

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 27 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. 研究目的と背景	3
3. 年度別スケジュール	4
4. 年度別の成果	4
4-1 平成 23 年度の成果	4
4-2 平成 24 年度の成果	4
4-3 平成 25 年度の成果	5
5. 平成 26 年度の研究内容	5
6. 研究成果の概要	6
7. 研究結果	8
7-1 【研究 A】 トウモロコシの国内外判別の可能性について	8
7-2 【研究 B】 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	11
7-3 【研究 C】 魚介類の同位体比の利用に関する研究	15
8. 総合所見	21
9. 文献	21
巻末資料	22

## 1. はじめに

わが国で食の安心安全が話題となる中、食品の産地偽装、ブランド偽装が後を絶たない。現在、原材料・原産地及び品種を明らかにするための分析手法として、遺伝子分析（DNA）及び金属元素分析による方法が確立されつつあるが、それぞれに短所と長所を抱えている。DNA分析は種別の特定に特化し、既に多くの農産物に適用されているが、原産地を特定することはできない。金属分析は原産地識別に用いられるが、加工食品には金属を含んだ食品添加物や強化剤が使われているため識別は困難である。

一方、安定同位体比分析は、半永久的に普遍的な安定同位体の存在比を求めることで食品の原料及び原産地を識別するものであり、軽元素同位体比<sup>1</sup>は農産物が育った環境条件を反映するといわれ、DNA分析や金属分析では困難な原産地判別の可能性が期待されている。しかし、安定同位体比分析は、現在一部の研究機関や企業で研究されているものの、ほとんどの機関で原材料及び原産地識別の実用化に至っているとは言えない。

## 2. 研究目的と背景

本研究は食の安心安全を確立するための策として、軽元素安定同位体比に着目し、原材料及び原産地を識別するための手法の確立に資することを目的とし、エタノールと農産物を対象に分析を行った。

石油化学資源の危機や地球温暖化抑止対策として、需要が右肩上がりに伸びているバイオエタノールは、エタノール混合ガソリンとして政府が主体となって普及のための検証事業も行われているが、温暖化抑止の観点からして配合するエタノールはバイオ由来でなければならない。現在、ガソリンに混ぜるエタノールについては、原材料・原産地を明記した原産地証明書が必要であるが、根拠となるのが申請書類だけであるため、疑義が生じた場合に限って、理化学的手法による判別分析が必要となる。しかし、エタノールのように製造工程が複雑な貨物の詳細な原産地・原材料判別は難しく、研究実績は少ない<sup>2</sup>。

農産物については、いまだ偽装表示などの報道を耳にする。そこで消費者への安心安全のアピールとして生産者の名前や顔を包装に表示する取り組みや、トレーサビリティの導入等も増えているが、科学的根拠をもってそれを保証することは農産物を守ることに繋がる。実際に、コシヒカリなどのブランド農産物の産地判別に関する研究が安定同位体比によって行われている例がある<sup>3</sup>が、個々にデータベースが必要となる安定同位体比の事例はまだ少ないのが実状である。

今年度は、エタノールと農産物に加えて、海洋生物である魚介類の同位体比の測定を行った。移動可能である魚介類の産地判別は、困難であるとの知見がすでに報告されているが、魚介類の同位体比から、産地判別以外に利用可能なファクター抽出を行う。

