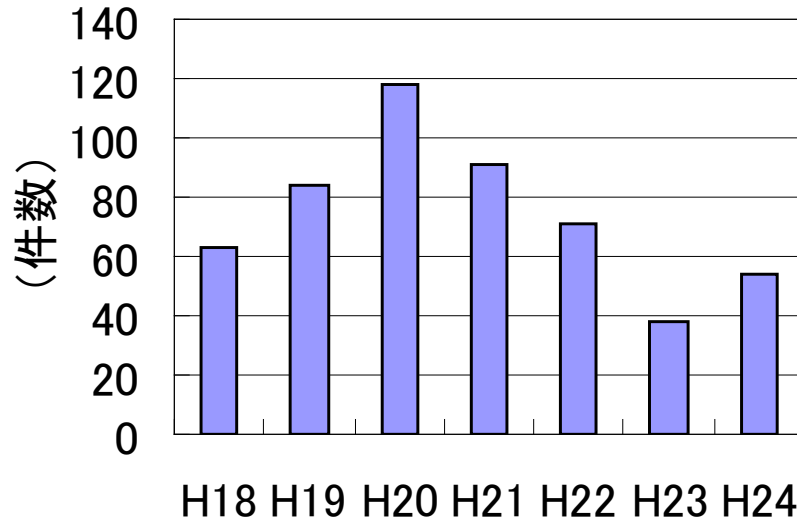
- ①中国及び米国産米を国産米と偽装、異なる品種、産年、精米年月日を表示して販売
- ②偽装を隠蔽するため、組織的に虚偽の取引記録が作成されていた。
- ③外国産を含む精米を原料として米飯加工品（おにぎり、弁当等552商品）を製造した上、原料米を「国産」と表示し、4,477万個をスーパー等に販売
- ④偽装された可能性のある米の流通量は過去最大の4400トン  
⇒¥2000/10kgとすると、8.8億円販売！！

⇒JAS法、食糧法、米トレーサビリティ法違反：指示、勧告、指導、社名公表、刑事事件に（三重県警は100人態勢36カ所を捜索）

⇒三瀧商事は倒産に

# 食品表示に係る日本の状況

## JAS法違反に対してなされた指示の実績



## 平成～24年度JAS法違反に対してなされた命令の実績: 12件

- 精米** 8件: **産地**(3)、**原料**(3)、**未検査米に表示**(2)、**品種**(1)、**精米日**(1)
- サトイモ、うなぎ蒲焼、蜂蜜加工品 各1件: **産地**
- そうめん 1件: 賞味期限

食品の表示偽装の中でも**産地偽装**が多い

# 表示は商品を選択する際の重要な情報源

産地は見た目で識別することが困難だが、  
産地が違くと価格が大きく異なることも...

スーパーの  
フランス産ワイン  
500円



価格差  
1000倍！



ブルゴーニュ  
有名シャトーの30年物  
50万円

ラベルを偽って販売すれば膨大な  
利益が得られる



表示の偽装は消費者、適正な商品を提供する  
生産者、販売者にとって大きな経済的損失を与える

# 理化学分析による産地判別

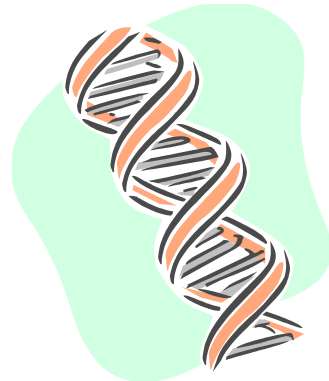
産地偽装を防ぐには...

科学分析に基づく産地判別技術の利用が有効



軽元素同位体比

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ...

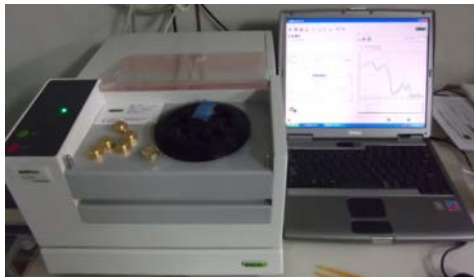


DNA分析  
AGTCGGT...



重元素同位体比

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ...



近赤外スペクトル



元素濃度組成

Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...

様々な原理に基づく研究が行われている。



# 代表的な理化学分析による産地判別法

## 1 DNAによる判別

⇒簡便に高い精度で判別できるが、品種が同じ場合には困難

## 2 含有成分濃度・組成による判別

### a 元素組成による判別

⇒多くの実績があり、品目別のデータベースが必要

### b 同位体比による判別

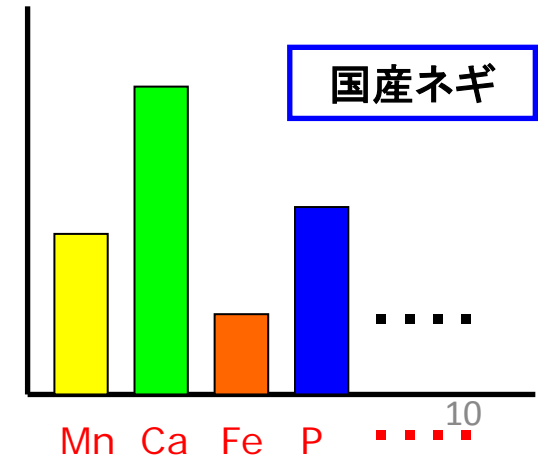
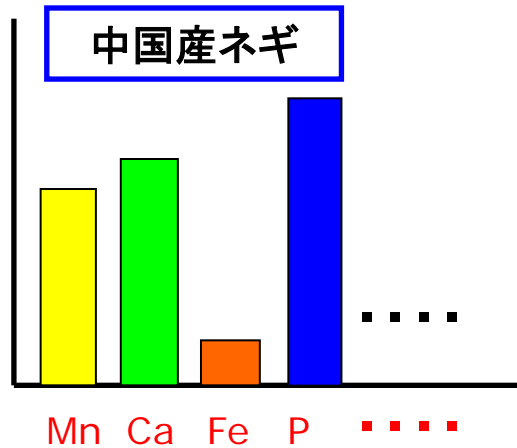
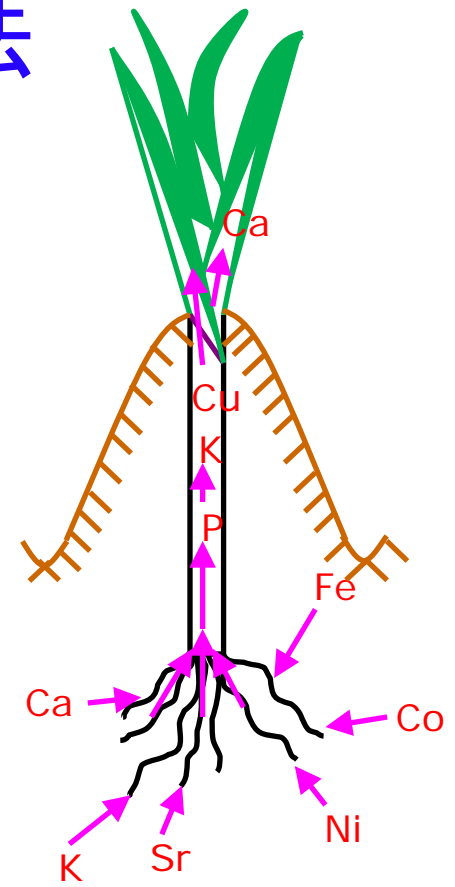
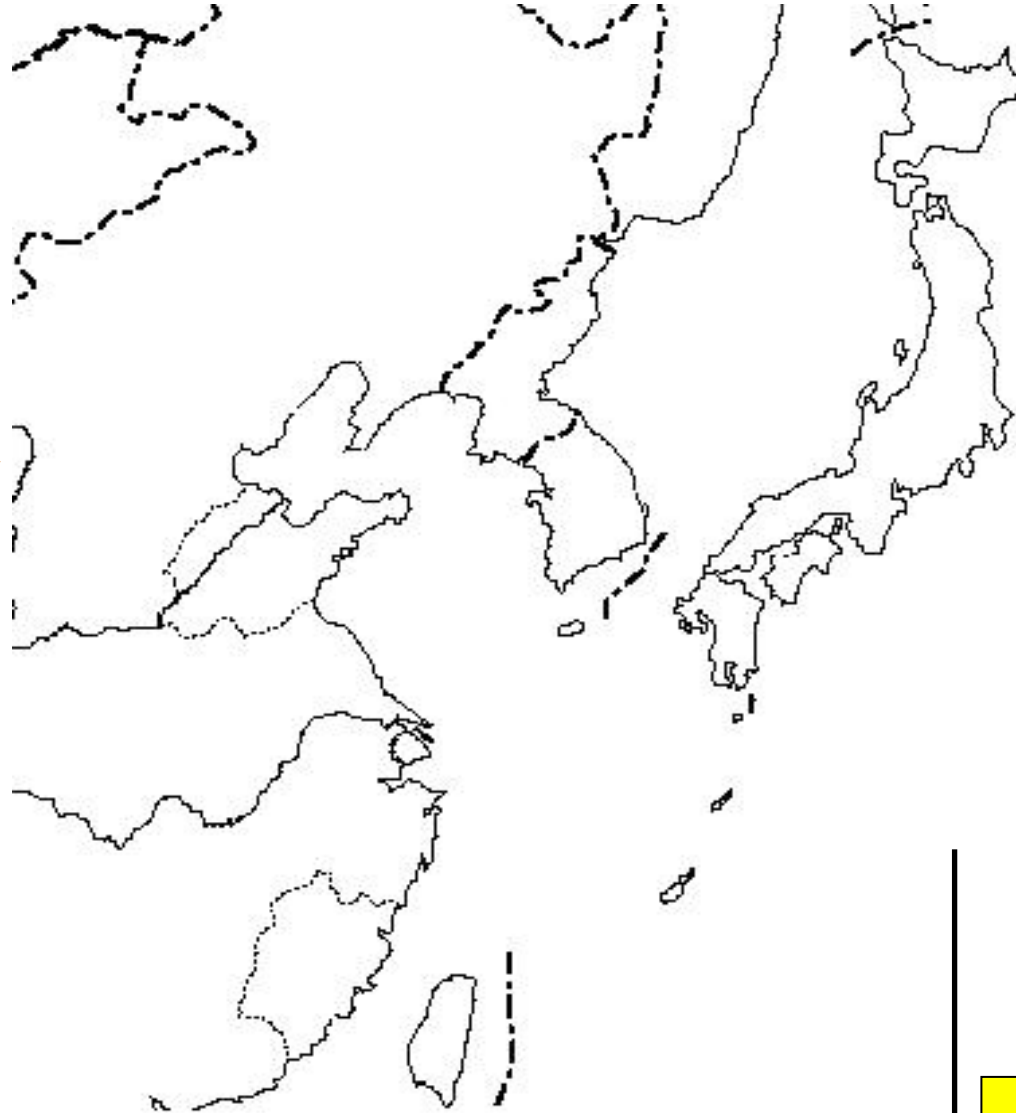
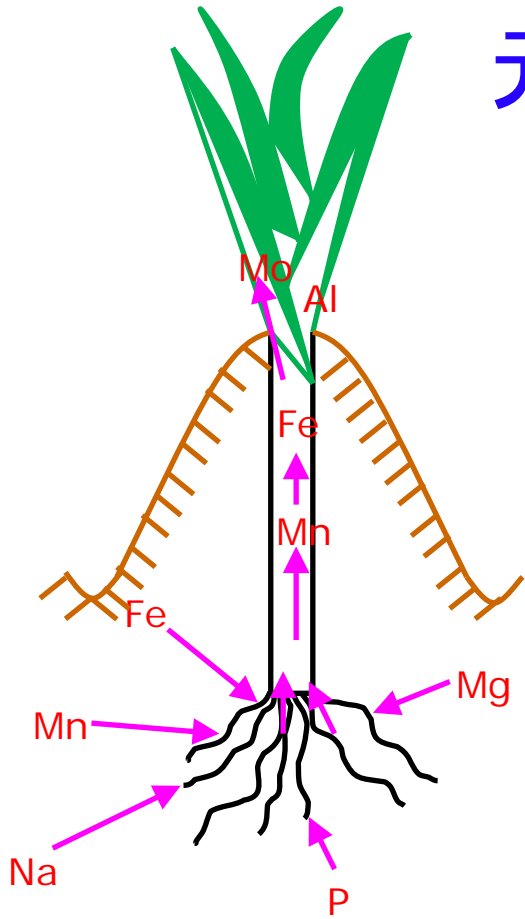
#### b-1 軽元素(C、N、O、S)同位体比

