

エタノール・農産物等の同位体組成に関する調査研究

＜原材料・原産地評価のための適切なデータベース因子の抽出に関する研究＞

報 告 書

平成 31 年 3 月 31 日

一般社団法人日本海事検定協会

(理化学分析センター)

目次

1. はじめに	3
2. 背景（バイオマスプラスチックに対する取組み）	3
3. 研究目的	5
4. 分析サンプル	5
5. 分析方法	6
6. バイオベース度測定方法の原理	6
7. 分析結果	11
7-1 プラスチックサンプルの材質	11
7-2 安定同位体比の測定 1（バルク分析）	11
7-3 安定同位体比の測定 2 （キューリーポイント熱分解ガスクロ法）	14
8. 総括	16
【巻末資料】	18
9. 年度別成果	19
10. これまでの研究成果	20

エタノール・農産物等の同位体組成に関する調査研究

＜ 安定同位体比を用いたバイオマスプラスチックの判別 ＞

Abstract

バルク分析 IRMS 測定によって原料判別プロットを適用することで、プラスチック及びその原料に使われた植物の情報（C3 植物・C4 植物）を得ることができた。プラスチックのバイオマス測定に熱分解 GC/C/IRMS 法の適用は可能である。ただし、キューリーポイント熱分解法では多種類のフラグメントが生成するため、有効な GC ピークを選定して解析する必要がある。排除すべきピークは、微小ピーク、生成フラグメントが不安定な軽質成分及びベースラインの影響が大きな高沸点成分である。値付けされた標準 PE は、熱分解 GC/C/IRMS 法の標準として使用できることが確認された。

1. はじめに

安定同位体比分析装置を用いた研究として、これまで食の安心安全をテーマとした「食品の原材料/原産地識別」あるいは「食品の天然/養殖/化学合成品の判定」のための分析について研究を行った（巻末資料）。その成果を基に近年話題¹となっているバイオマスプラスチックの識別/鑑定に安定同位体比分析がどこまで適用できるかを本年度のテーマとした。

2. 背景（バイオマスプラスチックに対する取組み）

(1) 地球温暖化対策

地球環境について初めて開かれた国際会議は 1972 年のストックホルム国際連合人間環境会議であり、具体的に二酸化炭素排出量の数値規制²が提示されたのは 1988 年の先進国によるトロント会議である。その後、1995 年の第一回国連気候変動枠組条約締約国会議（COP1）において地球温暖化対策の必要性が合意された。1997 年地球温暖化防止京都会議 COP3 では京都議定書が締結され、6 種類の温室効果ガスについて初めて具体的に排出量削減を義務づける内容が盛り込まれた。

2015 年の COP21 パリ協定³では、2020 年以降の気候変動問題対策として、世界の平均気温上昇を産業革命以前に比べて 2℃より十分低く保ち、1.5℃に抑える努力をすること、そのため出来る限り早く世界の温室効果ガス排出量をピークアウトし、21 世紀後半には、温室効果ガス排出量と（森林などによる）吸収量のバランスをとることとされた。

(2) プラスチックに対する認識の変化

石炭・石油などの化石燃料の消費は地球温暖化・海洋酸性化への影響ばかりではなく、石油化学工業によって大量に製造・消費されたプラスチックによる環境負荷が大きな問題となっている。近年のこうしたカーボンニュートラルに対する動きとして、植物由来のバイオマスエタノールや持続可能性を考慮した木質ペレットなどの利用が進んでいる。また廃棄物として焼却されて二酸化炭素を排出する化石資源由来のプラスチックの代替として、バイオマスプラスチックの開発・製造が活発化している。こうした中、産業技術総合研究所と日本バイオプラスチック協会（JBPA）はバイオマスプラスチック度の分析/計算方法の規格化を進め、国際規格 ISO16620 の発行に至っている。

国内では平成 30 年 6 月に第四次循環型社会形成推進基本計画が閣議決定され、持続可能な社会づくりとの統合的な取り組みを目指すものとして、2025 年度に資源の循環利用率を上げる目

¹ 2018 年 9 月、カナダで開催された G7 の環境・海洋・エネルギー相会合のイベントで、中川環境相が、環境への影響が小さいバイオマスプラスチックの国内年間出荷量を、2030 年までに現在の 50 倍に当たる 197 万トンに増やすことを表明した。

² トロント目標「先進国が 2005 年の二酸化炭素排出量を 1988 年より 20%減らす。」

³ 国連気候変動枠組条約第 21 回締約国会議（COP21）および京都議定書第 11 回締約国会合（CMP11）報告

標が示された。ライフサイクル全体での徹底的な資源循環という項目にはプラスチック戦略が含まれており、国内外でバイオマスプラスチックに関連した動きが活発化していることが分かる。また、2006年から日本バイオプラスチック協会によってバイオマスプラ識別表示制度が発足したことにより、バイオベース度を算出することでプラスチック製品にはバイオマスマークを付けることが出来るようになった。

バイオマスプラスチックを取り入れることは、石油資源の節約、再生可能な有機資源の利用、温室効果ガスの二酸化炭素の排出量削減となるため、地球環境への対応に取り組むことを意味しており、バイオマスプラスチックの需要供給は今後ますます増加するものと予想される⁴。

バイオマスプラスチックの定義については、日本バイオプラスチック協会によって「原料として再生可能な有機資源由来の物質を含み、化学的又は生物学的に合成することにより得られる分子量1000以上の高分子材料」とされているが、国際的にはまだ統一されていない⁵。

(3) わが国のバイオエネルギーの活用実績

国際的な地球環境に対する動きの中で、わが国のカーボンニュートラル策としての中期目標は、2013年度を基準として、2030年度の温室効果ガス排出量を26%削減することが目標とされた。この目標を達成するため、現在、国と企業経済は省エネルギー化や、再生可能エネルギーの導入が進められている⁶。

わが国の再生可能エネルギーの導入実績としては、2009年から開始された、①エタノールを配合したバイオガソリン、②脂肪酸メチルエステル（FAME）を配合したバイオ軽油の製造・販売、③木材を原料とした木質チップ・木質ペレットなどの固体燃料による発電などが上げられる。しかしながら、2016年の実績では（2018年度エネルギー白書より）、バイオエネルギーの消費量は原油換算で1,597万klに過ぎず、一次エネルギー国内供給量51,227万klに占める割合は3.1%にしかならず、決して順調に普及しているとは言えない。その原因として、既存の石油化学プラスチック製品の生産コストに比べると、バイオ系プラスチックはまだ高価であり、その普及の最大の妨げになっている。とは言え、地球環境に係わる国際的な動きの中で、国策として再生可能エネルギーを増やしていかなくてはならない状況に変わりはない。

固体燃料によるエネルギー確保の面では、使用されている燃料はバイオ系ばかりではなく、プラスチックなど化石燃料を原料とした製品の廃棄物を使った燃料ペレット⁷が使われている実情もあり、化学分析による固体燃料のバイオベース度評価のための分析のニーズが創生された。また、プラスチック製品と言えばこれまで化石資源の消費と考えられてきたが、一方で100%バイオ資源から製造されるポリ乳酸などの開発も進められており、それを検証するための化学分析の必要性も高まっている。

このように、わが国としてバイオ燃料の活用を推進していかざるを得ない状況を背景として、本年度の研究テーマとして軽元素安定同位体比分析によるバイオマスプラスチックの簡易判別の可能性について検討するものとした。

⁴ 環境省・第四次循環型社会形成推進基本計画の概要（www.env.go.jp/circul/gaiyo_4_2）2019年3月閲覧

⁵ 日本バイオプラスチック協会（JBPA）HPから抜粋（www.jpbaweb.net/bp/bp_faq.htm）2019年3月閲覧

⁶ 経済産業省 資源エネルギー庁 HPから抜粋（www.enecho.meti.go.jp/tokushu）2019年3月閲覧

⁷ RDFは、家庭から分別収集した生ゴミ、紙ゴミ、プラスチックなどの可燃性一般廃棄物を主原料とする固形燃料をいう。RPFは、産業廃棄物として分別収集された古紙及びプラスチックを主原料とする固形燃料で、原料性質が一般廃棄物と比較して安定している。