---

<sup>1</sup> ここでの軽元素とは、水素 H、炭素 C、窒素 N 及び酸素 O を言う。

<sup>2</sup> 引用文献①（第 6 項参照）

<sup>3</sup> 引用文献②（第 6 項参照）

### 3. 年度別スケジュール

年度	分類	エタノール	農産物
平成 23 年度	内容	海外産エタノールの原料・産地判別	種々の品目（落花生／桃／さくらんぼ／お茶／繊維／コーヒー／植物油）についての検討
	結果	アルコール原料の判別 （C3 植物・C4 植物・合成エタノール）	脱脂処理した落花生サンプルについて国内・海外の判別の可能性
平成 24 年度	内容	海外産エタノールの原料・産地判別	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
	結果	工場単位での判別の可能性 蒸留による同位体濃縮の可能性 測定方法の変更による精度の向上	未処理のサンプルについて産地判別の可能性
平成 25 年度	内容	海外産エタノールの原料・産地判別 飲料酒の産地判別	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
	結果	国産・海外産エタノールの原料・産地判別の精度の向上 飲料酒の産地判別の可能性	限定部位による精度向上
平成 26 年度	内容	—	トウモロコシの産地判別 竹の子の前処理及び部位による同位体比変動に関する研究 魚介類の同位体比の利用に関する研究
	結果	—	トウモロコシの国産、海外産の産地判別の可能性 前処理による同位体比変動についての知見 魚介類の生育条件判別の可能性について

### 4. 年度毎の成果

#### 4-1 平成 23 年度の成果

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ところ、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。

さらに、農産物の評価として落花生の産地判別を行うべく、落花生（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、脱脂後の落花生を測定サンプルとしたところ、産地判別の精度が向上したことから、測定する構成部位や組織・成分等を限定して分析することが有効であることが示された。

#### 4-2 平成 24 年度の成果

東南アジア産の糖蜜由来エタノールの安定同位体比を測定し、国別及び工場別で比較した。また、製造原料であるサトウキビ、糖蜜、水の同位体比を測定し比較した。原料とエタノールとでは酸素及び水素の同位体比に明らかな差が確認され、製造工程における同位体比分別が最終製品であるエタノールに影響していることが確認された。また、特徴的な同位体比を示す工場があることが分かり、地域や工場ごとに判別できる可能性が見出された。更に分析装置として GC/IRMS を用いてバルク分析よりも高精度な分離分析を行うことで産地判別の精度向上をさせることができた。

トウモロコシにターゲットをしばり、より精度の高い判別法を検討するため、脱脂等の前処理を行ったが、精度を向上させることは出来ず、新たな手法の検討が課題として残された。

### 4-3 平成 25 年度の成果

国内外で製造されたエタノールの安定同位体比を測定し、原産地及び原料別に比較した。原料については、ガスクロマトグラフ装置を前処理装置に使うことで、より高精度で原料判別が可能となり、同じ C4 植物であるサトウキビ、糖蜜及びトウモロコシについても、炭素同位体比で判別できる可能性が示された。

原産地判別の一部の産地については、同じ原料であっても原産地判別できる可能性が見いだされたが、水素及び酸素の同位体比のばらつきが大きく、今後水素・酸素同位体比測定についてもガスクロマトグラフ分析装置を前処理装置に用いた分離分析による高精度な安定同位体比測定により、原産地判別をする必要があると考える。

飲料酒の原料・原産地判別では、国内外問わず日本酒、焼酎、ウイスキー及びリキュール類合計 105 種類の検体について比較研究した。

原産地判別では、石川県及び北海道産の日本酒及び麦焼酎については、特徴的な同位体比であることから、産地判別が可能である。また、ウイスキー及びリキュール類については、国内外及び国内（大分・北海道）での判別が可能であることが確認された。酸素・水素測定については、飲料酒中の水による影響が多くでている傾向があることから、今後エタノール判別と同様に分離分析による測定で、より多くのファクターから原料・原産地判別を判断することが必要だと考える。

トウモロコシの産地判別精度向上に関する研究では、可食部の部位ごとの同位体比の変動について研究した。胚部分については、同位体比の変動が大きく、同産地・同品種であってもばらつきが 1%もの差が確認された。胚、実及び皮部分のそれぞれの同位体比を比較すると皮部分の同位体比がもっとも安定した値となることが確認された。トウモロコシについては、皮部分がかもっとも安定的に同位体比測定をする部位であることが確認されたが、その他の植物体の同位体比を測定する際には、個々に同位体比が安定している特定部位を選別して分析していくことで安定な分析値が得られると考えられる。