⇒様々な条件で変動するので細かい産地の違いを調べられるが、膨大なデータベースが必要

#### b-2 重元素(Sr、Pb)同位体比

⇒産地の同位体比がそのまま移行するので信頼性が高いが、分析が煩雑

# 元素濃度組成による判別法



農産物の元素濃度組成は主に土壌の違いが反映される

# 元素濃度組成による判別法

- 1972年にフランス産ワインの産地判別に関する研究が報告された。
- 日本でも最も早い段階で研究が行われ、実用化された。

## (独)農林水産消費安全技術センター(FAMIC) でマニュアル化された産地判別法

- ネギの原産国判別
- 梅農産物漬物の原料原産地表示判定
- 黒大豆(丹波黒)の原産国判別
- ショウガの原産国判別
- ニンニクの原産国判別
- 乾しいたけの栽培方法及び原料原産地判別
- タマネギの原産地表示(北海道、兵庫県、佐賀県)判定

# 誘導結合プラズマ質量分析

## Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

### ICP-MS

原理：試料をプラズマ（7000°C程度の電離気体）中に導入することで元素をイオン化し、質量分析計により元素ごとに濃度を測定する

特徴：①一度に多くの元素を測定できる  
②100ppt（ $10^{-10}$ ：100億分の1）以下でも測定可能  
③7桁以上の広いダイナミックレンジ（1000万倍以上の濃度差の元素を同時測定可能）

元素測定では、最も汎用性の高い装置



# ニンニク

国産はどっち？



国産

中国産



## 国産と中国産ニンニクの分析結果

元素	国産 (n=47)	中国産 (n=32)
Ba	1.14 ± 0.98	1.05 ± 0.35
Ca	268 ± 75	371 ± 44
Fe	16.0 ± 9.0	32.0 ± 9.0
K	$13.2 \times 10^3 \pm 1.9 \times 10^3$	$15.6 \times 10^3 \pm 2.3 \times 10^3$
Mg	573 ± 95	877 ± 134
Mn	5.7 ± 1.3	8.9 ± 1.2
Na	51 ± 25	270 ± 103
P	$3.91 \times 10^3 \pm 0.78 \times 10^3$	$4.27 \times 10^3 \pm 0.48 \times 10^3$
Sr	0.75 ± 0.39	3.22 ± 0.97
Zn	20.6 ± 9.1	19.3 ± 2.5
Li	0.00 ± 0.00	0.03 ± 0.01
Cu	2.7 ± 1.0	4.9 ± 0.7
Rb	3.7 ± 2.3	4.6 ± 2.1
Mo	0.93 ± 0.91	0.11 ± 0.04
Cd	0.088 ± 0.082	0.053 ± 0.032

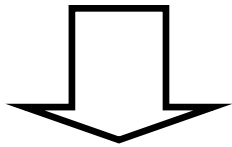
測定値は乾燥重量あたり、平均値±標準偏差 ( $\mu\text{g/g}$ ) で表示

