

<平成 28 年度助成>

鉛同位体比を指標とした沿岸海産物の産地判定手法の確立

谷水 雅治

(関西学院大学 理工学部)

1. はじめに

ワカメは味噌汁の具材をはじめとして幅広い料理に使用されている。日本国内には多くの産地が存在するが、特に岩手県、宮城県の三陸海域、徳島県、兵庫県の鳴門海域が主要産地となっており、そこで収穫される三陸ワカメと鳴門ワカメが日本の生産量の約 80% を占めている¹⁾。しかしながら、養殖技術の発達もあり、中国、韓国からの輸入が近年さかんになってきており、特に安価な中国産のワカメの輸入量は急増している。外見からでは産地の判別は難しいことから、産地表示の不正確な商品が物流・販売される事態が発生しており、このような問題発生に伴い、科学的根拠に基づいた産地判別技術の確立が求められている。

ワカメの産地判別については軽元素（炭素・窒素）による安定同位体比を用いた方法²⁾、無機元素組成を用いた方法^{3, 4, 5, 6)}などが先行研究として報告されている。しかし前者の手法では、主要産地（三陸、鳴門、韓国、中国）の中で鳴門産のみが判別が可能であり、他の産地は判別できていない状況にある。一方、後者の無機元素組成を用いた方法では、無機元素組成は土壌によって異なるため、異なる原産地で同一品種の農作物が流通する場合有効である。ワカメにおいては鳴門産、中国産を判別できる可能性が示唆されている。しかし、微量元素組成を用いた手法は加工による影響を受けやすいという問題点がある。本研究では、微量元素濃度と鉛（Pb）同位体比のワカメの産地判別の指標としての可能性を検討した。微量元素濃度は、ひじき粉末認証標準物質（NMIJ CRM 7405-a）に認証値のある元素のうちの

いくつかの元素（Mn、Ni、Cu、Zn、Cd、Ba、Pb、Al、Fe、Sr）を選定し分析を行った。鉛同位体比については、鉛（Pb）には²⁰⁸Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁴Pb の 4 つの安定同位体が存在するが、4 つのうち後ろの 3 つは U、Th から放射壊変の寄与がある。地球表層に存在する鉛のうち自然起源の鉛は全体の数% であり、ほとんどが、有鉛ガソリンの燃焼、鉛の採掘と溶錬などによる人為起源の鉛で占められている⁷⁾。工業原料である硫化鉛鉱は国によって異なる鉱山から採掘されて利用されるため、地球表層で採取された様々な試料の鉛同位体比は、地域特有の値を持っている。先行研究では、海水中のサンゴ、大気微粒子中の Pb 同位体比の測定^{8, 9, 10)}などが報告されており、地域差がみられることがわかっている。河口域においてもその同位体比は変化しにくいいため、“指紋”情報となり、産地判別の有力な判断基準となることが期待される。

また、ワカメのような有機物試料中の微量無機成分の分析を行う際、まず有機物質の迅速かつ効率的な除去が必要となってくる。本研究では低温で有機物質の除去を行うことができるプラズマ灰化法を試みた。本手法では、酸素プラズマ中に高濃度に存在する中性の原子状酸素により、有機物中のアルキルラジカルの解離が原子状酸素による水素の引き抜きや C-C 結合への酸素の割り込みによって開始され、最終的にはカルボニル化を経た水と二酸化炭素への分解、アルキル基の小分子化が進んで気相に放出される¹¹⁾。低温で灰化処理を行うことができるため、揮発性の高い元素の損失を軽減し、無機成分の残存率を高くすることが可能であり、また、純酸素ガスのプラズマを用いることによって灰化時の実験環境

中からの元素混入が抑止され、微量元素が正確に定量できる。本研究では、ひじき粉末の認証標準物質を用いて低温乾式灰化による前処理法の最適化を検討し、再現性と元素回収率の良い前処理法を確立したのち、これをワカメ試料に適用した。