## 5. 平成 26 年度の研究内容

平成 23 年度から平成 25 年度の成果を踏まえ、本年度は次の 3 つの研究を行った。

### 【研究 A】トウモロコシの国内外判別の可能性について

一昨年及び昨年度実施したトウモロコシのデータ数を増やすため、本年度は 164 検体を国内外から収集し、炭素、窒素及び酸素の安定同位体比を測定した。

### 【研究 B】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

前処理による同位体比に対する影響を確認するため、タケノコの加工前処理の違いと部位ごとの安定同位体比を測定し、市販されている加工品である水煮についての同位体比判別の可能性について確認した。

### 【研究 C】魚介類の同位体比の利用に関する研究

今年度は、魚介類についての同位体比の研究を行った。移動可能な魚介類の産地判別については困難であるとの知見がすでに報告されているが、魚介類の同位体比がどんな判別に利用できるかを確認した。

## 6. 研究成果の概要

平成 26 年度の研究成果の概要は以下の通りである。

### 【研究 A】 トウモロコシの国内外判別の可能性について

国内外で生産されたトウモロコシの安定同位体比を測定することで、トウモロコシの国内外の産地判別に関する新たな知見が得られた。

海外品と国産品で酸素同位体比と窒素同位体比に違いが確認されたため、国内外の産地判別の可能性が見いだされた。特に海外品の窒素同位体比は、国内のばらつきに比べて比較的濃縮されており、アメリカをはじめとして、ブラジル、フランス及びウクライナ産の各データは、国内品に比べてばらつきが少ない。

今後、水素同位体比を追加してデータベースの構築をすることでより明確な国内外の産地判別が可能になると思われる。

### 【研究 B】 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

生のタケノコは春先に市場に出回るが、一年を通して水煮のタケノコが市場で販売されている。また、水煮に加工されることで同位体比が変動する可能性が考えられるため、加工や前処理での同位体比の変動を確認した。加えて、タケノコは成長が早いことで有名であるが、成長に伴う部位間での同位体比の偏差を確認することを目的として同位体比の変動について研究を行った。

タケノコの部位による違いは大きく、特に窒素同位体比は最大 3% も部位間で差が確認された。また、水煮加工時及び測定の前処理時に行う乾燥条件による同位体比の変動を確認したところ、しっかりと加熱調理された水煮であり、十分に乾燥させたものであれば、安定した数値が得られることが確認された。

加工食品である水煮のタケノコについても、測定部位の選定をすることでデータベースの構築の可能性が見いだされた。

### 【研究 C】 魚介類の同位体比の利用に関する研究

今年度は、魚介類の安定同位体比についてデータを採取した。魚介類は自身が移動できる生物であることから産地判別は難しいとされてきたが、その中でも得られたデータからどのようなことがわかるのかについて研究した。

天然品の魚類は餌の種類も幅広いことから、ばらつきが大きく産地判別は難しい。貝類や軟体動物、甲殻類については、天然品と養殖品で明確な差異は確認できなかったが、大型魚のブリやクロマグロについては、天然品と養殖品で明確な差異が確認された。これは、養殖期間が長い大型魚ならではの餌による同位体比の濃縮が起きたものと推測された。

### 【安定同位体比分析法とは（IRMS 法）】

安定同位体は半永久的に崩壊しない元素であり、地球上の存在比（%）はほぼ一定である。しかし、気候／降水量／緯度等によって僅かではあるが存在比が異なっており、地域による違いは小数点以下4桁目が僅かに変動する程度である。この僅かな違いを識別して原産地や原料を判別する方法が安定同位体比分析法である。

例えば、植物原料による同位体比の違いは、光合成回路の違いによって現れる。植物は二酸化炭素を吸収し、ブドウ糖や酸素などを生成する（光合成）。この光合成回路の炭酸固定システム（反応経路）は植物の種類によって異なり、炭素の安定同位体比は僅かに変動する。この僅かに変動する炭素の安定同位体比から、原材料を判別することができる。

### 【安定同位体比の表記方法】

安定同位体比の値の表記方法は「 $\delta$ （デルタ）」が使われる。 $\delta$ は偏差比を表しており、特定の基準となる標準物質の安定同位体比に対する千分率（パーミル ‰）として表記する。