1%の水準で有意差のある元素

# 線型判別分析

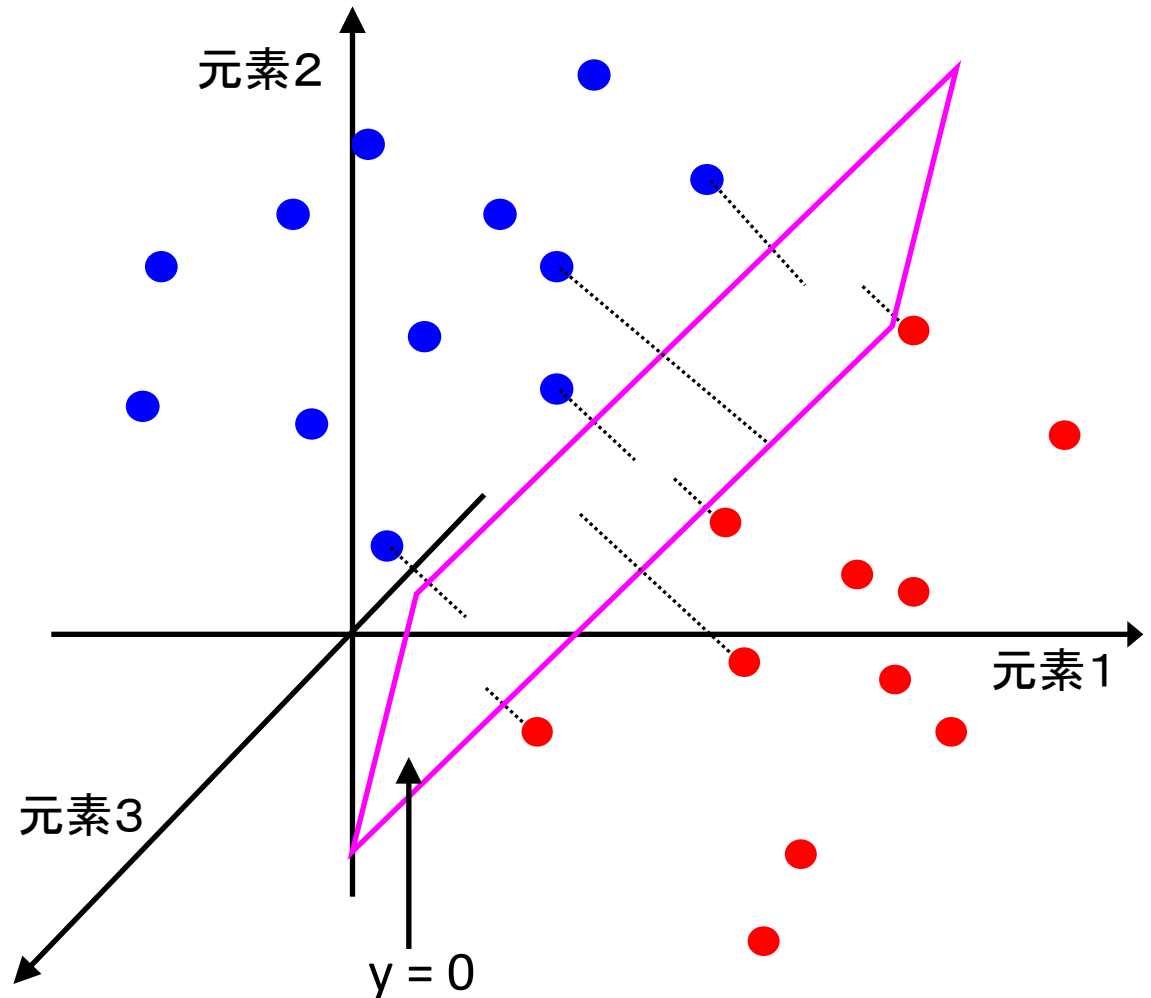
## モデリング

判別に有効な変数を選別し、  
それらの変数に重み付けし  
た線型関数( $y$ )を構築



## 分類・予測

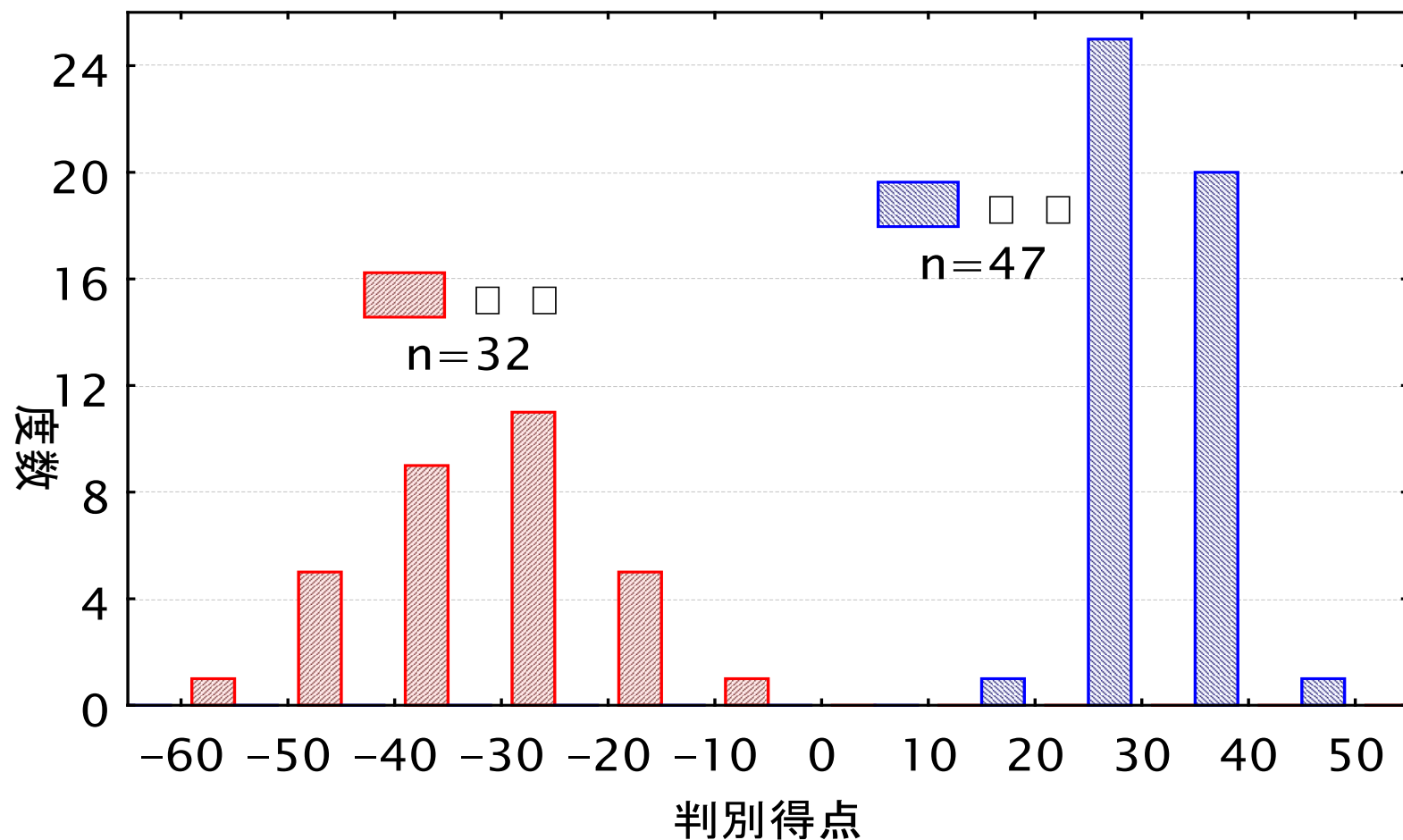
選別した変数についての多次  
元空間の中に分布する試料  
を構築した境界面 ( $y = 0$ )で分  
類



線型判別分析のイメージ

3つの元素濃度を用いて2つのグループに分類する場合

Li、Na、Mn、Cu及びZnの5元素からなる判別関数を構築  
⇒ 79試料全てを正しく分類



10-fold cross validation

79試料 → 判別的中率100%



# SrとPb同位体比を利用した産地判別

## Sr の安定同位体: $^{84}\text{Sr}$ , $^{86}\text{Sr}$ , $^{87}\text{Sr}$ , $^{88}\text{Sr}$

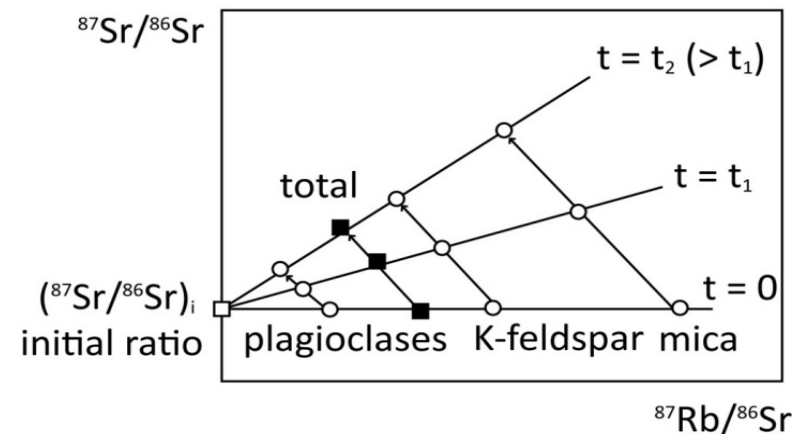
$^{87}\text{Sr}$  は  $^{87}\text{Rb}$  の  $\beta$ 崩壊により生成する。

岩石や土壌の  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  は母岩の地質年代と共に変動する。¥

$^{87}\text{Rb} \longrightarrow ^{87}\text{Sr}$  半減期:  $4.88 \times 10^{10}$  年

### Sr 同位体比の応用例

- 地質年代の決定
- 環境中の物質循環の解明
- 考古学試料の由来の推定
- さまざまな農産物等の産地判別



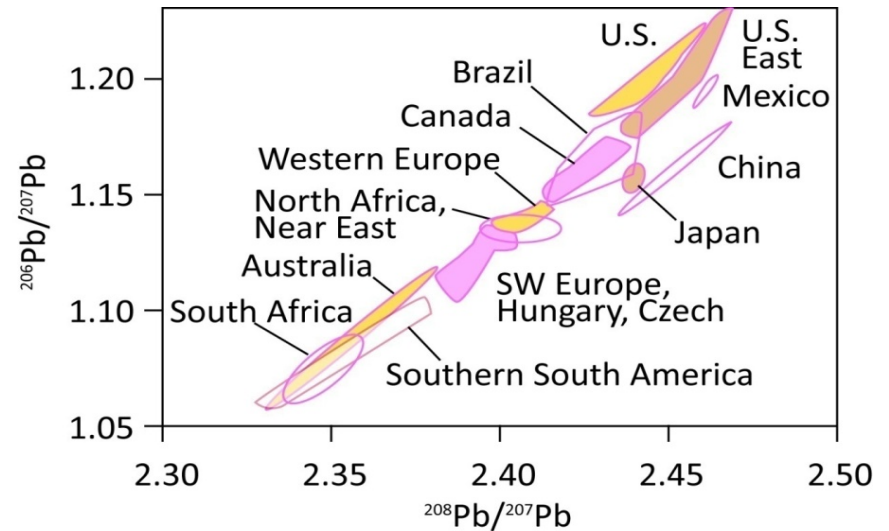
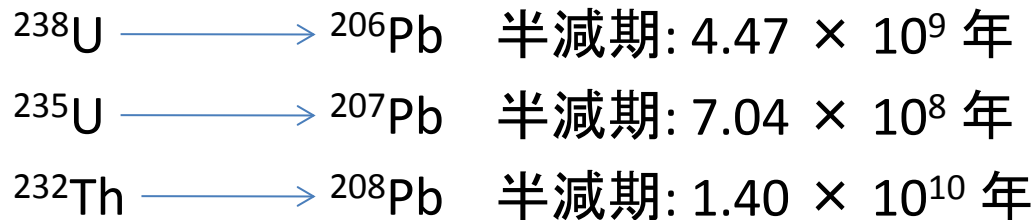
Rb-Sr isochron:

地質年代の決定に利用される。

Y. Yokoo: *Isotopic tracer techniques for diagnosing environmental circulatory system*, Univ. of Tsukuba, 2006 .

# Pb の安定同位体: $^{204}\text{Pb}$ , $^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}$

$^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ 及び $^{208}\text{Pb}$  はUとTh  
の $\alpha$ 崩壊により生成する。