3. 研究目的

バイオマスプラスチックの原材料を識別するための手法として、軽元素の安定同位体比によるバイオベース度測定の可能性・有効性を明らかにする。

(1) バルク分析 IRMS 法によるプラスチックのバイオ判別

測定手法として、これまでの研究によってバイオエタノール（醸造）と合成エタノール（石油由来）は炭素及び水素の安定同位体比を比較することで判別できることを確認しているため、その知見をもとに、プラスチックのバイオマス由来/石油由来の判別の可否について調査した。

(2) 熱分解 GC/C/IRMS 法によるプラスチック原料のバイオ判別

バイオ由来の原料と石油由来の原料を使って合成されたプラスチックはバイオベース度が100%にはならない。2種類以上の原料から合成されたプラスチックでは、どの原料がバイオ由来であるかが現行の手法では明らかに出来ない。そこで熱分解 GC/C/IRMS を用いて特別な前処理なしに、且つオンラインで原料のバイオベース度を測定する手法について検討した。

4. 分析サンプル

13種類のプラスチックサンプルはフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）によってその材質を確認し、素材毎に分類した。（表1）

本研究の目的は、石油由来とバイオマス由来のプラスチックを比較することにあるが、必ずしも十分な種類のサンプルが入手できなかった。選定したプラスチックの中でポリアミド（PA11など）・ポリカーボネートについてはバイオマスプラスチックが入手できていない。

バイオマスプラスチックを含めて市販のプラスチックの種類を表2に示す。

表1 分析サンプル

プラスチック		サンプル	
		石油由来	バイオマス由来 (一部含有を含む)
バラ緩衝材	Cellulose	—	○
アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン	ABS	○	—
ポリスチレン	PS	○	—
ポリアミド	PA	○	—
ポリカーボネート	PC	○	—
ポリエチレン	PE	○	○
ポリプロピレン	PP	○	○
ポリエチレンテレフタレート	PET	○	○
ポリ乳酸	PLA	○	○
計		8種類	5種類

5. 分析方法

安定同位体比分析装置への試料導入法として、固体のまま装置に掛けるバルク分析 IRMS 法と固体試料の熱分解生成ガスを装置にインジェクトする熱分解 GC/C/IRMS 法の2つの手法で分析を行った。

(1) バルク分析 IRMS 法

プラスチックサンプルをカッターで細分して必要量を採取して分析を行った。分析条件の詳細は表 3 に示す。

- ① 水素安定同位体比： TCEA/IRMS 法 (Thermal Conversion Elemental Analyzer / Isotope Ratio Mass Spectrometry)
- ② 炭素安定同位体比： EA/IRMS 法 (Elemental analyzer / Isotope Ratio Mass Spectrometer)

(2) 熱分解 GC/C/IRMS 法の検討

キュリーポイント熱分解インジェクタを使用し、ポリエチレンを熱分解して生成したガスをガスクロマトグラフィーに導入し、分離成分毎に安定同位体比を測定した。(表 3) 分析装置として Pyro-GC/C/IRMS⁸を用いた。

6. バイオベース度測定方法の原理

ISO16620-2 に代表される主なバイオベース度測定法の原理は、放射性同位体 ¹⁴C の量を測定するものである。

(1) バイオベース度と ¹⁴C (放射性同位体炭素)

自然界には、質量数 12 (¹²C)、質量数 13 (¹³C) 及び質量数 14 (¹⁴C) の炭素同位体が存在する。¹²C 及び ¹³C は安定同位体と呼ばれ、半永久的に崩壊しない元素であり、¹⁴C は放射性同位体と呼ばれ、β 線を出しながら崩壊して安定同位体 ¹⁴N になる元素である。放射性同位体がどれくらいの期間で崩壊していくかという目安に半減期 (放射性元素の数が始めの半分になるまでの時間) を用いることができる。¹⁴C の半減期は 5730 年であり、すなわち、¹⁴C は 5730 年経つと半分の量に減少する。

表 2 プラスチックの種類

ゴシック文字=選定したプラスチック

分類	プラスチック原料		
	石油由来 (以後、石油プラ)	石油由来+バイオマス由来 (以後、石油&バイオマスプラ)	バイオマス由来 (以後、バイオマスプラ)
生分解性	<ul style="list-style-type: none"> ● ポリビニルアセテート ● ポリグリコール酸 (PGA) ● ポリブチレンアジペート/テレフタレート ● ポリエチレンテレフタレートサクシネート 	<ul style="list-style-type: none"> ● バイオポリブチレンサクシネート ● ポリ乳酸ブレンド・ポリブチレンアジペート ● スターチブレンド-ポリエステル ● ポリブチレンテレフタレートサクシネート 	<ul style="list-style-type: none"> ● ポリ乳酸 ● PHA ポリヒドロキシアルカン酸
非生分解性	<ul style="list-style-type: none"> ● ポリエチレン (PE) ● ポリプロピレン (PP) ● ポリエチレンテレフタレート (PET) ● ポリスチレン (PS) ● ポリカーボネート (PC) ● ABS 樹脂 ● ポリブチレンテレフタレート ● ポリオキシメチレン ● ポリメタクリル酸メチル ● ポリウレタン 	<ul style="list-style-type: none"> ● バイオ PET (バイオベース度 5~30%) ● バイオ PTT ● バイオ PA610, 410, 510 ● バイオ PA1012, 10T ● バイオ PA11T, MXD10 ● バイオポリカーボネート (PC) ● バイオポリウレタン ● バイオ不飽和ポリエステル ● バイオフェノール樹脂 ● バイオエポキシ樹脂 	<ul style="list-style-type: none"> ● バイオ PE ● バイオ PP ● バイオ PA11 ● 11-アミノウンデカン酸 ● バイオ PA12 ● バイオ PA1010

- バイオマスプラスチックの分類は放射性炭素同位体分析 ¹⁴C によって確認したものではなく、サンプル表示情報に基づくものである。
- バイオ含有割合 (バイオベース度) についても表記情報に基づいてバイオマス由来と石油由来とに分類した。
- バラ緩衝材は非熱可塑性の天然有機高分子材料のセルロースを含む製品であるがバイオマスプラスチックには分類されていない。しかし再生可能な有機資源であることから測定サンプルに取り入れた。
- プラスチックの生分解性は重要な特性であるが、本研究はバイオマス由来原料の判定に重点を置いて調査したものである。

⁸ Pyrolysis-Gas Chromatography-combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry

地球上では ^{14}C が崩壊していく一方、宇宙からの宇宙線を受けて大気圏上層では常に ^{14}C が作られている。そのため地球全体で考えると、 ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{14}C のどれもが地球上での存在比 (%) はほぼ一定であり変わらない。炭素の天然存在比は $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C} = 0.99 : 0.01 : >10^{-12}$ であり、特に ^{14}C の存在量は超微量である。

植物は空気中の二酸化炭素を取り込んで光合成を行う。空気中の二酸化炭素には ^{12}C 、 ^{13}C 及び ^{14}C が含まれており、植物はそれらを体内に取り込むことから、植物から作られるエタノール、油脂、バイオマスプラスチックなどにも ^{14}C が含まれている。

それに対して十万年以上経過した化石燃料中の ^{14}C はほぼ崩壊し新たに供給されないため、 ^{14}C が存在せず、それを原料にした石油プラスチック中に ^{14}C は殆ど含まれない。

(2) 同位体測定法

^{14}C を測定するには、加速器質量分析計 (AMS) や液体シンチレーションカウンタ (LSC) を使用する。AMS は放射性同位体そのものを識別し計測するため、微量なサンプルで極めて高感度に測定できることから、 ^{14}C 量の少ない考古学等の年代測定にも使用される。しかし、装置が大型かつ高価で操作も複雑な機械であり、簡単に導入できる装置ではない⁹。

LSC は、放射性同位体が壊変を起こす際に放出する β 線を検出して、放射性同位体の量を測定する機械である。放射線が当たると発光するシンチレータという物質を含む液体と試料を混合し、機械にセットすればよいので比較的簡便である。しかし、発光した光が吸収されたり (クエンチング)、化学反応による疑似発光 (ルミネッセンス) 等が起こると正確に測定するのが難しくなる。また、天然の放射線を測定するためには、バックグラウンドを常に低く保たなければならない。試料が固体の場合は液体化する必要があり、ベンゼンを合成するなど複雑な前処理が必要になる場合もある¹⁰。