例えば、一般的に炭素同位体比では次のように表記する。

$$\begin{aligned}\delta^{13}\text{C} &= \frac{\text{サンプルの炭素同位体比} - \text{標準の炭素同位体比}}{\text{標準の炭素同位体比}} \times 1000 \\ &= \left( \frac{\text{サンプルの炭素同位体比}}{\text{標準の炭素同位体比}} - 1 \right) \times 1000\end{aligned}$$

サンプルの炭素同位体比： サンプルの炭素  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比

標準の炭素同位体比： 標準物質の炭素  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比

- (1)  $\delta^{13}\text{C}$ ： 炭素安定同位体比（ $^{13}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の存在比）
- (2)  $\delta^{15}\text{N}$ ： 窒素安定同位体比（ $^{15}\text{N}$ と $^{14}\text{N}$ の存在比）
- (3)  $\delta\text{D}$ ： 水素安定同位体比（ $^2\text{H}$ と $^1\text{H}$ の存在比）  $^2\text{H}$ は以後Dと記載する。
- (4)  $\delta^{18}\text{O}$ ： 酸素安定同位体比（ $^{18}\text{O}$ と $^{16}\text{O}$ の存在比）

## 7. 研究結果

本年度の研究結果は以下の通りである。

### 7-1 【研究A】 トウモロコシの国内外判別の可能性について

トウモロコシの安定同位体比による原料・原産地の判別では、炭素同位体比は原料を反映し、酸素及び水素同位体比は原産地の環境を反映し、窒素同位体比は土壌中の窒素源（肥料等）を反映すると言われている。

これまでの研究でトウモロコシの原料・原産地判別では、国内品を主としてデータ採取を行っていたため、国内外の産地判別が不十分であった。また、部位ごとによる同位体比測定では、胚による同位体比の変動が大きいことが確認されたが、ほとんどのサンプルが乾燥状態であるため、部位ごとの測定は難しく、今年度の測定は初年度と同様に実全体を測定し、データを蓄積した。

今年度の研究目的は、国内外のサンプルを増やし、外国産と国内産の判別の可能性を明らかにするものである。

表1 トウモロコシサンプル

国内／海外	産地	検体数
国内産	北海道	3
	群馬	4
	福岡	6
	山口	1
	大分	1
	長崎	2
	熊本	6
	宮崎	4
	鹿児島	3
	沖縄	1
外国産	アメリカ	110
	ウクライナ	3
	フランス	1
	ブラジル	14
	アルゼンチン	4
	南アフリカ	1
合計		164

#### 7-1-1 測定サンプル

国内産 31 検体、外国産 133 検体の計 164 検体を分析に供した。表 1 に分析対象サンプルを示す。

#### 7-1-2 分析方法

測定元素	分析方法		測定項目
炭素／窒素	EA/IRMS 法	元素分析計-同位体比質量分析計	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$
酸素	TC/EA-IRMS 法	熱分解元素分析計-同位体比質量分析計	$\delta^{18}\text{O}$

分析対象の元素によって分析装置を使い分け、以下の通り安定同位体比<sup>4</sup>を測定した。

#### 7-1-3 測定結果及び考察

炭素、窒素、酸素同位体比を表 2 にプロットした。分析結果から明らかとなった事項は以下の通りである。

##### (1) 炭素、酸素及び水素の各同位体比について

- ① 国内品の炭素同位体比は、ばらつきが大きく、産地判別の識別が厳しい。
- ② 窒素同位体比は、国産品は幅広い分布が確認されたが、アメリカをはじめとする海外品は比較的濃縮されたプロットとなっている。

窒素同位体比は、農作物を栽培する際の土壌に影響するファクターであり、肥料の影響を大きく受ける。

米等の農産物の場合、3‰より大きい値は、有機栽培（つまり、化学肥料を使用していない

<sup>4</sup> 分析方法は巻末資料参照

栽培方法), 3%よりも小さい値は, 慣行栽培 (化学肥料を使用した栽培方法) として分けることができる。

トウモロコシで3%という値がボーダーになるかどうかは確認が必要だが, 海外品のトウモロコシは比較的化学肥料を使用していない栽培方法を取って栽培していることが推測された。