## 大気粉塵のPb同位体比の二次元分布図

A. Bolhöfer, K. J. R. Rosman: *Geochimi. Cosmochimi. Acta*, vol. 65, pp. 1727, 2001.

## Pb同位体比の応用例

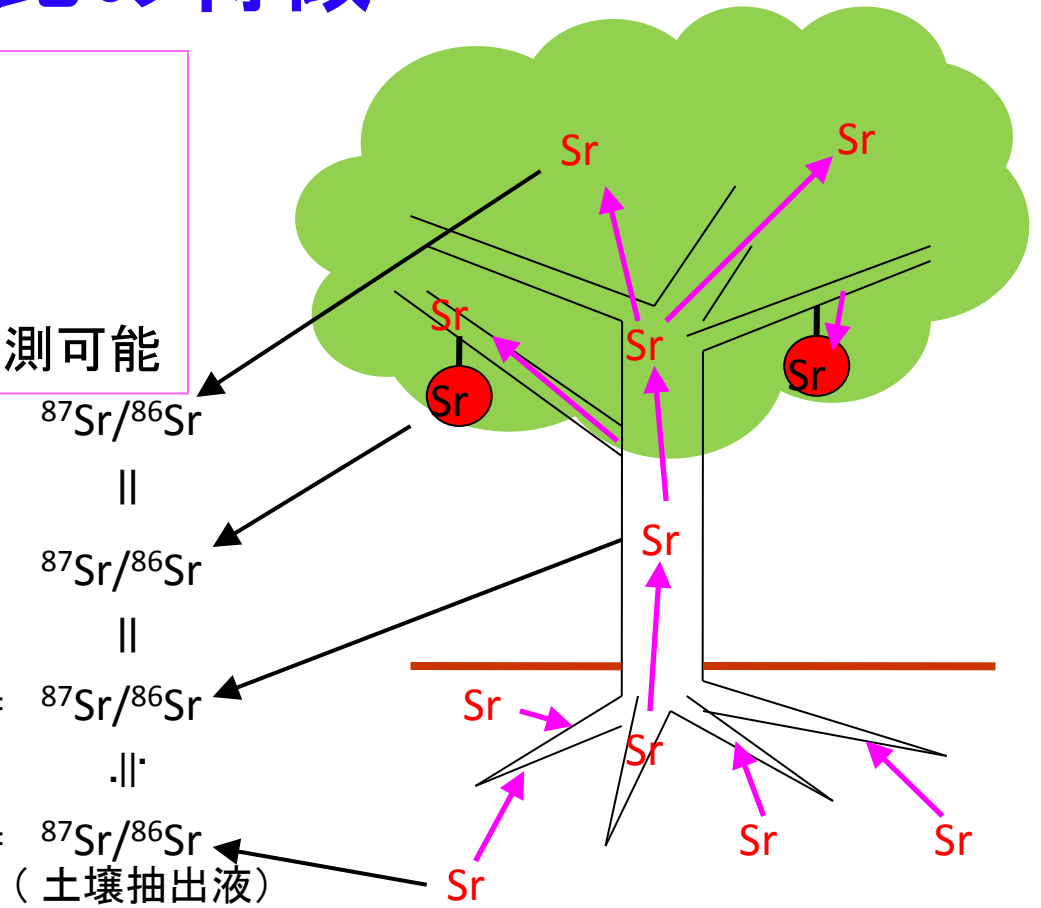
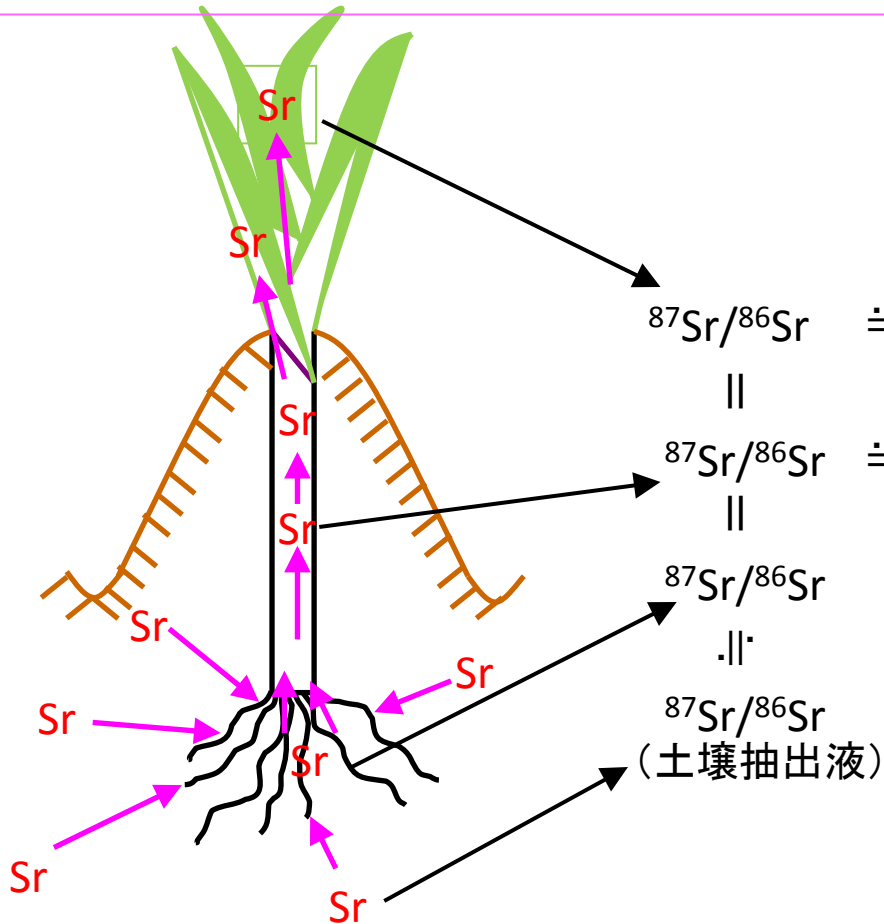
- 地質年代の決定  
地球の年齢(45.4億年)推定にも利用
- 環境中の物質循環の解明
- 農産物等(米、ワインなど)の産地判別

大気粉塵のPbは主に人間活動が由来

人間活動由来のPbが農産物に影響

# 重元素同位体比の特徴

1. 農産物の部位の間で同一
2. 異なる品目間で同一  
⇒品目別にデータを得る必要がない
3. 農産物と土壌抽出液の間で同一  
⇒土壌分析により農産物の同位体比を予測可能



同一の土壌と水を使った条件下で栽培された農産物の場合

# SrとPb同位体比の分析法

## 穀物の酸分解

試料: 2.5-10 g

← 70% HNO<sub>3</sub> 10 mL

DigiPREP加熱

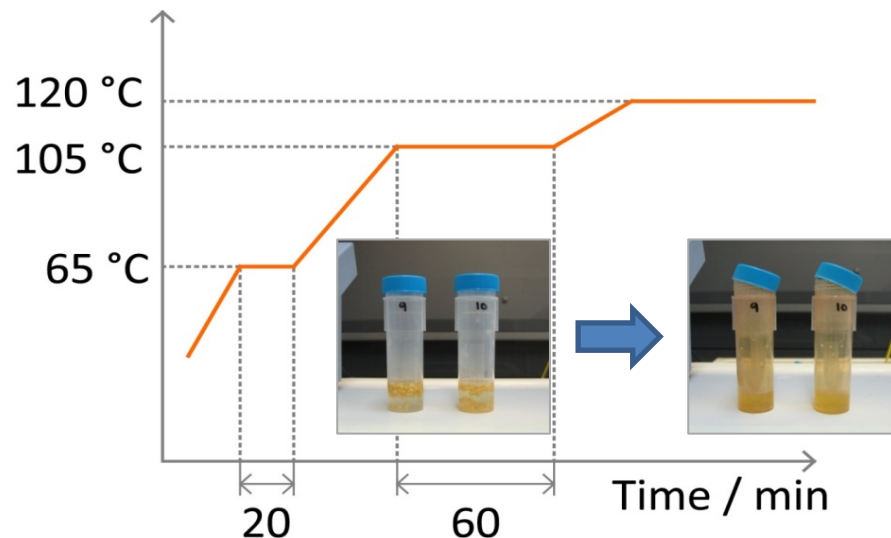
← 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 mL

120°Cで加熱、酸の揮散

← 70% HNO<sub>3</sub> + water

分解溶液

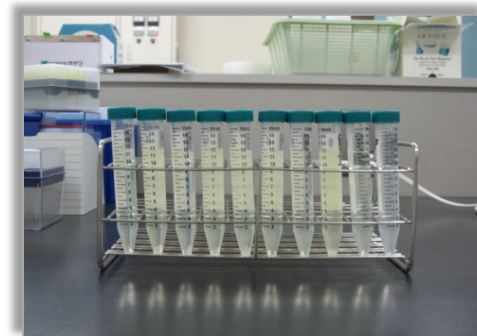
## DigiPREPの昇温プログラム



サンプリング

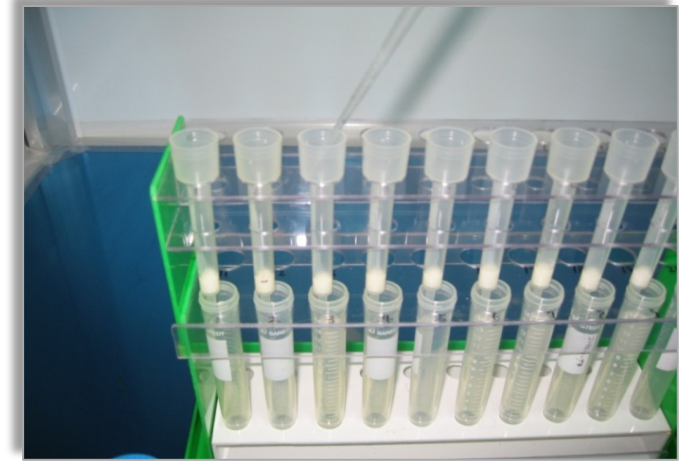
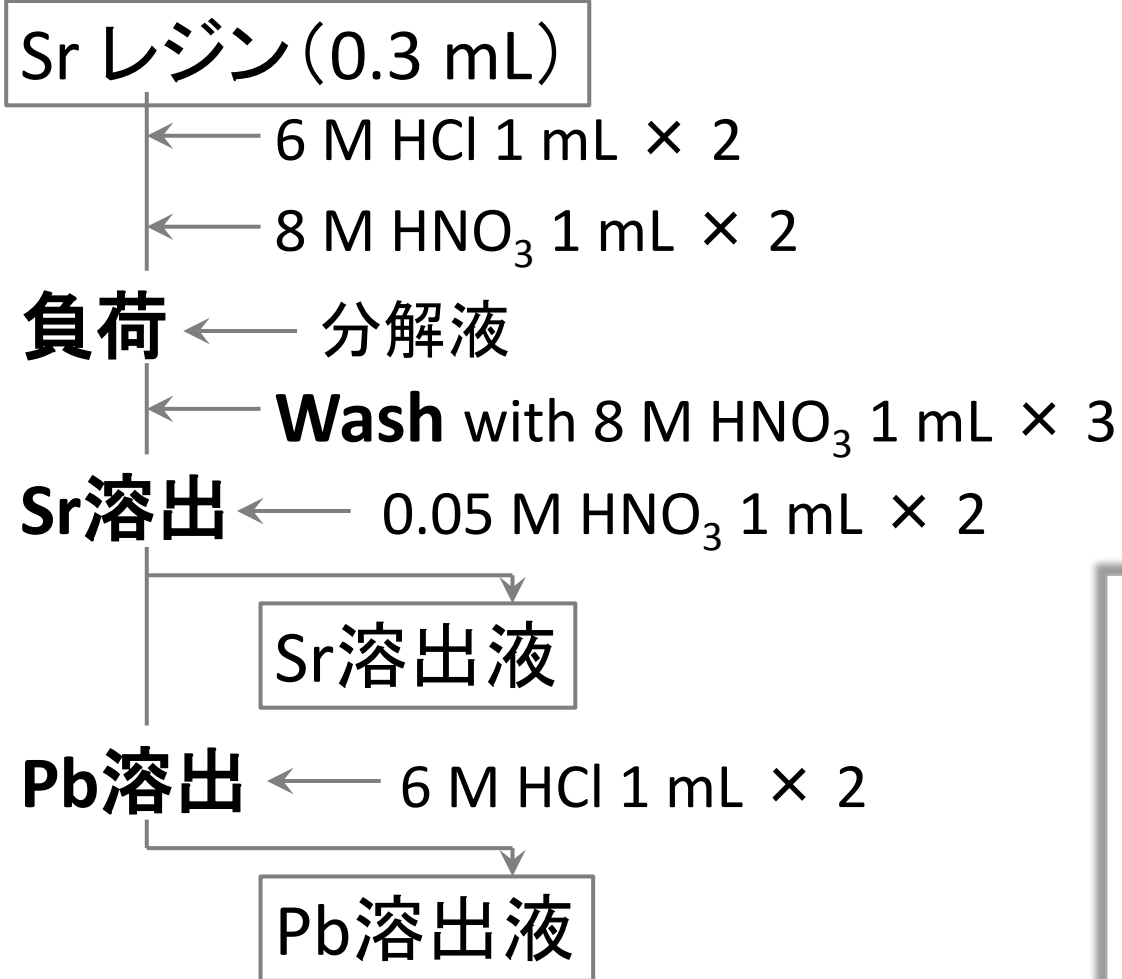