2. 分析試料と分析手法

低温灰化法の手法確立および得られた灰化試料の溶解のため無機酸の選定には、産業技術総合研究所発行のひじき粉末認証標準物質 (NMIJ CRM 7405-a)¹²⁾を用いた。ワカメ試料は国内および輸入ワカメを購入して分析に使用した。各試料名のうち、最初の大きい文字アルファベット 1 文字は産地名 (N: 鳴門、A: 天草、T: 鳥羽、S: 三陸、K: 韓国、C: 中国)、それにつづくアルファベットは製造者やより詳しい産地の市町村名に由来するものである。また、生ワカメの場合には最後に (-r) をつけて、乾燥ワカメと区別した。

試料は約 0.1 g をテフロン製時計皿に測り取り、プラズマ灰化装置で試料を灰化させた。プラズマ電力や酸素ガス流量、照射時間を最適化したのち、得られた灰化試料は濃度測定のために HF、HCl、HNO₃、H₂O₂ で酸処理を行って溶液化した。鉛同位体比分析については、濃度測定試料の一部を分取し、

既存の手法に従い陰イオン交換分離法を用いて Pb のみを単離した¹³⁾。

微量元素濃度の測定については、In 10 ppb 入り 1% HNO₃ 溶液を加えた溶液を、四重極 ICP 質量分析装置 (Perkin Elmer Sciex 社の ELAN DRC II) を用いて目的微量元素の各同位体 (⁵⁵Mn、⁶⁰Ni、⁶²Ni、⁶³Cu、⁶⁵Cu、⁶⁶Zn、¹¹¹Cd、¹³⁷Ba、²⁰⁸Pb、²⁷Al、⁵⁶Fe、⁵⁷Fe、⁸⁶Sr、⁸⁸Sr) を測定した。Pb 同位体比は Pb のみを分離した溶液を、二重収束多重検出型 ICP 質量分析装置 (Thermo Instruments 社の Neptune) を用いて測定を行った¹³⁾。

3. 結果及び考察

3-1 標準物質を用いた前処理法の確立

ひじき粉末の標準物質のプラズマ灰化法および、無機酸による溶液化の手法の最適化により得られた各微量元素の濃度を、認証値に対する残存率の%として図 1 に示した。図 1 からわかるように、Mn と Pb 以外の元素の回収率は 90% 以上と良好な結果が得られた。残存率の低かった Mn と Pb についても、回収率は Mn>65%、Pb>75% であり、残存率については高い繰り返し再現性が得られた。この最適化した前処理方法をワカメの分析にも適用した。