- ③ 酸素同位体比は, 国内外で差異が確認された。海外品の酸素同位体比は大きく, 国産品の酸素同位体比は, 比較的小さい値を示した。

酸素同位体比は, 農作物が栽培される際の水の同位体比が反映されることから, 栽培に使用された水の影響を受けてトウモロコシの酸素同位体比に差異が出たと推測される。

酸素同位体比を用いて産地判別の可能性が見いだされた。

- ④ 水素同位体比については, 今回測定データは採取できなかったが, 水素同位体比も栽培時の水の影響を反映することから, 酸素同位体比と同様に水素同位体比にも産地を反映するデータが取得できると推測する。

#### 7-1-4 小括

トウモロコシ分析による産地判別については, 国産及び海外産のトウモロコシの産地判別ができることが明らかとなった。

- (1) 炭素及び窒素同位体比は国産品及び海外品で重なる部分が確認された。
- (2) 酸素同位体比は, 国産品及び海外品で差異が確認されたため, 酸素同位体比を使ったプロット (窒素×酸素プロット) によりトウモロコシの産地判別が可能である。
- (3) 水素同位体比については, 今回は測定できなかったが, 今後のデータ採取により産地判別の精度を上げることが可能であると考えられる。

表2 トウモロコシの国内外同位体比プロット

トウモロコシ同位体比プロット	所見
	<p><b>【窒素×炭素】同位体比プロット</b></p> <p>日本の窒素同位体比は広範囲に広がっている。文献によると、コメ類では、窒素同位体比の3‰をボーダーに有機栽培と化学肥料を使用した慣行栽培が区別できるとされている。3‰よりも小さい値が慣行栽培、3‰よりも大きい値が有機栽培となる。(文献④)</p> <p>トウモロコシで3‰のボーダーが適用できるかは不明であるが、比較的日本国内には有機栽培及び慣行栽培を両方取り入れ、海外品に関しては化学肥料等を使わずに栽培されるケースが多いことが推測される。</p> <p>また、炭素同位体比については、国内品のばらつきが大きい。</p>
	<p><b>【窒素×酸素】同位体比プロット</b></p> <p>窒素及び酸素同位体比で国内外のトウモロコシの産地判別の可能性が見いだされた。</p> <p>国内品については、かなり広範囲に値がばらついており、対して海外品は濃縮されたプロットになっている。</p> <p>また、海外品には、アメリカやブラジル、フランスやウクライナがあるが、アメリカでもヨーロッパでも同位体比が大きく変化しないことが確認された。</p>
	<p><b>【炭素×酸素】同位体比プロット</b></p> <p>国内品については、窒素同位体比も同様に、かなり広範囲に分布している。</p> <p>日本国内のプロットと海外品のプロットは重なっており、重なり部分以外の値であれば、国内外の産地判別に利用できる。</p>

## 7-2 【研究B】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

生のタケノコは、春先になるとスーパーに出回る季節を感じる農作物である。しかし、スーパーでは水煮のタケノコとして一年を通して流通しており、製造地域としては日本産か中国産がほとんどである。また、水煮商品は、加工される過程で「煮る」という工程を経るため、タケノコ以外の不純物や加工時の水が混入し、微量金属分析での産地判別は困難である。