DigiPREPによる加熱

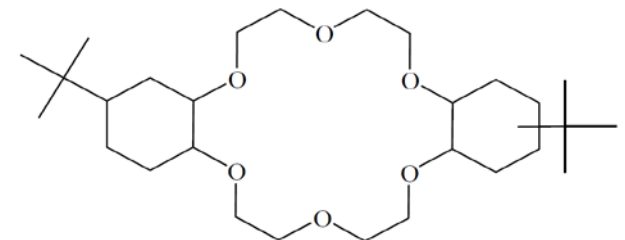


分解液

# SrとPbの分離・濃縮

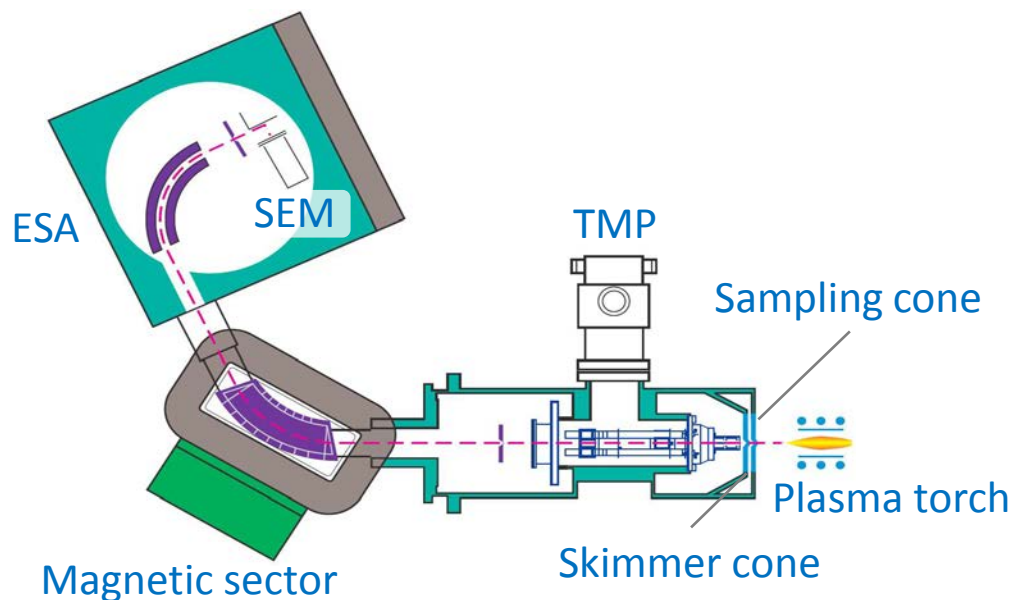


Srレジンの構造  
(Eichrom Technologies)



# 高分解能型誘導結合プラズマ質量分析計による測定条件

## Element2 (Thermo Fisher Scientific)



Element2



Spray chamber

### Plasma condition

RF power	1200-1300 W
Sample gas	1.00-1.04 L min <sup>-1</sup>
Auxiliary gas	1.00 L min <sup>-1</sup>
Cool gas	16 L min <sup>-1</sup>

### Data acquisition and evaluation

Mass window	5%
Sample time	0.001 s
Samples per peak	Sr: 200, Pb: 180
Integration window	5%
Integration times	Sr: 1500, Pb: 3000

分析不確かさ(RSD)