以上、 ^{14}C 放射性同位体の測定方法について述べたが、別に ^{12}C 及び ^{13}C の安定同位体比を測定するための装置がある。安定同位体比質量分析装置 (IRMS) と呼ばれる質量分析計で、前処理にさまざまな反応機器を取り付けることで、炭素、窒素、水素、酸素、硫黄等の軽元素の安定同位体比を測定することができる^{11,12}。軽元素安定同位体比は、物質の構成成分が置かれた環境をよく反映するとされ、農産物や食肉の原産地判別の研究や、地球環境上の生態系、水循環の研究等に使用されている装置である。

本研究は、この軽元素安定同位体比分析装置を用いて行ったもので、表 3 に分析条件の詳細を示す。参考表に各種同位体分析装置を示す。

⁹ 中村俊夫, 加速器質量分析とその放射性炭素年代測定への応用, 「加速器」 Vol.5, No.3, 2008 (197-207)

¹⁰ 遠藤治郎, II 液体シンチレーションカウンタ, 日本放射線技術学会雑誌, 64-69, 昭和 46 年 3 月

¹¹ 佐藤里恵, 鈴木彌生子, 元素分析/同位体比質量分析計 EA/IRMS を用いた炭素・窒素安定同位体比の測定方法とその応用, *Org. Geochem.* **26**, 21-29 (2010)

¹² 鈴木彌生子, 佐藤里恵 熱分解元素分析/同位体比質量分析計 (TCEA/IRMS) を用いた有機物の水素・酸素安定同位体比の測定方法における留意点とその応用, *Org. Geochem.* **26**, 31-37 (2010)

表3 安定同位体比の分析条件

手法	分析装置	測定条件	詳細	
バルク分析 (炭素・窒素)	酸化還元元素分析計 (EA/IRMS 法 ¹³) ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$)	サンプル量	Reference gas と同強度になるようにサンプル量を設定した。	
		注入方法	錫カプセル (直径 5.0 mm / 高さ 9 mm) に封印し, 固体サンプル用オートサンプラーにて注入した。	
		酸化炉の温度	750°C	
		還元炉の温度	1000°C	
		分離カラムの温度	40°C	
		標準物質	USGS34, Potassium Nitrate IAEA-600, Caffrine IAEA-CH-7, Polyethylene IAEA-N-2, Ammonium Sulfate USGS41, L-glutamic acid USGS25, Ammonium Sulfate	
バルク分析 (水素・酸素)	熱分解元素分析計 (TCEA/IRMS 法 ¹⁴) (δD , $\delta^{18}\text{O}$)	サンプル量	Reference gas と同強度になるようにサンプル量を設定した。	
		注入方法	銀カプセル (直径 3.3 mm / 高さ 5 mm) に封印し, 固体サンプル用オートサンプラーにて注入した。	
		熱分解炉の温度	1400°C	
		分離カラムの温度	70°C	
		標準物質	IAEA-601, Benzoic Acid IAEA-602, Benzoic Acid USGS34, Potassium Nitrate Coumarin (Indiana University) C-36 (Indiana University)	
熱分解法	ガスクロマトグラフ/燃焼/同位体比質量分析 (GC/C/IRMS ¹⁵)	使用カラム	DB-5MS 30m×0.32μm×1.0mm	
		注入口温度	350°C	
		昇温条件	40°C (5分) → 15°C/分昇温 → 350°C (5分)	
		流速	3.2mL/分	
		注入方法	スプリット (スプリット比=1 : 20)	
		燃焼炉の温度	1030°C	
		標準物質	IAEA-CH-7 Ethanol from vodka (Indiana University) Ethanol from rum (Indiana University)	
		キュリーポイントインジェクタ JCI-22 型	熱分解温度	590°C
			加熱時間	5 秒間

¹³ EA/IRMS : Elemental analyzer / Isotope Ratio Mass Spectrometer

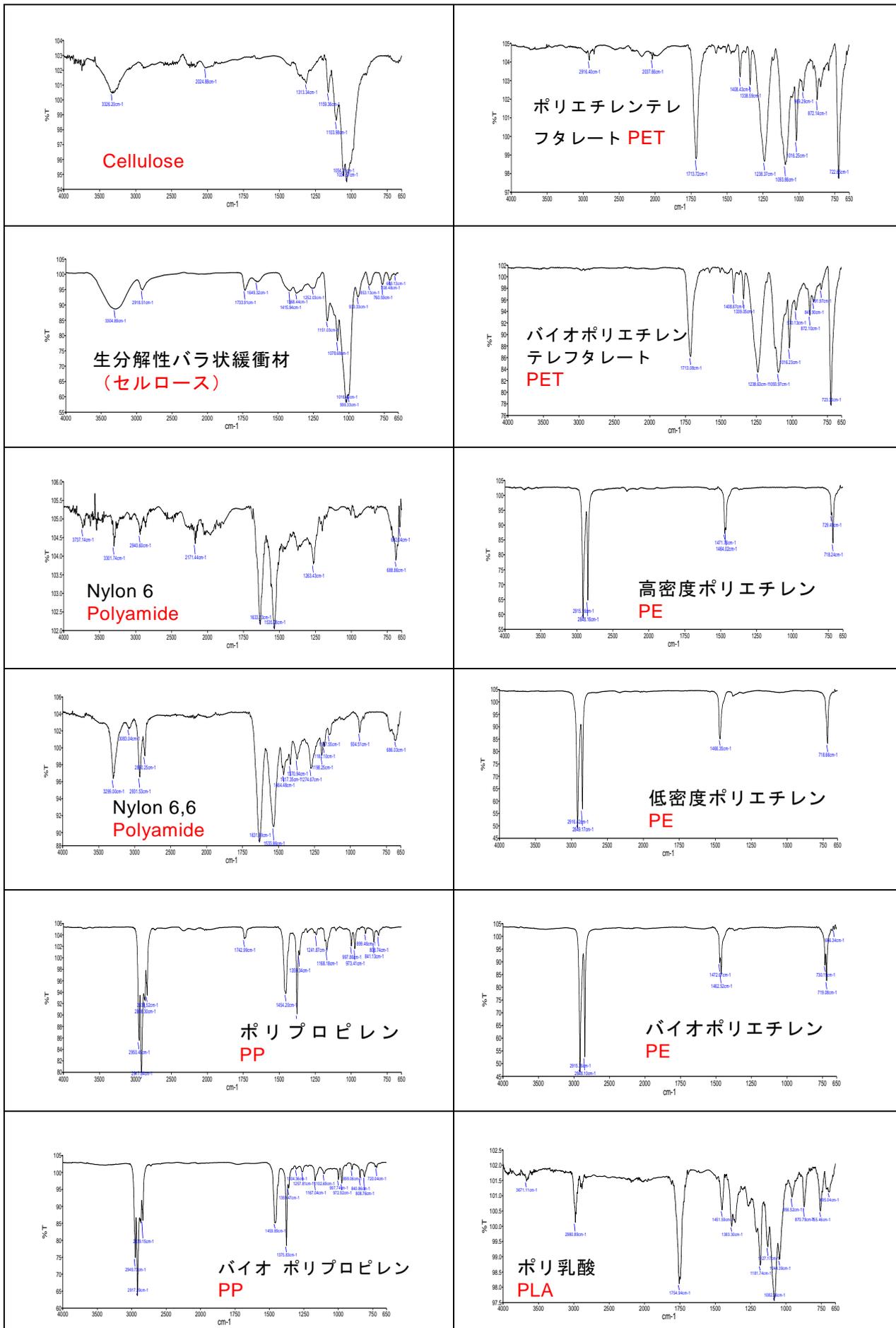
¹⁴ TCEA/IRMS : Thermal Conversion Elemental Analyzer / Isotope Ratio Mass Spectrometry