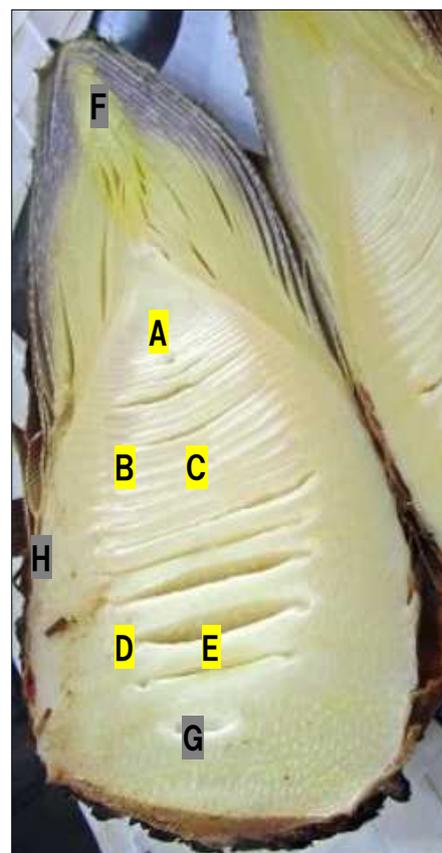
そこで、本年度の研究として、タケノコ的水煮が同位体比に与える影響について検討し、産地判別の可能性について検討した。

### 7-2-1 測定サンプル

市販の生タケノコ（石川産）を使って測定した。（写真1）

分析サンプルは、タケノコの部位を全8部位に分け、それぞれの同位体比を測定した。また、水煮の条件や乾燥条件を割り振り、どんな条件下で同位体比に変動が現れるか確認した。

- A：タケノコの節の先端中心
- B：タケノコの節の中央外側
- C：タケノコの節の中央部分
- D：タケノコの節の下層外側
- E：タケノコの節の下層中央
- F：節の上，先端
- H：皮の内側，実の部分
- G：節の外側，下層部分



### 7-2-2 測定方法

元素毎の同位体比の測定は下記による。

- (1) 炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ )：EA/IRMS法
- (2) 酸素同位体比 ( $\delta^{18}\text{O}$ )：TC/EA-IRMA法
- (3) 水素同位体比 ( $\delta\text{D}$ )：TC/EA-IRMA法

### 7-2-3 測定結果及び考察

#### (1) 部位ごとの同位体比の違い

測定結果を図1に示す。

部位ごとに分けたサンプルは、同一条件で加熱した後、4つの条件で乾燥したものそれぞれについての同位体比を確認した。（表3）

測定は、炭素×窒素プロットで行ったが、乾燥条件を変えても同位体比に大きな変動は見られなかった。

しかし、部位による同位体比の違いは大きく、特に窒素同位体比については、タケノコの部位が先端の成長点に近づけば近づくほど、高くなる傾向が示された。つまり、成長速度の速いタケノコの中では、土壌由来の窒素分の同位体比の濃縮が起きていることが確認された。

写真1 タケノコの断面（測定部位）

A/B/C/D/E：タケノコの節  
F：先端  
H：皮の内側の実の部分  
G：節の外側

表3 乾燥条件(部位ごとの違い)

No.	乾燥条件
1	恒温槽 1 晩
2	恒温槽 2 晩
3	恒温槽 3 晩
4	凍結乾燥器に 1 晩

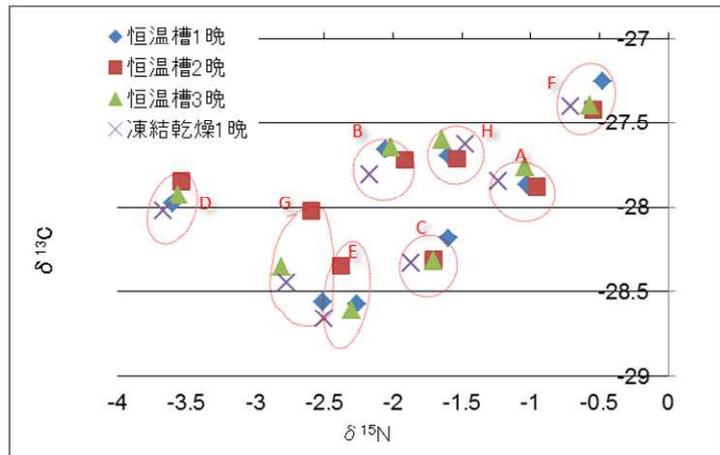


図1 部位による同位体比の違い

(2) タケノコの前処理の違いによる同位体の違い

水煮タケノコの加工条件（加熱時間）と同位体測定前の乾燥条件による同位体比の違いを確認した。前処理条件を表4に示した。

測定結果を表5に示す。

① 水煮条件による違い

水煮の加工条件の違いによって酸素同位体比に違いが表れることが示された。

酸素同位体比は、加工に使用された水の影響を受けるが、これは交換性水素のような元素の交換が行われてタケノコの同位体比が変動するわけではなく、サンプル表面に付着した付着水が乾燥時に取りきれず、同位体比が変動するものと考えられている。