<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr: 0.06%

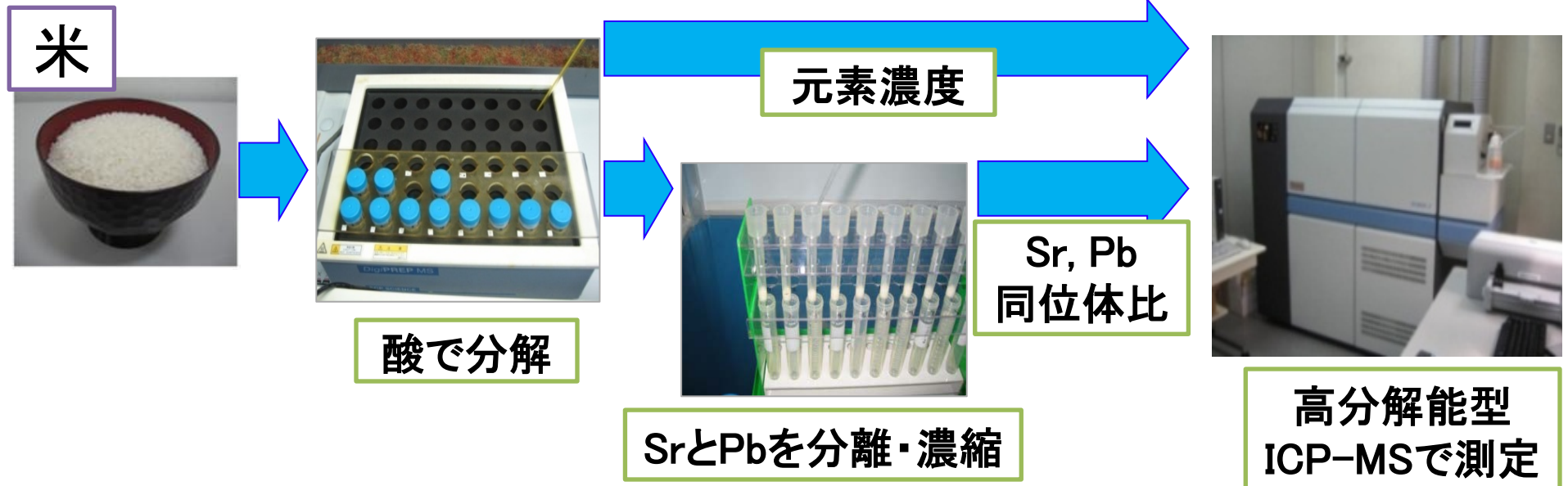
Pb 同位体比: 0.2%

穀物のSrとPbの同位体比を2日で分析可能

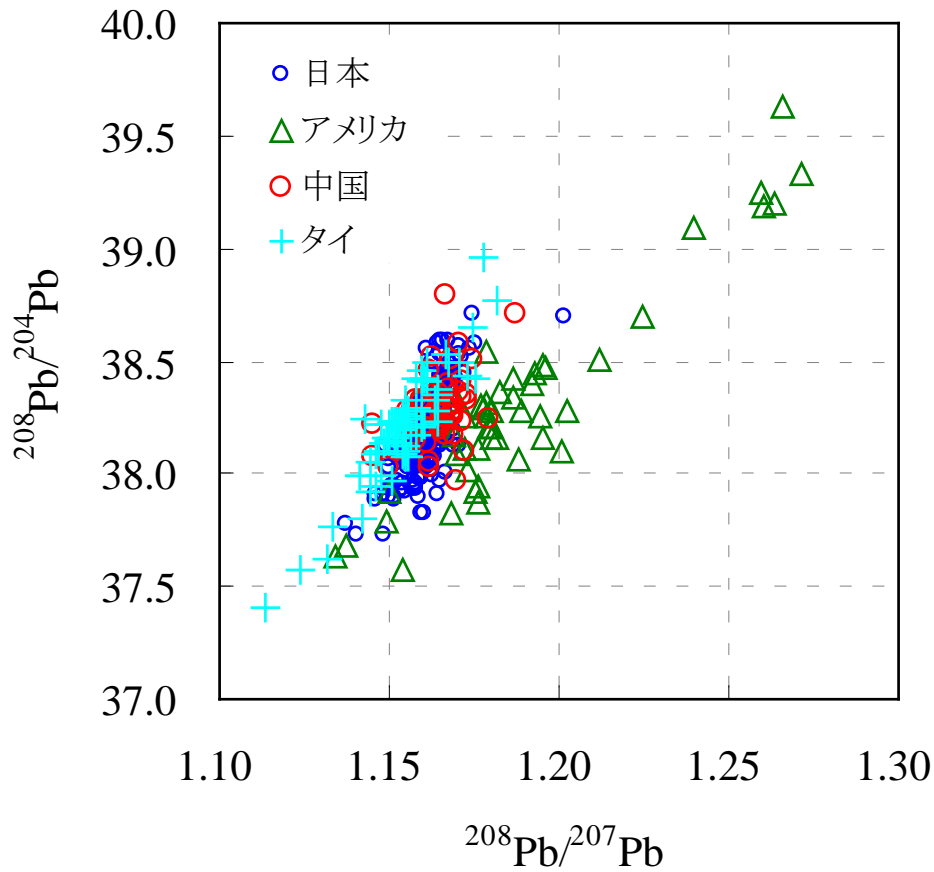
# 日本穀物検定協会が開発した 米の原産国判別法

## 次の分析を行う

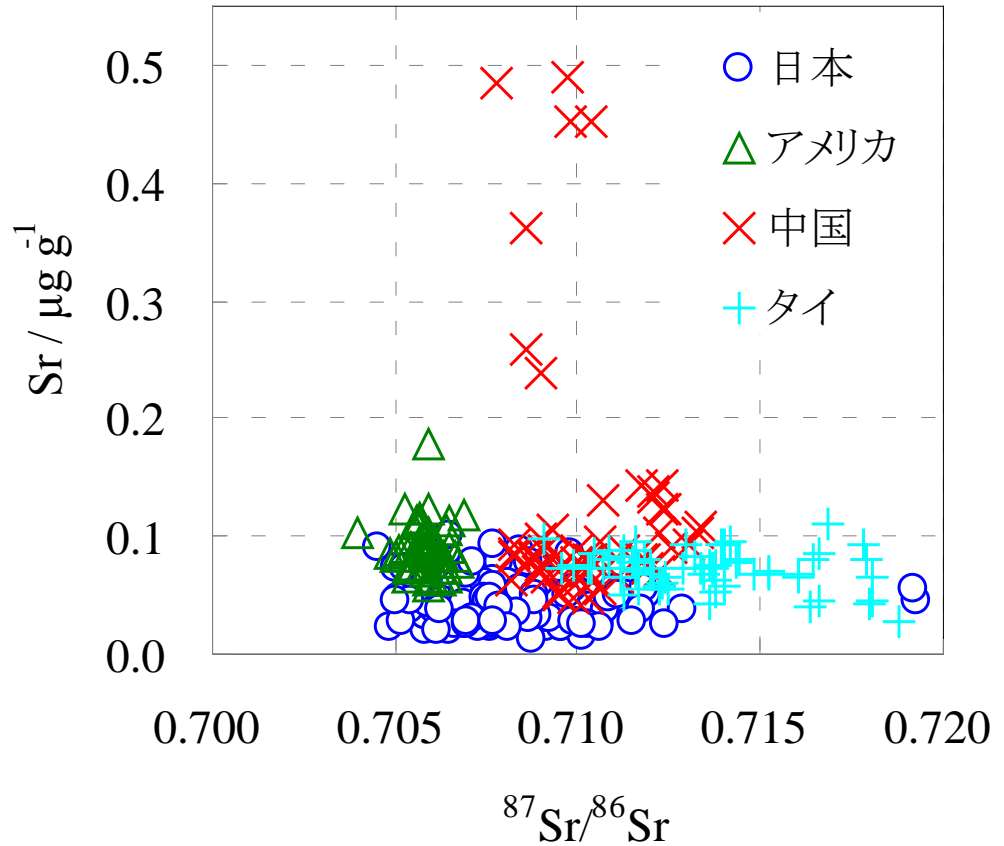
1. 8種類の元素 (Al, Fe, Co, Ni, Cu, Rb, Sr及びBa) の濃度
2. ストロンチウム同位体比 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )
3. 鉛同位体 ( $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ) 比



# 米の分析結果



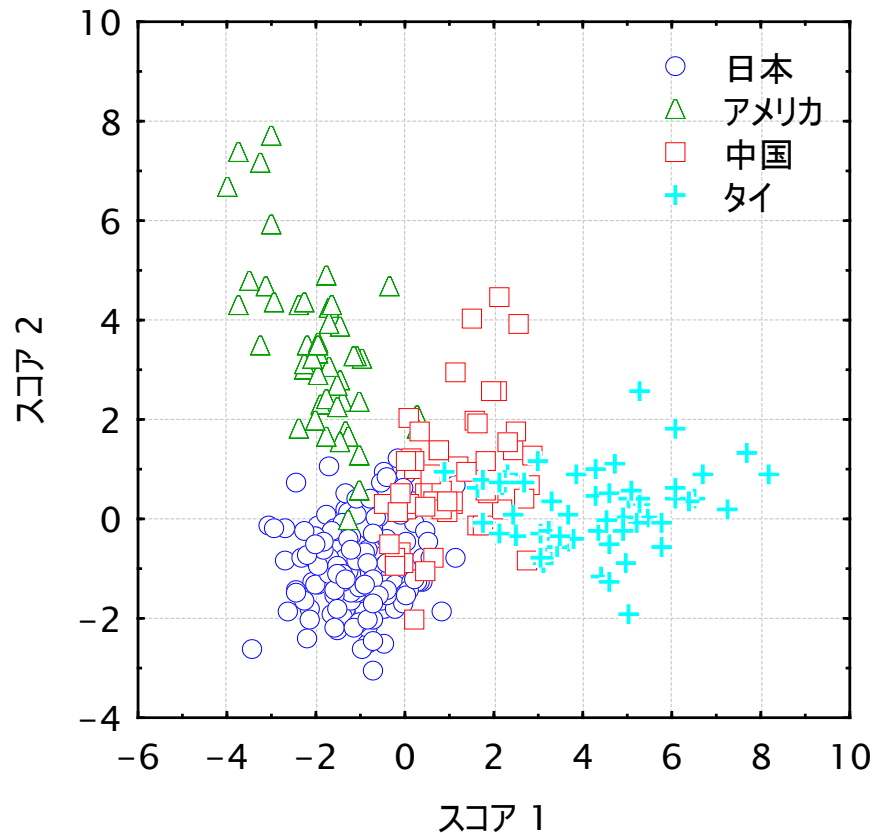
精米のPb同位体比の二次元のプロット  
(15個できる二次元プロットの1つ)



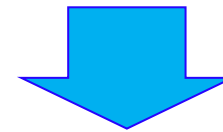
精米の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs Sr  
濃度のプロット



# 多変量解析により国を判別



3種類の多変量解析を組み合わせることで、日本及び主要な輸入国であるアメリカ、中国、タイ産の間で原産国を判別

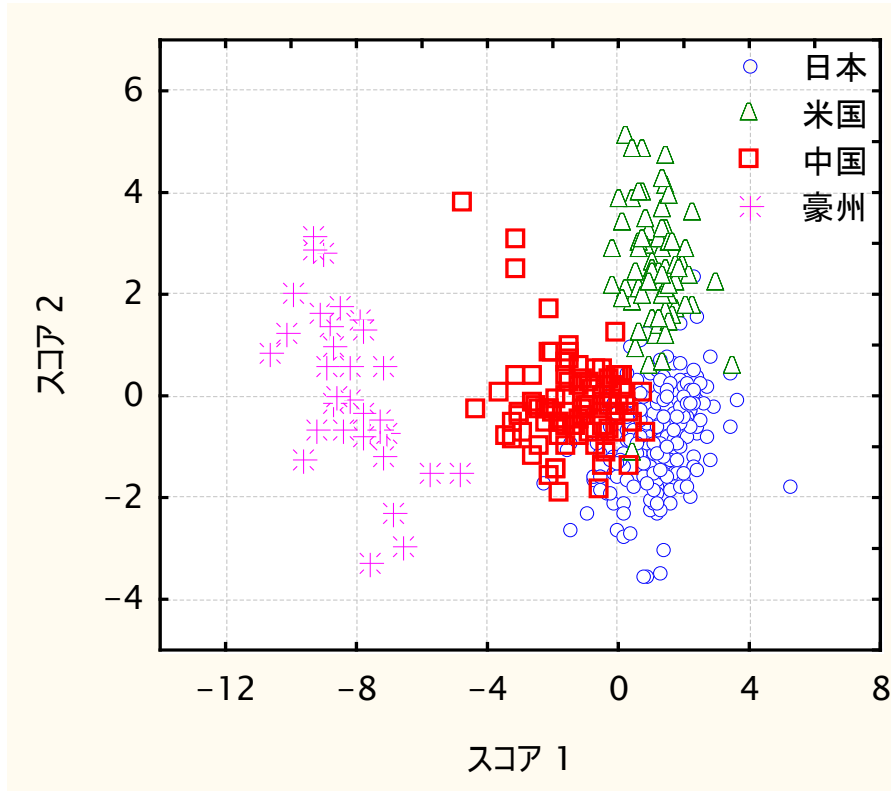


389点の米について判別した結果、日本産についての的中率は99%程度

線型判別分析により得られた各国の米のスコアのプロット(3次元プロットを2次元に投影)

K. Ariyama, et al., *J. Agric. Food Chem.*, 2012, 60, 1628.

# 多変量解析により国を判別



線型判別分析により得られた各国の米のスコアのプロット(3次元プロットを2次元に投影)

3種類の多変量解析を組み合わせることで日本及び主要な輸入国である米国、中国、豪州産の間で原産国を判別する基準を設定



445点の米のデータを用いて設定した基準により、98%程度の的中率で分類できた。

# 大麦

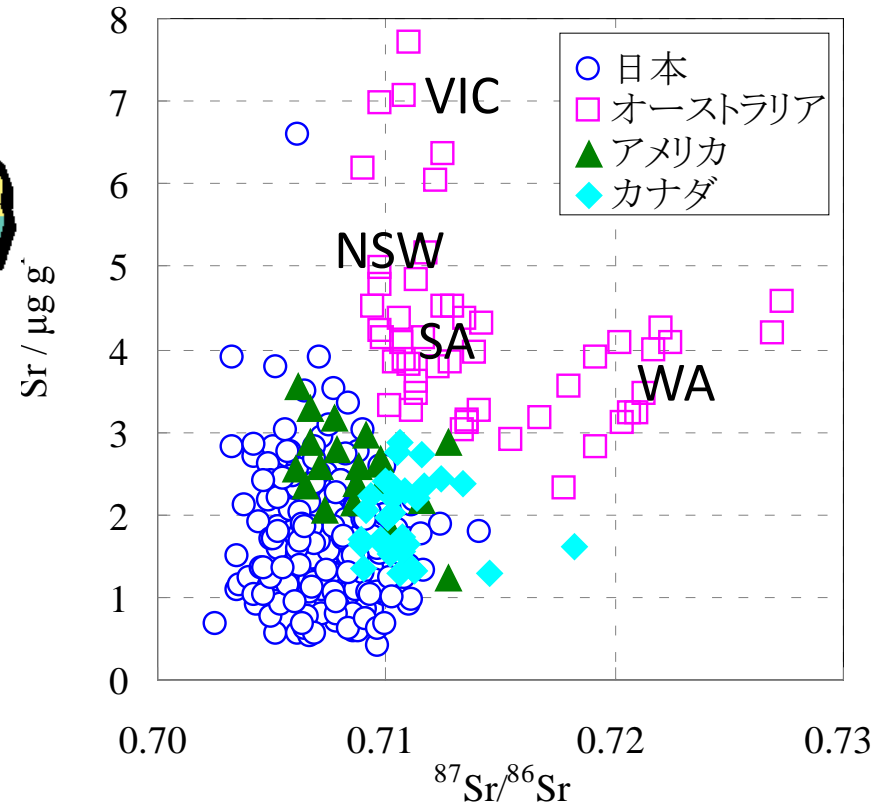
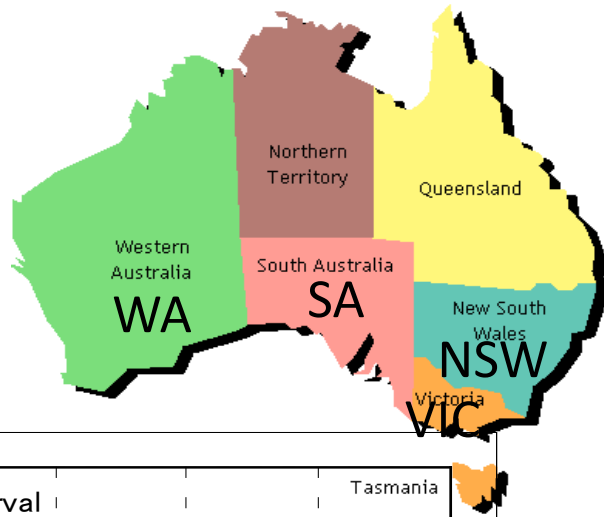