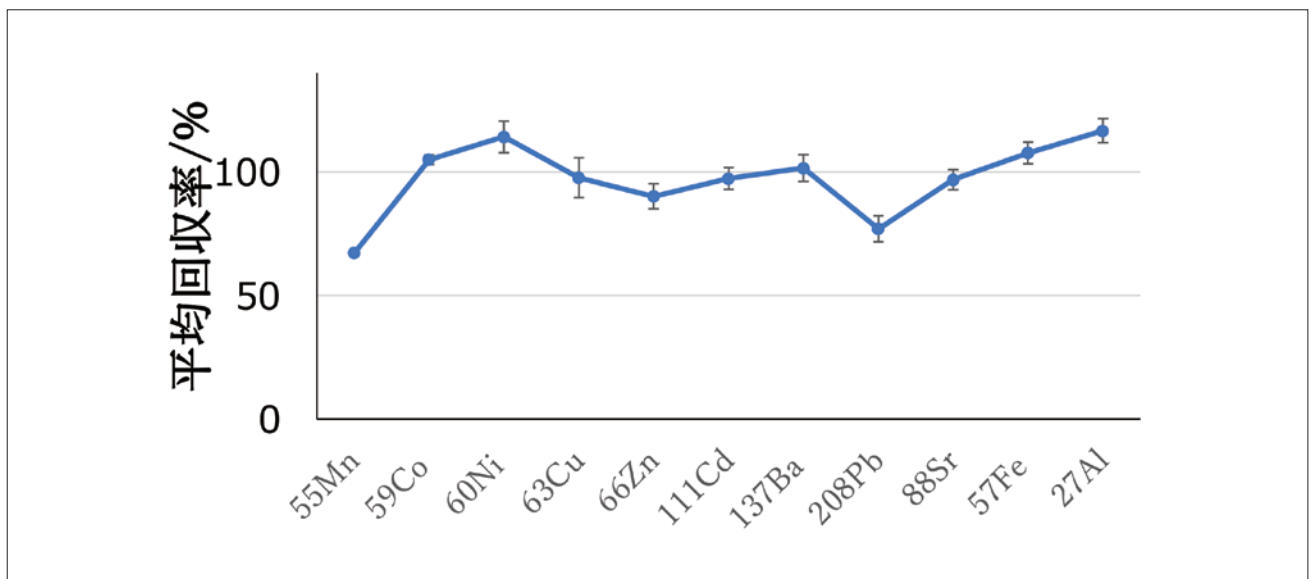


図1 低温灰化法を用いたひじき粉末認証標準物質中の微量元素回収率

3-2 ワカメ中の微量元素濃度組成の地域的特徴

各地域のワカメの含有微量元素組成の測定結果を、元素ごとにひじき標準物質の認証濃度に対する比として縦軸に表した図を図2に示した。図2に認められるように、産地によって多く含まれている元素が異なる傾向が見られた。先行研究³⁾ではMn、Baの元素濃度が日本産（三陸産・鳴門産）より中国産の方が3倍程度高いと報告されているが、この結果とは少し異なる結果となった。また、乾ワカメと同じ産地で採取された生ワカメ（-rの記号の試料）がある場合は同じグラフ内に結果を示した。先行研究¹⁴⁾では、原藻ワカメを100として湯通し塩蔵処理した際のワカメ中の微量元素の残存率を測定しており、本研究で測定している比較可能な元素Mn、Fe、Zn、Sr、Cd、Baの残存率のうち、MnとFeは

大きく変動している。一方、本研究で測定を行った原藻ワカメと乾ワカメを比較した結果、乾ワカメと原藻ワカメは共にほとんど同じ濃度パターンの傾向を示し、先行研究のような加工による濃度変化の濃度パターンへの影響はほとんどないと考えられる結果となった。ただし、Srを例にすると、元素の残存率の傾向としては原藻ワカメを100とした際の乾ワカメの残存率は約50～70%とかなり低い値となった。図2には掲載していないが、湯通し塩蔵ワカメについても分析を行っている。塩蔵ワカメの分析上の問題点として、高い塩分濃度のため、ICP-MSのアルゴンプラズマに起因する多原子分子イオンである $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ 、 $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}$ の ^{63}Cu 、 ^{65}Cu へのスペクトル干渉が認められた。湯通し塩蔵ワカメは、乾ワカメや原藻ワカメより塩分濃度が高いため、灰化前に数度繰り返し純水で洗浄を行い、塩分濃度を下げるこ