¹⁵ GC/C/IRMS : Gas Chromatography / Combustion / Isotope Ratio Mass Spectrometry

参考表 同位体測定法

測定方法	略称	測定方法	長所／短所	主な使用目的	バイオベース度 測定対象元素
加速器質量分析法 Accelerator Mass Spectrometry	AMS	放射性同位体自身を識別して1個1個計数する。 極めて高感度。	調製して得た数ミリグラムの元素を含む試料を用い、1時間の測定で、 10^{-12} ～ 10^{-16} の同位体比が測定可能。 装置は高額で専門的知識や操作が必要。	年代測定 医療分野	^{14}C
液体シンチレーション カウンタ Liquid Scintillation Counter	LSC	放射性同位体が放射性壊変する際に一次的あるいは二次的に放出される α 線、 β 線、 γ 線などの放射線を、計測し、試料の比放射能（単位質量あたりの放射能の強さ）を測る。 放射線があたると蛍光を発する性質を持つシンチレータと混合させ、シンチレータの発光量を測定することにより、放射線を検出することが出来る。	固体の試料の場合、液状化前処理が必要。微量な放射線を計測するため、バックグラウンドの計数率を小さくすることや検出装置を長時間にわたって安定に作動させる必要がある。 クエンチング（消光現象）やルミネッセンス（疑似発光）により、検出効率の低下や測定誤差が起こり得る。	燃料中のバイオベース度 医療分野（標識された元素を使用した薬剤等）	^{14}C
酸化還元元素分析計／ 同位体比質量分析計 elemental Analyzer/ isotope ratio mass spectrometer	EA /IRMS	試料を高温で燃焼させた後、酸化還元反応により炭酸ガス化して安定同位体比を測定する。	比較的装置の安定性がよい。必要試料が微量でよい。（数 mg） 固体、液体、気体の試料に対応している。	原産地判別・原料判別分析 地球科学分野 医療分野等	$\delta^{13}\text{C}$
熱分解型元素分析／同 位体比質量分析 Thermal conversion elemental analyzer/ Isotope Ratio Mass Spectrometry	TCEA /IRMS	1450℃の高温で、試料を熱分解し、有機物中の水素を水素ガスに変換し、その安定同位体比を測定する。	必要試料が微量でよい。（数 mg 以下） 固体、液体、気体の試料に対応している。 交換性水素の測定には十分な配慮が必要である。	原産地判別・原料判別分析 地球科学分野 医療分野等	δD (^2H)
ガスクロマトグラフ/ 燃焼/同位体比質量分 析（GC/ Combustion/ Isotope Ratio Mass Spectrometry	GC/C /IRMS	GCにて成分ごとに分離した後、ガス化成分をさらに燃焼させ、二酸化炭素にガス化させ炭素の安定同位体比を測定する。	GCで成分分離することで、バルク分析ではわからなかった同位体比を測定ができる。 対象試料はガス化するサンプルである。	原産地判別・原料判別分析 地球科学分野 医療分野等	$\delta^{13}\text{C}$

表4 サンプル素材の代表的な赤外線吸収スペクトル



7. 分析結果

7-1 プラスチックサンプルの材質

赤外線吸収スペクトル (FT-IR) を測定し、サンプルが表記内容に間違いがないことを確認した。更に石油プラとバイオマスプラのスペクトルの違いについても調査した。代表的なスペクトルを表 4 (前頁) に示す。

(1) プラスチック素材の確認

すべてのサンプルについて、市販品に表示されている素材に大よそ合致しているが、セルローズとされているバラ緩衝材の中には主成分がポリエチレンであるものが含まれていた。

(2) 石油プラとバイオマスプラの違い

石油プラとバイオマスプラの両者が入手できたポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリエチレンテレフタレートについて赤外線吸収スペクトルを比較した。

それぞれのプラスチックにおいて、石油/バイオ由来プラスチックのスペクトルに差異を見出せず、赤外線吸収スペクトルによって石油プラとバイオマスプラとを識別することが出来ないことを確認した。

7-2 安定同位体比の測定 1 (バルク分析)

7-2-1 $\delta^{13}\text{C}$ 値による石油プラとバイオマスプラとの比較 (図 1)

(1) $\delta^{13}\text{C}$ の値を見ると、石油プラは -22% 以下に、100%バイオ由来のポリ乳酸¹⁶はすべて -22% 以上にプロットされており明確に識別される。バイオマスプラ及びバラ緩衝材はそれら中間の $-10\sim-30\%$ にプロットされた。

(2) バイオ資源のトウモロコシとコメはそれぞれ C4 植物と C3 植物であり、その違いがプロット点に明確に表れている。

(3) バラ緩衝材はその原料が C3 植物由来か C4 植物由来であるか、あるいはその原料割合の違い、石油プラの配合有無などによってプロット点に違いが表われたものと推察され、C3 植物、C4 植物、石油プラなどの中間にプロットされた。

(4) バイオマスプラは 100%バイオとは限らず、原料の一部に石油由来成分が含まれているか、あるいは C3 植物・C4 植物が混じっていることによってプロット点に拡がりが見られている可能性が考えられる。

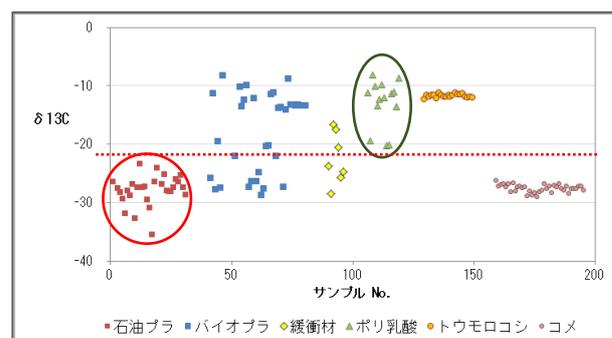


図 1 石油プラとバイオマスプラとの比較

7-2-2 $\delta\text{D}-^{13}\text{C}$ プロットによるプラスチックの比較 (図 2)

100%バイオのポリ乳酸に対して、合成エタノール及び、同じ 100%バイオのトウモロコシ・コメ・醸造エタノールの安定同位体比を比較した。

(1) バイオ資源とエタノールの $\delta^{13}\text{C}$ と δD の関係を見ると、C3 植物と C4 植物の違いや合成エタノールとの違いが明確に表れている。

(2) バイオベース度が高いポリ乳酸とバラ緩

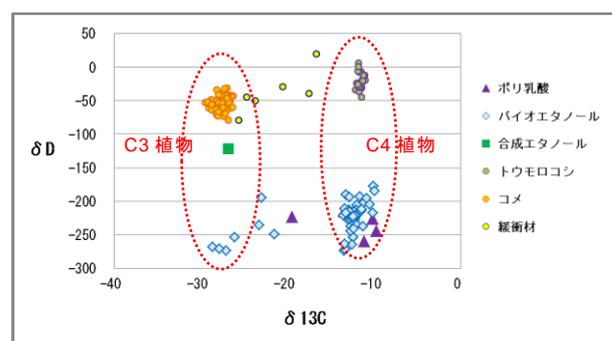


図 2 プラスチックとバイオ製品の比較

¹⁶ ポリ乳酸はデンプンを原料として作られている。原料比ではトウモロコシ(C4)・コメ(C3)・小麦(C3)を 1 とすると、サトウキビ(C4)が 1/2、サツマイモ(C3)・ジャガイモ(C3)・ビート(C3)などは 1/10 程度とされており、トウモロコシ・コメ・小麦を原料とすることが多く、中でも工業用として作られているトウモロコシを原料にしていることが多い。(株式会社富士通研究所 HP 引用：<https://www.fujitsu.com/jp/group/labs/resources/tech/techguide/list/corn/p02.html>)

衝材が $\delta^{13}\text{C}$ で分かれているように見えるが、バラ緩衝材にはその一部に石油プラが使われているものもあることから、原料の違いが表れているに過ぎない。

- (3) ポリ乳酸はバイオエタノール(トウモロコシ・サトウキビ由来)のプロットと一致しており、その $\delta^{13}\text{C}$ 値は C4 植物に由来していることを示している¹⁶。
- (4) バラ緩衝剤にはトウモロコシでんぷん(C4 植物)が原料として使われていると表示されているものもあるが、 $\delta^{13}\text{C}$ の値は幅広くプロットされ、必ずしも C4 植物のみを原料にしているものではない。
- (5) バイオマス含有のプラスチックでも、ポリ乳酸以外は石油由来プラスチックとの判別は難しい結果となった。

7-2-3 バイオマスプラと石油プラの比較(図3)

- (1) プラスチックの $\delta^{13}\text{C}$ と δD の関係は、ポリ乳酸だけが他と識別され、その他バイオマスプラの分布に特異性は見い出せない。
- (2) バイオマスプラは石油プラと同じ位置にプロットされ、バイオマスプラの原料に石油由来物質が使われている可能性が示された。