② 乾燥条件による違い

乾燥条件として、凍結乾燥だけのもの、凍結乾燥と恒温槽を併用したものに割り振り同位体比を確認したが、凍結乾燥及び凍結乾燥と120℃恒温槽を併用した乾燥条件であれば、安定したデータが得られることが確認された。

60℃恒温槽を使用すると酸素同位体比にばらつきが出ることが確認されたことから、恒温槽にサンプルを置いた際に、60℃の環境がサンプル表面に空気中の水分を逆に付着させた可能性が考えられる。

表4 タケノコの前処理条件

水煮条件（加工条件）	乾燥条件
1. 沸騰直前	凍結乾燥1晩
	凍結乾燥1晩+恒温槽(60℃)1晩
	凍結乾燥1晩+恒温槽(120℃)2時間
2. 沸騰後10分煮沸	凍結乾燥1晩
	凍結乾燥1晩+恒温槽(60℃)1晩
	凍結乾燥1晩+恒温槽(120℃)2時間
3. 沸騰後1時間煮沸	凍結乾燥1晩
	凍結乾燥1晩+恒温槽(60℃)1晩
	凍結乾燥1晩+恒温槽(120℃)2時間

#### 7-2-4 小括

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で明らかとなった事項は以下の通りである。

十分に水煮加工されたタケノコであれば、常に同じ部分を測定することで安定したデータを得ることができる。

- (1) タケノコの部位ごとの同位体比は、タケノコの成長点と関連して、特に窒素同位体比の変動が大きいことが確認された。データ採取時には、部位を限定することが大切である。
- (2) 加工時に使用される水の影響は、十分に加熱された水煮であれば問題はないと推測される。
- (3) サンプルの乾燥条件として、凍結乾燥及び高温下で乾燥することで、加工水のサンプル表面への付着水や環境中の水分を付着させないことが不可欠である。

表5 水煮タケノコの水煮条件／乾燥条件による同位体比の違い

条件	沸騰直前	沸騰後 10 分煮沸	沸騰後 1 時間煮沸
水煮条件による違い			
所見	<p>乾燥条件によって 1%程度の違いがあり、ばらつきが大きい。</p> <p>時間をかけて水煮を行っていないため、タケノコの表面だけではなく、タケノコの内側の部分まで加工に使用した水が均一に付着していない状態でサンプリングされたことが同位体比を変動させたものと思われる。</p>	<p>水煮時間を沸騰後 10 分間として加工したタケノコは、沸騰直前まで水煮を行ったタケノコよりもばらつきが小さい。</p> <p>ただし、乾燥条件の違いにより差異が確認された。(0.5%程度)</p>	<p>水煮時間を沸騰後 1 時間として加工したタケノコの酸素同位体比は、ばらつきは小さく安定している。</p>
条件	凍結乾燥 1 晩	凍結乾燥 1 晩 + 恒温槽 (60℃) 1 晩	凍結乾燥 1 晩 + 恒温槽 (120℃) 2 時間
乾燥条件による違い			
所見	<p>水煮条件が、沸騰直前のものと、沸騰後 10 分と沸騰後 1 時間のもので同位体比が大きく変動している。</p> <p>水煮の加工に使用した水が沸騰直前のサンプルでは、十分にタケノコ中の水と置換しきれていなかったために値の変動が起きたものと推測する。</p>	<p>凍結乾燥 1 晩よりも凍結乾燥 1 晩 + 恒温槽 (60℃) に 1 晩の乾燥条件の方が大きくばらつくことが示された。</p> <p>60℃恒温槽に入れることにより、完全に乾燥できない状態にサンプルが置かれた可能性がある。</p>	<p>凍結乾燥後、120℃恒温槽で 2 時間乾燥したものと凍結乾燥だけのものでも値があまり変化ないことから、凍結乾燥を 1 晩やることで、タケノコ表面に付着した加工水はほぼ取りきれられると考えられる。</p>