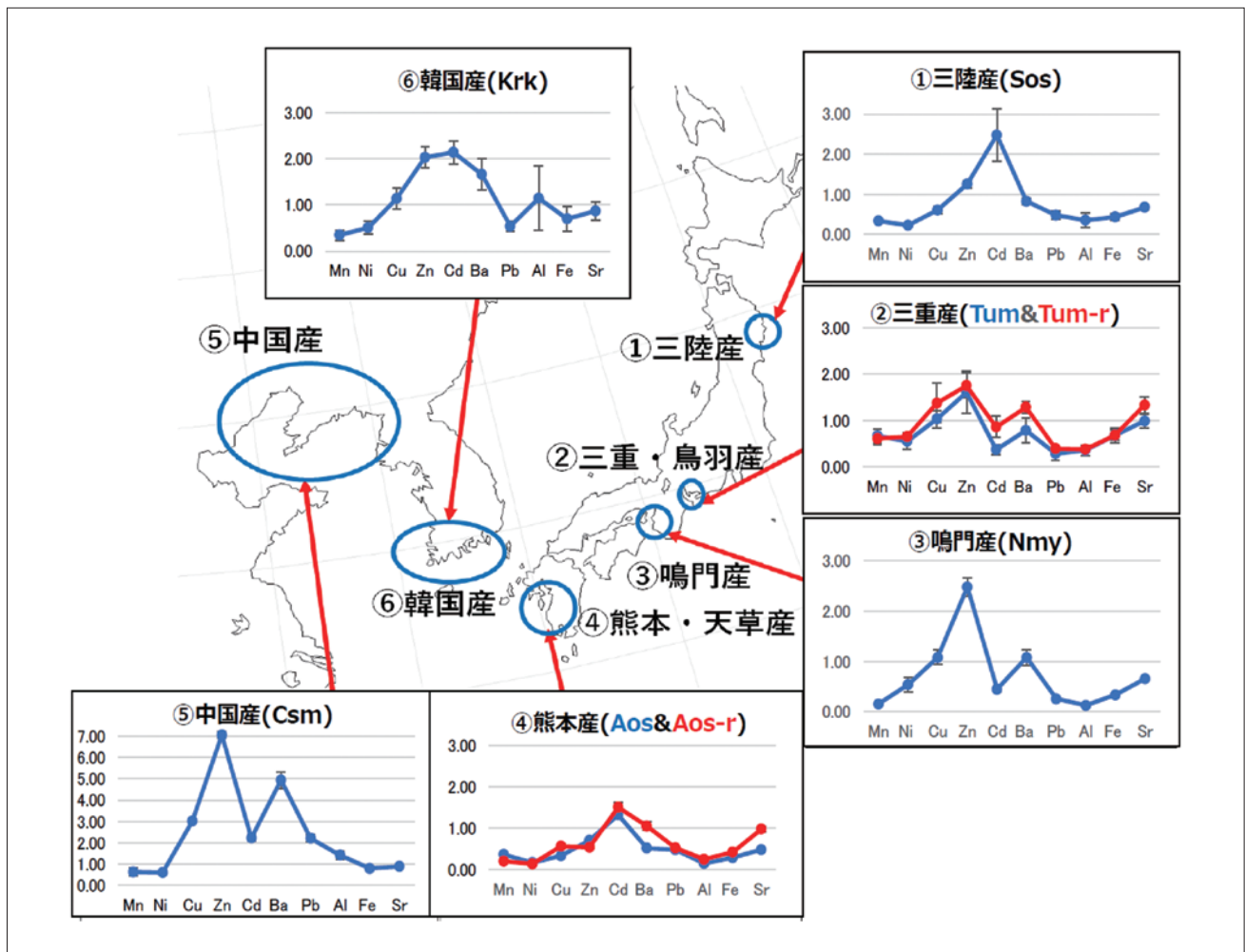


図2 各地域のワカメの微量元素濃度パターン

とにより、これらの第一遷移金属元素への干渉は低減できるかもしれない。

3-3 ワカメの鉛同位体比の地域的特徴

それぞれ試料についての鉛同位体比の測定結果を図3に示した。この図上では、国産ワカメと輸入ワカメの両者の間では異なる同位体比の傾向をもつことが示唆された。地球表層に存在する鉛のほとんどの起源は有鉛ガソリンの燃焼などの人為起源によるものであり、ワカメ中に含まれている鉛も人為起源によるものであると考え、国内産ワカメの広い同位体的傾向は、日本が工業用途で使用している鉛がオーストラリアから輸入された鉛であり、これが他の国を起源とする工業用途用鉛と様々な割合での混合の結果であることと整合的であると考えられる¹⁵⁾。この図3にみられる国産-輸入ワカメの両者の関係は、東アジア地域各国で人為起源的に放出された鉛同位体比の傾向とよく一致している⁸⁾。

4. 結論

ワカメ中に含まれる微量元素の定量法について、

低温プラズマ灰化法を利用して迅速かつ簡便に有機物を除去する手法を、ひじき粉末認証標準物質(NMIJ CRM 7405-a)を使用して確立した。この手法を様々な産地の乾燥ワカメと生ワカメに適用し、試料に含まれる微量元素濃度組成と鉛同位体比を決定した。微量元素濃度は、ひじき粉末の認証標準物質の認証値でそれぞれ規格化したもので比較した結果、産地ごとに特徴が表れた。鉛同位体比では、国内産と外国産(中国産・韓国産)の両者は異なる傾向を示した。これらの結果から、両指標を用いてワカメの産地判別が行える可能性が示唆された。酸素プラズマを用いた低温乾式灰化法は、従来の無機酸を用いた高温・高圧下でのマイクロ波による湿式分解法に比べて簡便であり、今後分析データ数を増やすことにより、産地判別の精度向上が期待される。