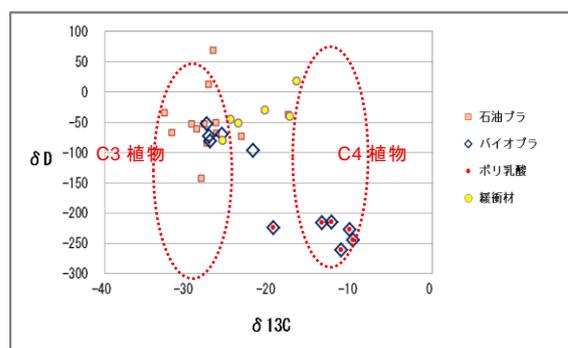


図3 バイオマスプラと石油プラの比較

7-2-4 プラスチックとエタノールの比較(図4)

- (1) バイオPE及びバイオPETは石油PE及び石油PETに近い位置にプロットされた。バイオPEやバイオPETは、バイオエタノールを一部原料とし、使用された工業用エタノールはC4植物由来のものが多くと予想される¹⁷が、バイオPEやバイオPETはC4植物域にプロットされなかった。石油プラとバイオPE及びバイオPETが近接してプロットされたため、バイオPE及びバイオPETに使用されたバイオマスがC3植物由来なのか石油由来なのか、またそれらの比率はこの結果からは判断できない。

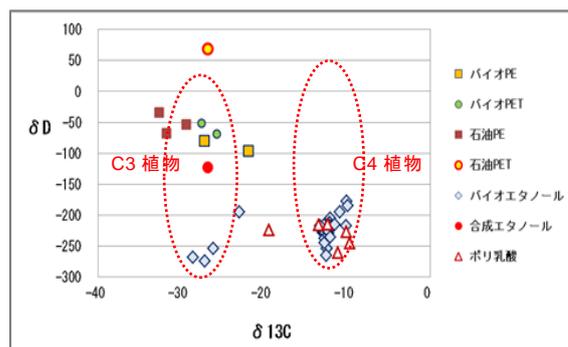


図4 プラスチックとエタノールの比較

- (2) 現在市場に流通しているバイオマスプラはバイオベース度 5~30%のものが多い。配合されるバイオマスが生産効率の良いC4植物から作られたエタノールが今後も多く使用されることになれば、バイオマス含有率が高くなるにしたがって、C4植物由来のエタノールプロット領域に収束していくことが予想される。

7-2-5 プラスチックの原料識別手法について(提案)

上記の個別の解析をひとつのグラフにまとめると図5の模式図で示される。

- (1) 石油プラ・バイオマスプラ・C3植物・C4植物・バイオエタノール・合成エタノールについて、 $\delta^{13}\text{C}$ と δD の関係をプロットすると、点線で示す4領域(A~D域)にプロットされる(表5)。

表5 バイオベース度識別プロット域

プロット位置	プロットされる物質
A域	C3植物・石油プラ
B域	C3植物エタノール
C域	C4植物
D域	C4植物エタノール バイオポリ乳酸

¹⁷ バイオエタノールはアメリカとブラジルで世界生産量の7割を占める。主なエタノールの原料にはC4植物であるトウモロコシ(アメリカ)や、サトウキビ(ブラジル)が使用され、日本は工業用エタノールの多くを輸入している。
平成28年度エタノールの世界需給に関する調査役務請負報告書 参照
(https://www.meti.go.jp/policy/alcohol/pdf/h28ychousahouokokusho_world.pdf)

- (2) A～D 域を結ぶと四角形が形成される。ここで以下の関係が成り立つ。
 A 域 → B 域に向かうにしたがって、バイオベース度が高くなる。
 A 域 → C 域に向かうにしたがって、バイオベース度が高くなる。
 A 域 → D 域に向かうにしたがって、バイオベース度が高くなる。
 すなわち、座標の下に向かうほど (δD が低いほど)、あるいは右に向かうほど ($\delta^{13}C$)、バイオベース度が高くなる関係を示す原料判別プロット図が成立する。
- (3) 各領域を結んだ線上の案分値はバイオベース度の目安 (%) とされるスケールが形成される。
 すなわち、サンプルの δD と $\delta^{13}C$ を求めてプロットすることでバイオベース度の目安を知ることができる。(以後「原料判別プロット」と呼ぶ)
- (4) 原料判別プロットに基づいてサンプルのバイオベース度を解釈すると表 6 の通りである。

表 6 バイオベース度測定結果 (原料判別プロット法)

サンプル	プロット域	解釈
石油プラ	PE・PET は A 域に集中	バイオベース度 0 %
バイオマスプラ	A 域と D 域の線上に分布	製品には石油由来成分が含まれている。
バラ緩衝材	A 域と C 域の線上に分布	製品には石油由来成分が含まれている。
ポリ乳酸	D 域に集中してプロット	バイオベース度 100 %
トウモロコシ	C 域に集中してプロット	バイオベース度 100 %
コメ	A 域に集中してプロット	バイオベース度 100 %
醸造エタノール	B 域あるいは D 域に集中	バイオベース度 100 %
合成エタノール	A 域に集中	バイオベース度 0 %

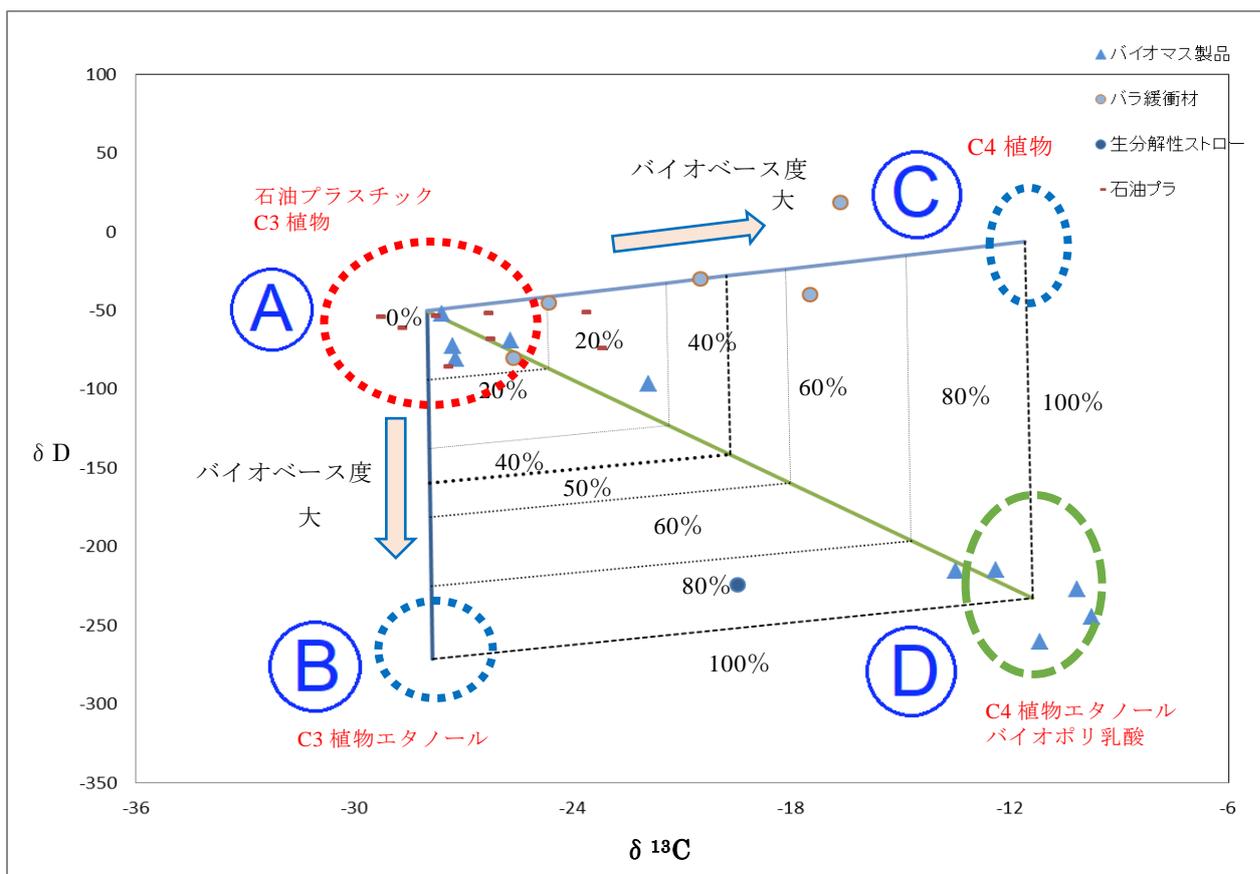


図 5 プラスチックの原料判別プロット
 (バイオ製品および原料のバイオベース度判定)