図 大麦の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs. Sr濃度のプロット

9元素 (Rb、Sr、Mo、Ba、Al、Fe、Co、Cu、Fe) 濃度及びSrとPb同位体比を用いて3種類の多変量解析を組み合わせることで、日本、オーストラリア、アメリカ、カナダ産の間で原産国を判別

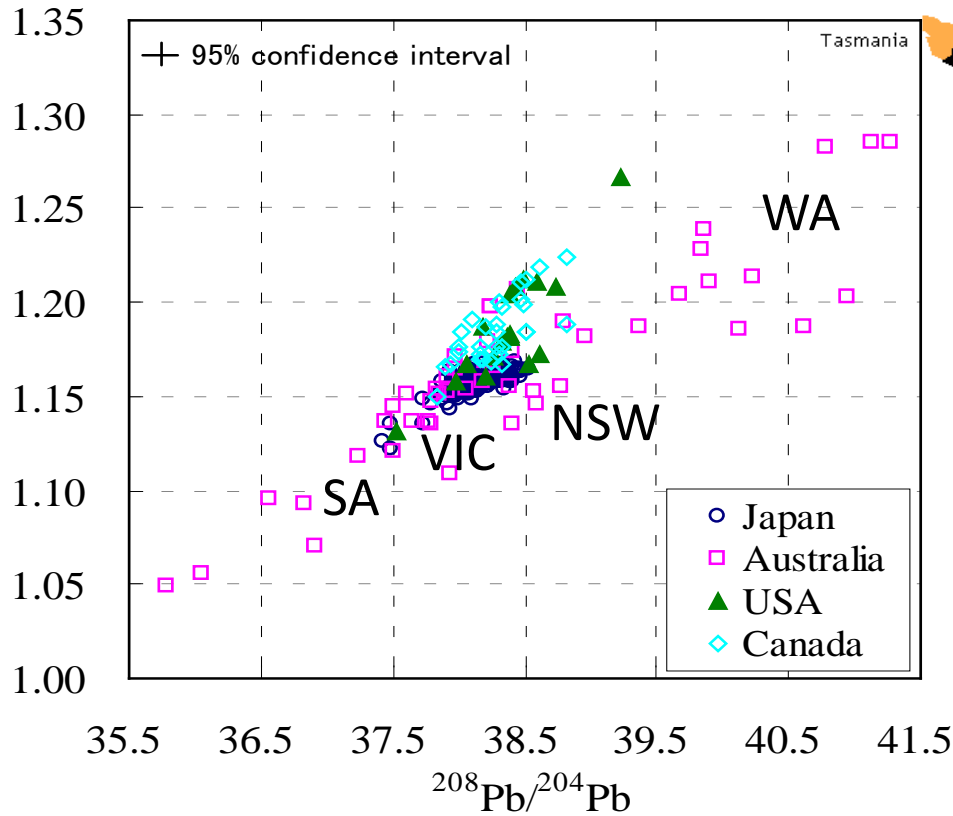
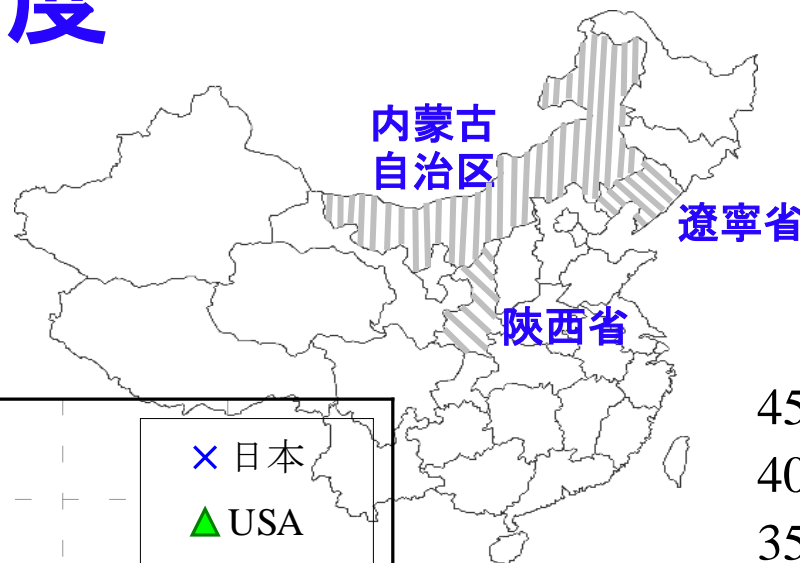


図 大麦のPb同位体比の二次元プロット

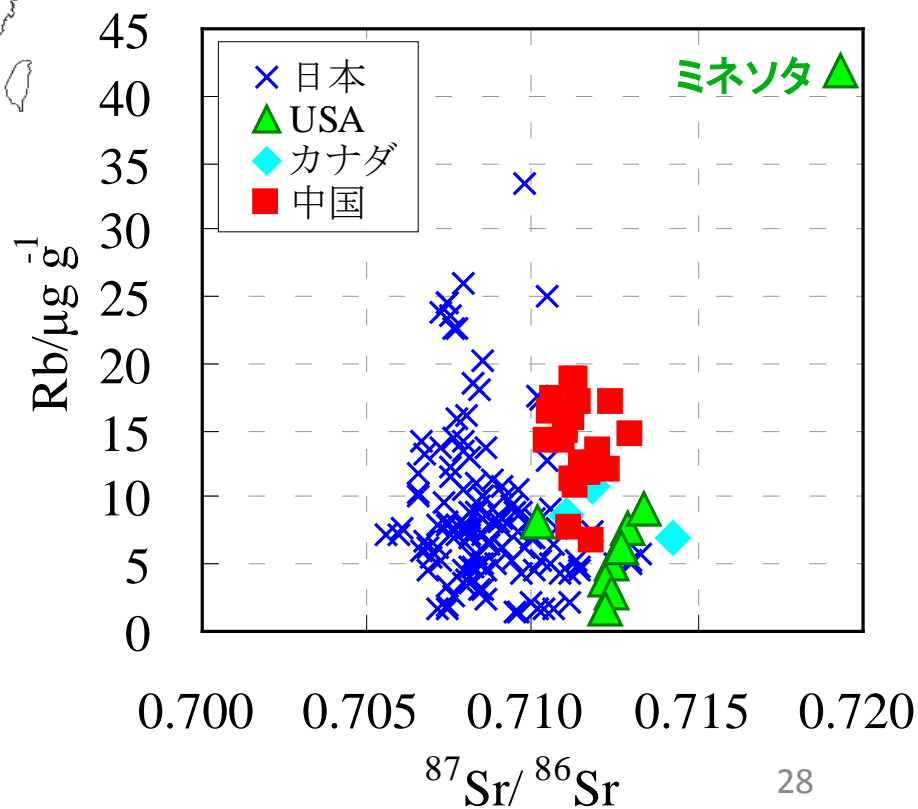
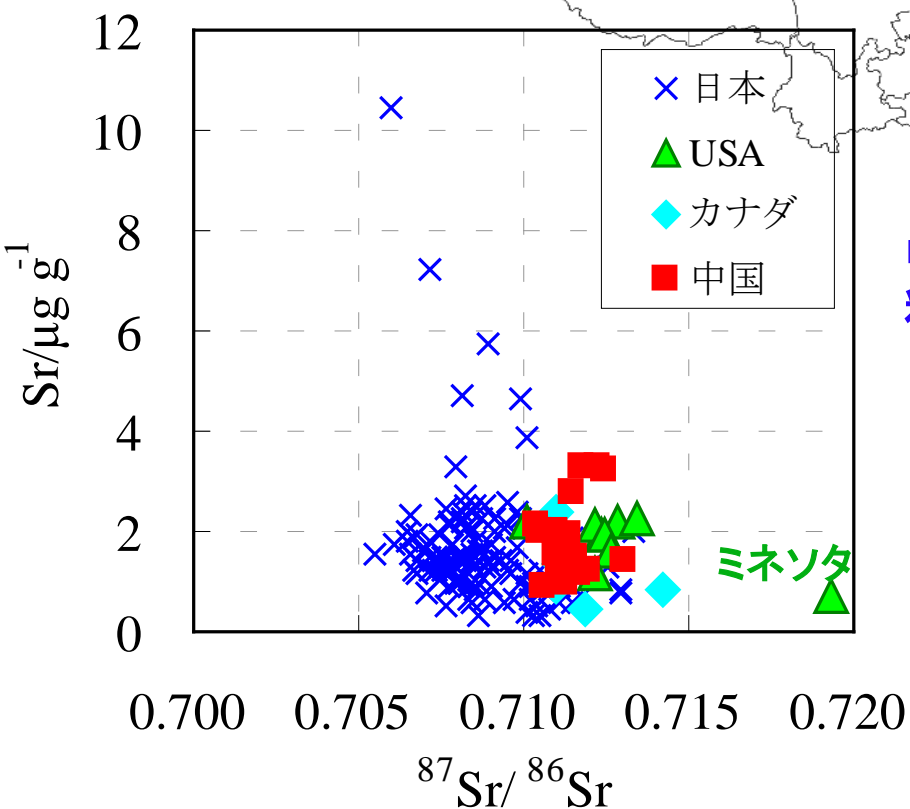
Pb同位体 (MS:204,206,207,208) 比の組み合わせから、分母分子の入れ替えを除けば、15種類の図ができる。