謝辞

本研究の実施にあたり、研究助成を賜りました公益財団法人 浦上食品・食文化振興財団および関係者の皆様に心より感謝を申し上げます。本研究は、関西学院大学理工学部 梅田由里子氏の実験上の技術支援により実施されました。鉛同位体分析は海洋研究

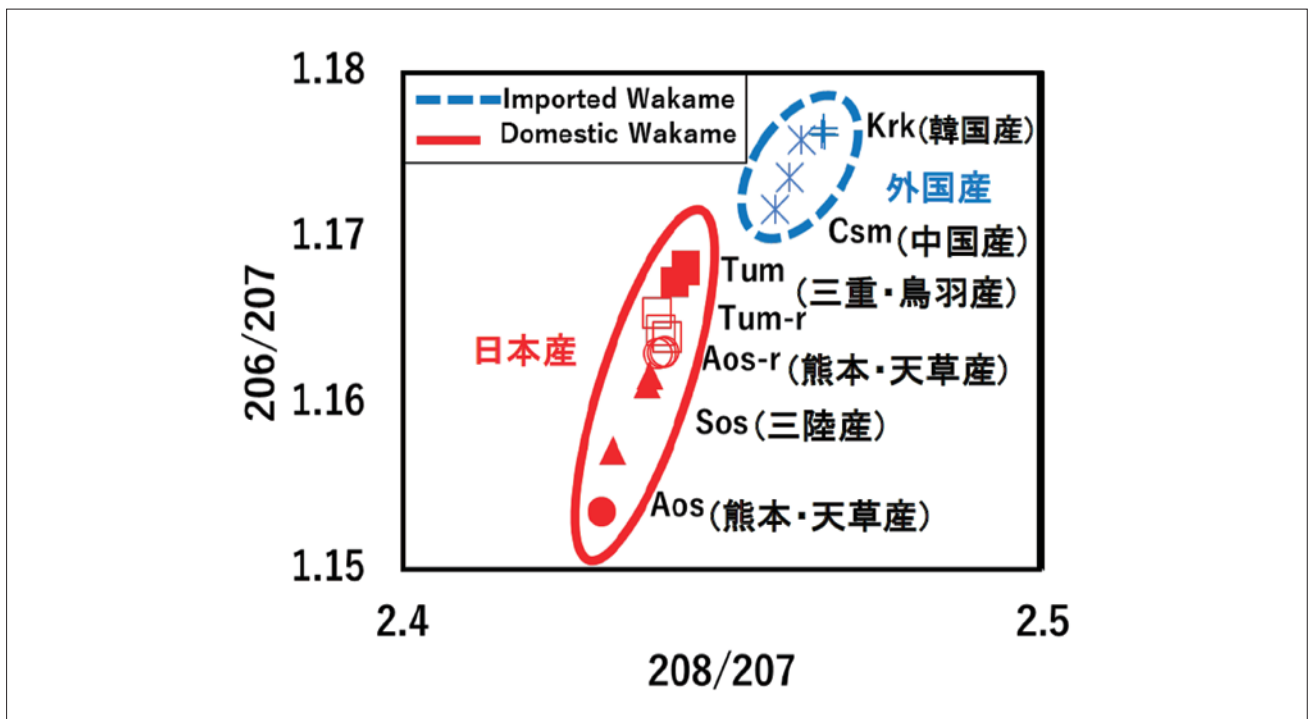


図3 国内産-外国産ワカメの鉛同位体比の分布

開発機構高知コア研究所の協力により実施されました。この技術支援と同位体分析のための旅費は、2018年度関西学院大学個人特別研究費によるフォローアップをいただきました。