7-2-6 小括

- (1) 原料判別プロット法によるバイオベース度測定によって、プラスチックのバイオベース度並びに原料として石油由来成分がどの程度含まれているかを推測できる。(手法としての提案)
- (2) 現在、バイオベース度の評価は放射性同位体測定法が主流になっているが、安定同位体比分析をプラスチックに適用することで、バイオベース度の推定だけでなく、原料に使われた植物についての情報 (C3 植物・C4 植物) を合わせて得られる可能性が示された。ただし、現時では適用したサンプル数が決して十分とは言えず、更により多くのサンプルを測定することで、より精度の高い情報を得られるであろう。

7-3 安定同位体比の測定 2 (キューリーポイント熱分解ガスクロ法)

プラスチックの安定同位体比を測定する手法として Pyro/GC/C/IRMS (キューリーポイント熱分解 GC/C/IRMS 法) を適用するにあたり、分析精度を確保するために必要な条件を見出すため、以下の分析検討を行った。

安定同位体比は標準試料の測定値を基準として千分偏差 ($\Delta\%$) で表される。炭素の分析では、PeeDee 層のヤイシ類の化石 (PDB) を標準試料とし、国際機関で値づけされたポリエチレンを分析し、測定値の安定性を評価した¹⁸。

7-3-1 分析結果

(1) 熱分解ガスクロ法によるプラスチックの GC 分析

値付けされたポリエチレンを熱分解装置 (キューリーポイント-インジェクタ) に導入し、生成した分解ガスをガスクロマトグラフに注入することで図 6 のガスクロマトグラムが得られた。

ポリエチレンの場合、熱分解反応によって生成される低沸点成分はジオレフィン、モノオレフィン、パラフィンの 3 本組ピークとして出現し、高沸点ピークは 1 本のピークとして出現する。また、櫛状ピーク群の間には微小なピーク成分が検出されている。

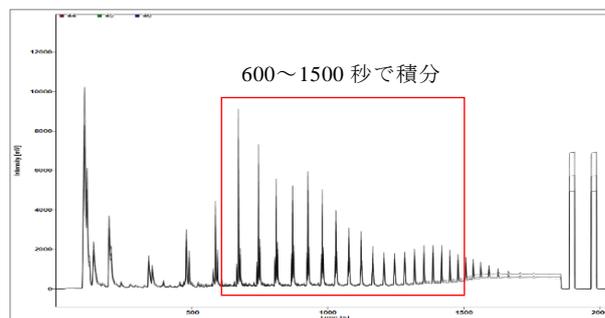


図 6 Pyro/GC/C/IRMS クロマトグラム

(2) 有効なピークの選定

安定同位体比分析では、正確な同位体比を得るためにピークを適切に積分しなければならない。

GC/C/IRMS 分析では、ピーク強度によって測定値が変化する可能性があることから¹⁹、①解析ソフトによる全成分の一括処理、②微小ピークの排除、③クロマト保持時間による測定値の安定性などについて検討した。

測定例を表 7 及び表 8 (17 頁) に示す。

解析の結果、全ピークを単に一括して積分したものは、測定毎に極めて大きなバラつき

表 7 ピーク選定による積分値の比較(ポリエチレン)

積分方法	採用データ	測定回	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ 国際標準	標準 偏差
自動積分	全ピーク	1	-34.27	0.8
		2	-35.82	
		3	-35.11	
自動積分	ピーク選定	1	-33.52	0.1
		2	-33.57	
		3	-33.39	
手動積分	ピーク選定	1	-33.59	0.2
		2	-33.33	
		3	-33.13	

¹⁸ 認定機関で標準試料 (炭素の分析では、PeeDee 層のヤイシ類の化石 (PDB)) を基準として値付けされた EtOH を GC で測定し、国際標準への補正を行うための検量線を作成した。 $y = 0.9162x - 33.089$

¹⁹ 力石嘉人他, ガスクロマトグラフ/同位体比質量分析計による分子レベル安定同位体比分析法, Org. Geochem. 23, 99-122 (2008)

が生じるのに対して、特定のピークを棄却して限定したピークを積分することで分析値のバラつきが劇的に解消された。すなわち、安定同位体比の測定においては、安定した結果が得られない微小ピークを排除し、且つクロマト保持時間についても特定範囲に限定して積分することが有効であることが示された。

(3) 積分ピークの選定条件

ピーク積分において、以下の条件で $\delta^{13}\text{C}$ を算出することで安定した値を得ることができる。

- ① GC オープン温度 115°C以下（保持時間 600 秒以内）で出現するピークは形状が安定せず、積分結果がばらつくため棄却する。
- ② GC オープン温度 350°C以上（保持時間 1500 秒以降）で出現するピークは何回かの繰り返し分析の中で、次第にベースラインが上昇することで安定した値が得られないため棄却する。
- ③ ポリエチレンに特異な 3 本組ピークは一括して積分することで安定した値が得られる。
- ④ ピーク強度が 2500 mV 未満の微小なピークはベースラインに伴うノイズ等の影響が大きいため積算値に加えない。

(4) 標準物質の分析（分析結果の妥当性評価）

分析結果の妥当性を評価するため、液体標準のエタノールと固体標準のポリエチレンについて比較分析を行った。

- ① 標準試料で値付けされたエタノールをマイクロシリンジ注入法によって $\delta^{13}\text{C}$ 測定を行い、検量線を作成した。ポリエチレンサンプルの分析値をエタノールによる検量線に基づいて国際標準値に補正して得られた結果は $\delta^{13}\text{C}$ 値 = -33‰ となった。
- ② 一方、国際機関で値付けされたポリエチレンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は -32.151‰ である。エタノールとポリエチレンとでは分析装置へのサンプル注入法が異なることなどを考慮すると、Pyro/GC/C/IRMS を使用した測定では、安定同位体比既知のプラスチック標準試料を用い、同様の注入方法及び測定方法で得た国際標準補正の検量線を作成する必要があると判断された。
- ③ GC/C/IRMS 分析による繰り返し測定精度は炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ として $\pm 0.2 \sim 0.5\%$ の範囲に収まった。

7-3-2 小括

- (1) サンプル導入装置としてキュリーポイントインジェクタを適用することで、プラスチックのような固形サンプルであってもガス化して GC/C/IRMS に導入することができる。
- (2) ポリエチレンの測定では、熱分解特性によって得られる低沸成分が近接した 3 ピークとして出現する。このピーク群はそれを 1 組として積分することで国際標準値に近い結果が得られる。
- (3) ピーク強度が 2500 mV 以上で、且つ、GC オープン温度が 120°C から 350°C 内に検出されるピークに限定して積算することで安定した値が得られる。
- (4) ピークを選別して分析することで、高沸点成分をバックフラッシュによって排気できるため、装置への負荷を最小限に抑えることができる。
- (5) 値付けされたポリエチレンは、二次標準物質として熱分解 GC/C/IRMS の標準試料としても使うことができる。

8. 総括

本研究によって安定同位体比分析の活用法として以下の可能性・方向性が示された。

8-1 バルク分析

- (1) バルク分析によって得られた $\delta^{13}\text{C}$ 及び δD をプロットすることで、100%バイオ由来のポリ乳酸はバイオエタノールと同じ位置にプロットされ、石油プラとの識別が可能である。
- (2) 原料判別プロットを適用してバイオベース度を測定すると、プラスチックのバイオベース度に加えて原料に使われた石油由来成分の含有量が推定できる。(提案)
- (3) バイオベース度の評価は放射性同位体測定法が主流であるが、安定同位体比分析をプラスチックに適用すれば、バイオベース度の推定だけでなく、前処理なしで原料に使われた植物の情報 (C3 植物・C4 植物) を合わせて得ることができる。(IRMS 固有の判別法)

8-2 熱分解ガスクロ注入法

- (1) プラスチックのバイオマス度に熱分解 GC/C/IRMS 法を適用することができる。
- (2) キュリーポイント熱分解法では多種類のフラグメントが生成するため、GC ピークの選定を行い安定同位体比を求める必要がある。排除すべきピークは、①微小ピーク、②生成フラグメントが不安定なクロマト前半のピーク、③ベースラインの影響が大きなクロマト後半のピークとした。
- (3) 値付けされた標準 PE は、熱分解 GC/C/IRMS 法の標準としても使用できる。

