

無機元素分析による調製粉乳 製造地判別の可能性

森永乳業(株)分析センター 藤崎 浩二

製造地判別の必要性

数年前、日本製調製粉乳空き缶への中国製品の詰めかえ偽装事件という報道があった。中国のインターネット掲示板には、“日本製の調製粉乳の空き缶を高値買い取り”という書き込みが数多くみられた。2008年のメラミン入り粉ミルク事件以降、中国の粉ミルクの信頼は大きく落ち、少々高価でも外国製、特に日本製の調製粉乳を購入しようという動きが中国で広まった。そこに悪徳業者が目をつけたようで、日本製の調製粉乳の空き缶はニセモノ作りのために利用されたのではないかと報じられた。このニュースは調製粉乳の信頼を世界的に崩壊させかねない程衝撃的であった。

そのため、調製粉乳は加工食品だが、無機元素判別法を用いて、製造地判別ができないか検討を行った。しかし、無機元素判別法に限らず、ほとんどの産地判別技術は、農産物や水などの判別に用いられており、調製粉乳のような各種原料を組み合わせた加工食品に関しては、今まで判別は行われてこなかった。そのため、今回は判別モデル構築手法の検討から行った。

製造地判別モデル構築

はじめに日本と中国の調製粉乳を用いて半定量分析を行い、日本と中国で濃度差が表れた元素のスクリーニングを行った。その結果、9元素において日本と中国で濃度の違いが見られた。

ただし、これらの元素が原料由来である場合には、原料ロット間の差や製造時の原料変更などにより、構築モデルが崩れてしまう恐れが出てくる。

そのため原料由来の元素ではなく、製造地の影響を受けやすく、かつ時間的な変動が少ないと考えられる製造水由来の元素を用いて製造地判別モデルの構築に取り組んだ。

まず、先の9元素において、日本と中国での調製粉乳と製造水の各元素濃度の比較をICP-MSにて行ったところ、表1のような結果を得た。ルビジウム(Rb)とイットリウム(Y)は、日本と中国の調製粉乳と製造水にて濃度の高低が逆転している。これらは原料由来の元素と考えられるため、判別から除外した。プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、イッテルビウム(Yb)、ランタン(La)の4元素では、製造水では明確な濃度の違いが見られなかったため、原料由来と考えられ、これら

も除外した。またストロンチウム(Sr)は、調製粉乳の各ロット間での変動が大きく出てしまい、構築モデルがかなり不安定になると考えられ除外した。

最終的に残ったバリウム(Ba)とセリウム(Ce)が製造水由来の元素ではないかと推定され、この2元素においてモデル構築に取り組むことにし、サンプル測定、データ収集をICP-MSにて行った。

製造地判別技術の可能性

今回用いたサンプルは日本製と中国製の「はぐくみ」で、製造ロットが2009年10月から2013年3月までの37検体を用いた。製造日を42ヶ月という長期の幅を持たせたことにより、製造水の時間的な変化による構築モデルへの影響と、その期間に行われた原料変更がモデルに与える影響の2点を観察する事ができると考えた。

BaとCeの2元素に関してデータ収集し、エクセルファイルにてデータ解析を行った結果、日本製と中国製で明確にプロットが分かれた(図1)。製造期間の幅によるばらつきがない事を考えると、製造水の時間的な変化、原料変更などによる影響を受けていないと推測できた。

さらに、製造水由来の元素であるならば、同じ場所で製造している別種の

表1 調製粉乳と製造水の元素比較

	調製粉乳		製造水	
	日本	中国	日本	中国
Rb	6300	4800	0.083	0.54
Y	43	19	0.0034	0.0072
Pr	2.1	7.8	0.0003	0.0006
Nd	8.8	29	0.0006	0.0018
Yb	1.1	1.4	0.0030	0.0034
La	15	31	0.0018	0.0031
Sr	1700	3700	22	680
Ba	140	560	0.67	120
Ce	4.1	68	<0.0001	0.0024

($\mu\text{g/kg}$)

図1 BaとCeを用いた日本製と中国製の製造地解析結果