参考文献

- 1) 西澤一俊, 新ワカメ入門, 日本食糧新聞社, 2010.
- 2) 鈴木彌生子, 國分敦子, 絵面智宏, 中山和美, 炭素・窒素・酸素安定同位体比分析による湯通し塩蔵ワカメの産地判別の可能性. 日本食品科学工学会誌 2013; 60: 1-10.
- 3) 諸橋保, 青山恵介, 浪越充司, 木村康晴, 服部賢志, 元素分析による湯通し塩蔵わかめの原料原産地判別. 日本水産学会誌 2011; 77: 243-245.
- 4) 鈴木彌生子, 國分敦子, 絵面智宏, 中山和美, 安定同位体比分析および微量元素分析による湯通し塩蔵ワカメの産地判別. 日本食品科学工学会誌 2014; 61: 134-138.
- 5) 鈴木彌生子, 國分敦子, 絵面智宏, 中山和美, 湯通し塩蔵ワカメの安定同位体比と微量元素組成の年次変化及び産地判別の可能性. 分析化学 2014; 63: 619-623.
- 6) 絵面智宏, 國分敦子, 安部洋俊, 濱田真子, 加藤栄一, 鈴木彌生子, 加工による影響を受けにくい微量元素組成による原藻わかめ, 湯通し塩蔵わかめおよび乾わかめの産地判別. 日本食品科学工学会誌 2016; 63: 427-432.
- 7) Settle D.M. and Patterson C.C., Lead in albacore: guide to lead pollution in Americans. Science 1980; 207: 1167-1176.
- 8) Inoue M. and Tanimizu M., Anthropogenic lead inputs to the western Pacific during the 20th century. Sci. Total Environ. 2008; 406: 123-130.
- 9) Bollhöfer A. and Rosman K. J. R., Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. Geochim. Cosmochim. Acta 2001; 65: 1727-1740.
- 10) Bollhöfer A. and Rosman K. J. R., The temporal stability in lead isotopic signatures at selected sites in the Southern and Northern Hemispheres. Geochim. Cosmochim. Acta 2002; 66: 1375-1386.
- 11) 穂積啓一郎, プラズマ灰化の機構と分析化学への応用. 表面化学 1984; 5: 416-425.
- 12) Narukawa T., Inagaki K., Zhu Y., Kuroiwa T., Narushima I, Chiba K., and Hioki A., Preparation and certification of Hijiki reference material, NMIJ CRM 7405-a, from the edible marine algae hijiki (*Hijiki fusiforme*). Anal. Bioanal. Chem. 2012; 402: 1713-1722.
- 13) Tanimizu M. and Ishikawa T., Development of rapid and precise Pb isotope analytical techniques using MC-ICP-MS and new results for GSJ rock reference samples. Geochem. J. 2006; 40: 121-133.
- 14) 絵面智宏, 國分敦子, 安部洋俊, 濱田真子, 加藤栄一, 鈴木彌生子, わかめの加工による微量元素組成変動と産地判別の可能性. 日本食品科学工学会誌 2015; 62: 484-491.
- 15) Hirao Y., Mabuchi H., Fukuda E., Tanaka H., Imamura T., Todoroki H., Kimura K., and Matsumoto E., Lead isotope ratios in Tokyo Bay sediments and their implications in the lead consumption of Japanese industries. Geochem. J. 1986; 20: 1-15.

Determination of the Geographical Origin of Coastal Farming Products from Lead Isotope Ratios

Masaharu TANIMIZU

School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University

Abstract

Wakame seaweed is familiar to Japanese as a food and is cultivated in several areas in Japan, mainly Sanriku and Naruto, but is now being imported from China or Korea due to a good return on investment. Because differences cannot be recognized based on appearance, cases of products with missing labels or accidental mislabeling are being reported, and a method for determination of their geographical origin based on scientific data is desired.

Previously, the geographical origin of wakame was investigated using the stable isotope ratios of light elements and trace elements. In this study, trace elements and Pb isotope ratios were determined after removing organic materials by the low-temperature ashing technique. Validation of the method was carried out using a seaweed CRM (Hijiki powder: NMIJ CRM 7405-a), and the trace element concentrations of wakame seaweed from various geographical origins were determined by ICP-MS. Pb isotope ratios were also determined by ICP-MS after Pb extraction via conventional anion exchange chromatography.

As a result, a variation in the trace element concentrations in wakame was detected, according to geographical origin. In addition, consistency in the concentrations in dried and raw wakame seaweed data from the same geographical origin was also observed. This preservation of trace element concentrations through food processing was different than those obtained in a previous study. In the case of their Pb isotope ratio, a clear difference between domestic and imported (China and Korea) wakame seaweed was observed. The geographical origins of domestic and imported (China and Korea) wakame seaweed may be distinguishable based on Pb isotope ratios and the relative concentrations of trace elements.