表 8 熱分解/GC/C/IRMS による標準ポリエチレンの測定結果

	全ピーク積分 μ :平均/ σ :標準偏差	選定ピークの積分 μ :平均/ σ :標準偏差
測定時間 $\times \delta^{13}\text{C}$	<p>$\mu = -0.12$ $\sigma = 4.5$</p>	<p>自動 $\mu = -0.47, \sigma = 0.8$ 手動 $\mu = -0.54, \sigma = 0.6$</p>
	<p>$\mu = -5.38$ $\sigma = 12.8$</p>	<p>自動 $\mu = -0.52, \sigma = 1.0$ 手動 $\mu = -0.27, \sigma = 0.2$</p>
	<p>$\mu = -0.88$ $\sigma = 6.3$</p>	<p>自動 $\mu = -0.32, \sigma = 1.0$ 手動 $\mu = -0.05, \sigma = 0.2$</p>
Mass45 の 強度 $\times \delta^{13}\text{C}$	<p>$\mu = -0.12$ $\sigma = 4.5$</p>	<p>自動 $\mu = -0.47, \sigma = 0.8$ 手動 $\mu = -0.54, \sigma = 0.6$</p>
	<p>$\mu = -5.38$ $\sigma = 12.8$</p>	<p>自動 $\mu = -0.52, \sigma = 1.0$ 手動 $\mu = -0.27, \sigma = 0.2$</p>
	<p>$\mu = -0.88$ $\sigma = 6.3$</p>	<p>自動 $\mu = -0.32, \sigma = 1.0$ 手動 $\mu = -0.05, \sigma = 0.2$</p>

所見 保持時間 600 秒以前及び 1500 秒以降のピークは同位体比が安定して得られないことから、有効な測定時間を 600~1200 秒とすることで安定した同位体比を求めることが可能となった。また、ポリエチレンに特異に出現する 3 本線のピークは一括して積分することで同位体比のばらつきが改善された。こうした積算条件によって得られた GC/C/IRMS 法による安定炭素同位体比の繰り返し精度は $\pm 0.2\sim 0.5\%$ となり、測定精度が大きく改善できることを確認した。

すべての自動積分ピークをピーク強度別にプロットすると、強度の小さいピークは、同位体比にばらつきがあることがわかるため、形状が悪いピークや測定値の動向がおかしいピークとともに、削除したところ、強度が 2500mV 以上のピークでは測定値が安定していることがわかった。

卷末資料

9. 年度別成果

年度毎の成果を表9に示す。

表9 年度別成果

年度	分類				テーマ/目的	成果 (判別については可能性を記載 ²⁰)
	エタノール	農産物	魚介類	プラスチック		
平成23年度	○	—	—		●海外産エタノールの原料・産地判別	●アルコールの原料が判別できる (C3植物・C4植物・合成エタノール)
	—	○	—		●種々の品目についての検討 (落花生・桃・さくらんぼ・お茶・繊維・コーヒー・植物油)	●脱脂処理することで落花生の国内外産判別ができる (測定部位を限定)
平成24年度	○	—	—		●海外産エタノールの原料・産地判別	●工場単位で判別できる ●発酵・蒸留過程で同位体分別が起きている ●バルク分析から分離分析(GC/C/IRMS)にしたことで精度が向上した
	—	○	—		●トウモロコシによる前処理の違いによる判別の有効性の検討	●サンプルを脱脂しても判別精度は向上しない
平成25年度	○	—	—		●外国産エタノールの原料・産地判別 ●飲料酒の産地判別	●分離分析法の導入でエタノールの原料・産地判別の精度が向上した ●日本酒・焼酎・ウイスキー・リキュール類などの産地が判別できる(GC/C/IRMS法)
	—	○	—		●トウモロコシの部位ごとにおける同位体比の変動について	●測定部位を限定することで判別確度が向上する
平成26年度	—	○	—		●トウモロコシの産地判別 ●タケノコの前処理及び部位による同位体比変動に関する研究	●トウモロコシでは、窒素×酸素プロットで国内外の産地の判別ができる ●タケノコでは採取部位の違いが同位体比に大きく影響する(窒素安定同位体比)
	—	—	○		●魚介類の同位体比の利用に関する研究	●ブリやクロマグロ(大型魚)は、天然と養殖とで安定同位体比が相違する
平成27年度	—	○	—		●トウモロコシの抽出油による産地判別の研究	●トウモロコシの抽出油を分析することで、種子よりも精度よく産地が判別できる
	—	○	—		●生米の産地判別及び炊飯による米の産地判別への影響に関する研究	●生米による産地判別は困難である ●ヨーロッパ産と国内産との判別は可能 ●米は炊飯加工しても安定同位体比は殆ど変化しない
	—	—	○		●魚介類の同位体比の利用に関する研究	●サケ類の天然養殖判別は可能である ●マグロ類は脱脂しても部位による同位体比は大きく変わらない ●甲殻類は筋肉と内臓とで同位体比が大きく相違する
平成28年度	—	○	—		●統計手法を用いたトウモロコシの産地判別	●統計解析をすることでトウモロコシの国産/外国産の高確率判別の可能性がある
平成29年度	—	○	—		●落花生の抽出油、脂肪酸同位体比の活用	●バルク分析では出来なかった国内判別が出来る可能性が見出された
	—	○	—		●コーヒー豆の地域判別の可能性	●生豆と焙煎豆とで同位体比が大きく挙動することを確認した ●地域判別できる可能性を見出した
平成30年度	—	—	—	○	●バイオマスプラスチックの判別	●原料判別プロットによってプラスチック及びその原料に使われた植物の情報が得られる。 ●プラスチックに熱分解GC/C/IRMS法の適用は可能。ただし熱分解法では多種類のフラグメントが生成するため、有効なピークを選定する必要がある。 ●値付けされた標準ポリエチレンは熱分解GC/C/IRMS法の標準として使用できる。

²⁰ データベースを構築するほどの検体を分析していないため、判別の可能性について記載した。

10. これまでの研究成果

本研究の成果を以下の通り要約する。

1-1 平成 23 年度

- (1) エタノール …… 原料や原産地の異なるエタノールを収集し、炭素、酸素及び水素の同位体比を測定した結果、原料の違い（C3 植物・C4 植物・化学合成エタノール）を判別することが可能となった。
- (2) 農産物（落花生） …… 落花生の産地を判別するため可食部の安定同位体比を測定したが明確に産地判別することが出来なかった。そこで落花生を脱脂して測定した結果、判別精度を向上させることができた。測定部位を限定することが有効である。

1-2 平成 24 年度

- (1) 同位体比分別 …… 東南アジア産の糖蜜エタノールの原料であるサトウキビ・糖蜜・水の同位体比を測定した結果、原料とエタノールの酸素・水素同位体比が明確に識別された。すなわち、発酵、蒸留など製造工程における同位体効果²¹が最終製品のエタノールに反映されることが確認された。
- (2) エタノールの国別・工場別判別 …… 工場によって特異な同位体比を示すものがあることから、地域や工場別に判別できる可能性が示された。また、精度向上を目的として分析装置 GC/C/IRMS を用いて炭素安定同位体比を測定した結果、バルク分析よりも高精度に産地判別の精度を向上させることができた。
- (3) トウモロコシ産地判別の精度向上 …… より高精度な判別法を目的としてサンプルの脱脂を試行したが、精度は向上しなかった。

1-3 平成 25 年度

- (1) エタノールの原料判別の高精度化 …… 炭素安定同位体比測定にガスクロマトグラフィー（分離分析）を適用することで高精度な判別が可能となった。同じ C4 植物のサトウキビ、糖蜜及びトウモロコシであっても炭素同位体比で判別できる可能性が示された。
- (2) エタノールの原産地判別 …… 一部の産地で同じ原料でも産地判別できる可能性が示されたが、水素・酸素の同位体比の測定値にばらつきが大きく（バルク分析）、安定した値を得ることができなかった。課題は、エタノールの場合と同様に GC/C/IRMS 法を適用して高精度化を図ることである。
- (3) 飲料酒の原料・原産地判別 …… 国内外産の日本酒・焼酎・ウイスキー・リキュール類など、計 105 種類のサンプルについて研究した。北海道産及び大分県産の日本酒・麦焼酎の同位体比が特異なプロット領域を占めたことから、産地判別の可能が示された。ウイスキー・リキュール類については国内外および国内（大分・北海道）での判別が可能である。