# 玄ソバのSr同位体比、SrとRb濃度



北米産試料の産地

中国産試料の産地



# 玄ソバのPb同位体比と多変量解析結果

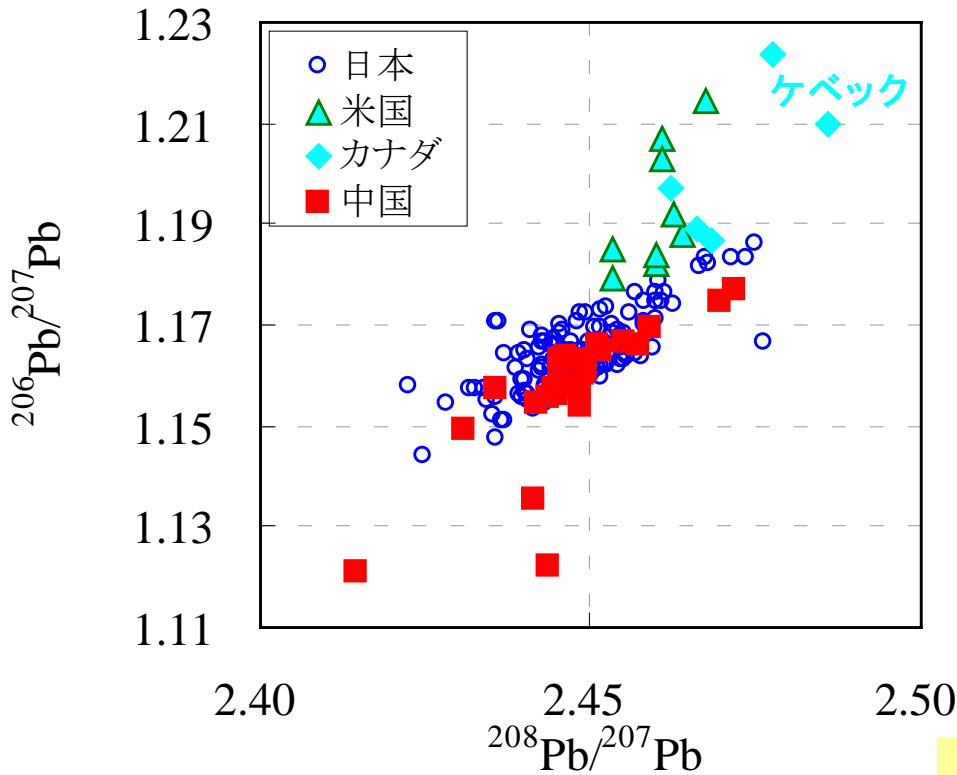


図 ソバのPb同位体比の二次元プロット

米国産とカナダ産は他の国から分かれて分布

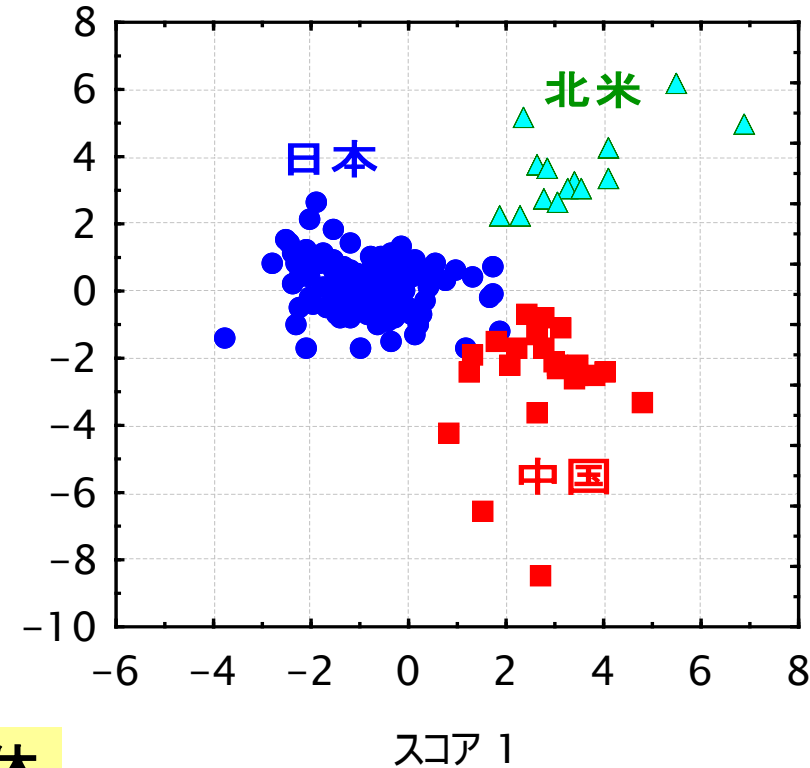
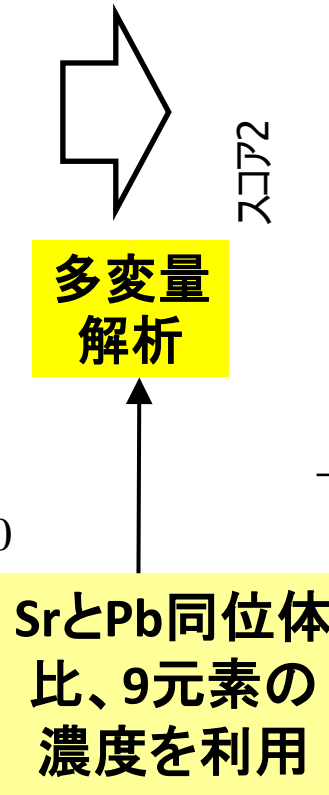
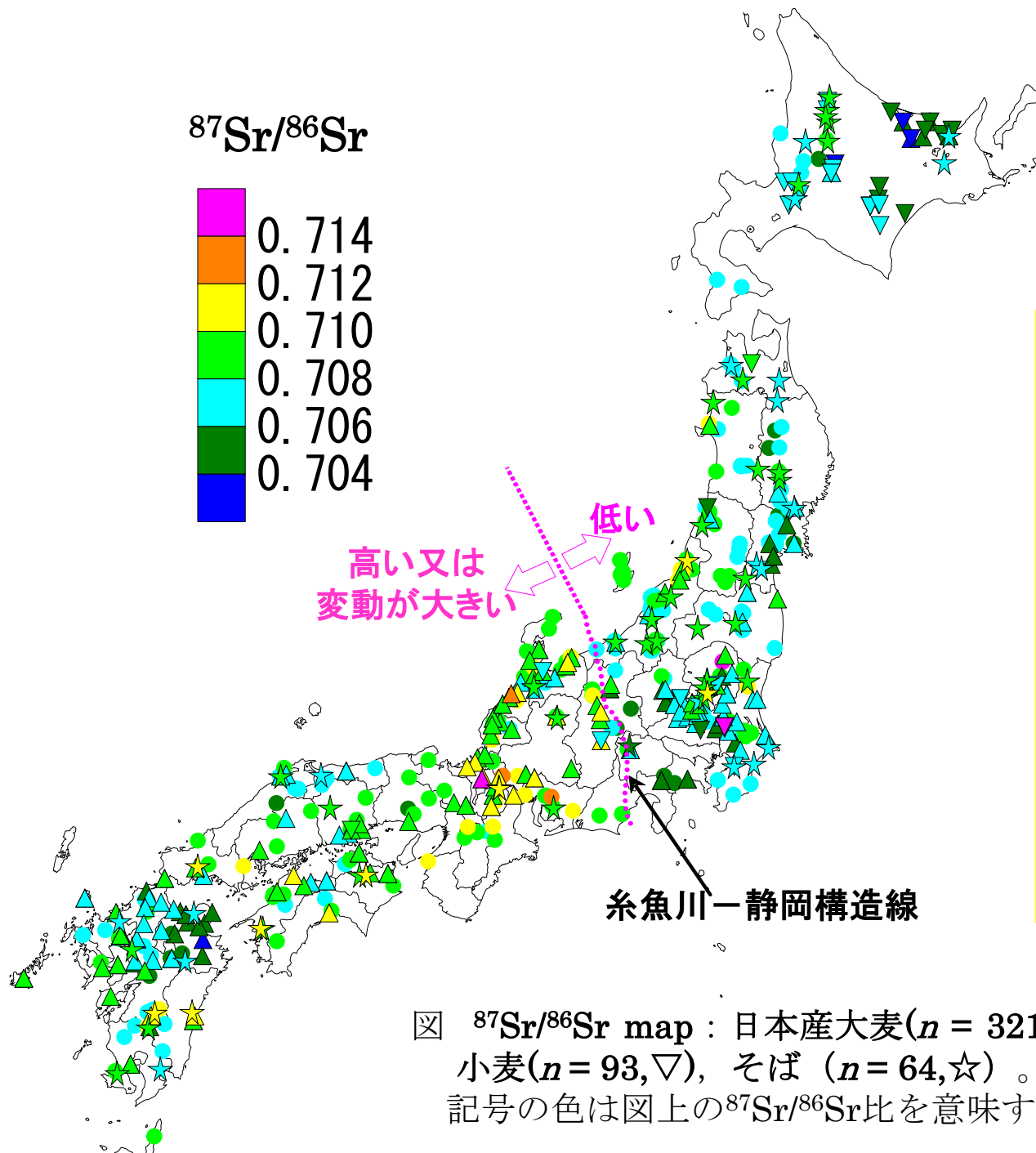


図 線型判別分析により得られたスコアのプロット

3種類の多変量解析の組合せにより、正しく分類

# $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ map



1. 北海道と東北地方の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は比較的低い値であった(0.704—0.710)。
2. 糸魚川—静岡構造線を境に北東側は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が高く、南東側は低く変動が大きい傾向であった。
3. 琵琶湖周辺の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は日本の他地域よりも高い値であった(0.708—0.714)。
4. 異なる品目でも同じ地域で生育した穀物は同じ同位体比となった。

図  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  map : 日本産大麦( $n = 321, \triangle$ ), 米( $n = 111, \circ$ ), 小麦( $n = 93, \nabla$ ), そば ( $n = 64, \star$ )。記号の色は図上の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比を意味する。