酸素・水素同位体比については飲料酒中の水の影響が想定されることから、エタノールと同様にガスクロマトグラフィーによる分離分析によって原料・産地判別する必要がある。

- (4) トウモロコシ産地判別の精度向上 …… 可食部の部位ごとの同位体比の変動を調査した。胚部は個体ごとの同位体比測定値の差が 1‰ と大きく、同じ産地・品種間でも大きな差異が認められたため、胚部を産地同位体比判別には使用することは難しい。胚・種子・皮の各同位体比を比較すると、皮の同位体比が産地の違いを明確に識別できることが確認された。

植物サンプルは部位によって同位体比のばらつき（偏差）が大きいため、測定する際は、同じロットサンプルでばらつきの小さな部位を選定して分析する必要がある。

²¹ 同位体効果とは、原子を同位体で置換したときの物理的・化学的な挙動に差異が生じる現象を言う。同位体効果により変化した同位体組成を比較することで、その物質がどのようなプロセスを経てきたかを推定することができる。

1-4 平成 26 年度

- (1) トウモロコシの産地判別 …… 国内外で製造されたトウモロコシについては、酸素・窒素同位体比の測定によって産地判別できる可能性が示された。特に外国産の窒素同位体比は国産に比べてプロット領域が集中するため国内品との判別が容易である。
- (2) タケノコの前処理による同位体比変動 …… 部位の違いと同位体効果の影響を確認するため、その影響が現れ易いと考えられる成長の早い植物を選定して調査することとした。そこでタケノコをサンプルとして、部位ごとの同位体比の相違並びに加工前後の同位体比の変動を調査した。部位の違いによる差異が大きく現れるのは窒素同位体比であることを確認した。
- (3) タケノコの水煮加工による同位体比の変動 …… タケノコについて、サンプル前処理（乾燥条件）による同位体比の変動を調査した結果、加熱調理（水煮）されたものでも²²十分に乾燥すれば安定した値が得られることを確認した。
- (4) 魚介類の安定同位体比 …… 天然の魚介類は餌の種類も幅広く、移動するため産地判別は難しい。しかし、大型魚のブリやクロマグロについては、天然品と養殖品とで差異があることが確認された。この差異は養殖期間中の給餌の影響によるものと考えられる。

1-5 平成 27 年度

- (1) トウモロコシの抽出油による産地判別 …… トウモロコシから油分を抽出し、炭素及び酸素安定同位体比を測定した。抽出油の同位体比プロットは、種子のプロットよりも産地間に差が見られ、判別の精度向上がみられた。
- (2) 生米及び炊飯加工米の産地判別 …… 生米ではヨーロッパ等の、産地を限定した判別で産地判別の可能性が示された。炊飯加工米では、炊飯前後の安定同位体比に大きな変化はみられなかったことから、炊飯加工米でも生米のデータベースを使用できる可能性が示唆された。
- (3) 魚介類の天然養殖判別 …… 脱脂した筋肉サンプルを用いることで、天然養殖判別できる可能性が示された。しかし、内臓の同位体比は筋肉の同位体比と比較して大きく差がみられたことから、筋肉と内臓の混在サンプルを判別に用いるのは困難である。

1-6 平成 28 年度

- (1) 統計手法を用いた農産物の産地判別 …… トウモロコシの安定同位体比測定結果を統計解析し、産地判別を試みたところ、2次元プロットと同様に詳細な地域の判別は難しいが、統計解析をすることで国産／外国産の高確率判別の可能性が示された。また、抽出油の炭素安定同位体比が判別関数に与える影響が大きいことが判明した。

1-7 平成 29 年度

- (1) GC-IRMS による脂肪酸同位体比の活用 …… 落花生抽出油による脂肪酸同位体比では、炭素数 16, 18 及び 18 : 1 のファクターを用いることで、バルク分析では判別が難しかった国内の県ごとの判別及び国内外の判別の可能性が見いだされた。
- (2) コーヒー豆の地域判別の可能性 …… コーヒーは、生豆で測定した同位体比データと焙煎豆で測定した同位体比データを併用することは難しく、個々にデータ採取することが必要であることが再認識された。地域ごとのプロットでは、南アメリカ／中東アフリカ／東南アジアで地域性が確認されたことから、地域判別の可能性が見出された。

1-8 平成 30 年

- (1) バルク分析によるプラスチックの安定同位体比分析
 - ① バルク分析による $\delta^{13}\text{C}$ 及び δD によってバイオマスプラと石油プラの識別が可能である。
 - ② 原料判別プロットを適用してバイオベース度を測定すると、プラスチックのバイオベース度に加えて原料に使われた石油由来成分の含有量が推定できる。（提案）

²² これまで加工食品は同位体比の変動が起きるため、安定同位体比による判別分析は困難とされていた。

③ 安定同位体比分析をプラスチックに適用することで、バイオベース度の推定だけでなく、原料に使われた植物の情報（C3 植物・C4 植物）を得ることができる。（IRMS 固有の判別法）

(2) 熱分解ガスクロ注入法によるプラスチックの安定同位体比分析

- ① プラスチックのバイオマス度測定に熱分解 GC/C/IRMS 法の適用は可能である。
- ② キューリーポイント熱分解法では多種類のフラグメントが生成するため、有効な GC ピークを選定して分析する必要がある。排除すべきピークは、①微小ピーク、②生成フラグメントが不安定な軽質成分、③ベースラインの影響が高沸点成分である。
- ③ 値付けされた標準ポリエチレンは熱分解 GC/C/IRMS 法の標準としても使用できる。

2. 研究成果全体の概要（確認事項・まとめ）

平成 23 年度～平成 30 年度に行った研究によって得られた確認事項は以下の通りである。

(1) エタノール

- ① C3 植物・C4 植物（サトウキビ・糖蜜・トウモロコシ）・化学合成品の判別は可能である。
- ② エタノールの製造地域・工場の判別は一部で可能である。
- ③ 日本酒、麦焼酎及びウイスキー・リキュールの産地判別は一部地域で可能である。
- ④ 分析装置 GC/C/IRMS を用いて分離分析することで産地判定の精度は大きく向上する。

(2) 農産物

- ① 落花生は脱脂サンプルを測定することで判別精度が向上する。
- ② 落花生の産地特定には脂肪酸同位体比測定が有効である。
- ③ トウモロコシ種子の安定同位体比測定では皮を使うことが好ましい。
- ④ トウモロコシ種子の酸素×窒素同位体比を用いることで国内外判別できる可能性がある。
- ⑤ トウモロコシの産地特定には種子・抽出油の両者から得られる同位体比情報が有効である。
- ⑥ トウモロコシ産地特定に統計解析の適用によって国産外国産の高確率判別の可能性がある。
- ⑦ タケノコの窒素同位体比は部位の差が大きいことから、測定部位を限定する必要がある。
- ⑧ タケノコの水煮加工品は、十分に湯煮してから乾燥すれば安定した値が得られる。
- ⑨ 米は炊飯加工しても同位体比への影響は殆どない。（窒素・炭素・酸素）
- ⑩ 米はヨーロッパ産と国産とで識別できる。
- ⑪ コーヒー豆は焙煎の有無によって同位体比が変化する。

(3) 海産物

- ① 大型魚類については、天然養殖判別は可能である。（養殖期間中の餌の影響）
- ② 魚類では内臓を除いて同位体比を比較することが好ましい。
- ③ マグロは測定部位による同位体比への影響は殆どない。（ただし、内臓除く）
- ④ イカ・カニは筋肉と内臓とでは同位体比は大きく相違する。

(4) プラスチック

- ① バルク分析 IRMS 測定によって原料判別プロットを適用することで、プラスチック及びその原料に使われた植物の情報（C3 植物・C4 植物）を得ることができる。
- ② プラスチックのバイオマス度測定に熱分解 GC/C/IRMS 法の適用は可能である。ただし、キューリーポイント熱分解法では多種類のフラグメントが生成するため、有効な GC ピークを選定して分析する必要がある。排除すべきピークは、①微小ピーク、②生成フラグメントが不安定な軽質成分、③ベースラインの影響が大きな高沸点成分である。
- ③ 値付けされた標準 PE は、熱分解 GC/C/IRMS 法の標準としても使用できる。