### 7-3 【研究C】魚介類の同位体比の利用に関する研究

今年度は、魚介類の安定同位体比についてデータを採取した。地に足の付いていない魚介類の安定同位体比は、魚介類自身が移動することで産地が一定にはならないため、あまり有用なデータが得られないと言われているが、その中でも同位体比によりどのようなデータが得られるのかを確認するものである。

今年度は、貝類、軟体動物、甲殻類及び魚類の合計 278 検体について炭素・窒素同位体比（一部、酸素同位体比）を採取し、測定データについて考察した。

#### (1) 供試サンプル

測定したサンプルを表 6 及び表 7 に示す。

同一種類の貝類、軟体動物、甲殻類及び魚類の入手が難しかったことから、サンプルについては種別に分けて考察を行うものとした。

#### (2) 分析方法

入手したサンプルを凍結乾燥させ、一度乾燥させた後、クロロホルム-メタノール溶液（以下、ホルチ液という）で簡易脱脂し表面に付着した油分を取り除いた。

サンプルに含浸したホルチ液を揮散させた後、粉碎機でサンプル粉碎した後、粉体サンプルに改めて再度ホルチ液を加えて遠心分離を行い上澄みを除去した。ホルチ液を加えた遠心分離分離操作を 3 回繰り返し、恒温槽でホルチ液を乾燥させて測定用サンプルとした。

測定用サンプルを適量錫カプセルに採取し、EA/IRMS 法で炭素及び窒素同位体比を測定した。

酸素同位体比については銀カプセルに適量を採取し、TCEA/IRMS にて測定を行った。

#### (3) 分析結果及び考察

分析結果を表 8 に示す。

##### ① 貝類

貝類に関しては、国産品／海外品、天然品／養殖品にばらつきが大きく、差異が確認されなかった。

##### ② 軟体動物

軟体動物については、イカ類のコウイカ以外（アカイカ、スルメイカ、ホタルイカ及びモンゴウイカ）とそれ以外のデータに差異が見い出された。

詳細な情報がないため産地の確認ができなかったが、瀬戸内海以外の国産品のイカの分布は濃縮されており特徴的である。

また、海外品についても国産品との差異が見られ、且つ太平洋産と大西洋産で明確に分けることができた。

海外品の太平洋産は、瀬戸内海以外の国内産の値に近く、大西洋産は瀬戸内海産の値に

表 6 魚介類サンプル

種別	産地	飼育方法	検体数	
貝類	国産	天然	9	
		養殖	4	
	輸入	天然	1	
		養殖	2	
	不明		4	
軟体動物	国産	天然	10	
	輸入	天然	3	
	不明		3	
甲殻類	国産	天然	16	
		養殖	1	
	輸入	天然	3	
		不明		1
魚	国産	天然	110	
		養殖	37	
	輸入	天然	14	
		養殖	14	
		不明		46
	合計			278

近い。

③ 甲殻類

甲殻類に関しては、種別による差異が確認されたが、国産天然品と輸入天然品のばらつきが大きく国産品／輸入品、天然品／養殖品に関しては判別が難しい。

④ ブリ／クロマグロ

ブリとクロマグロについては、養殖品と天然品に明確な差異が見出されたことから、天然品か養殖品かの判別が可能である。

ブリやクロマグロは比較的大型魚であるため、養殖期間も長く餌による同位体比の濃縮が十分に行われることから養殖品と天然品での差異が明確に表れたものと推測された。

### 7-3-2 小括

魚介類の同位体比の利用に関する研究で明らかとなった事項は以下の通りである。

国産品や輸入品に関しては明確な情報がないため、判別は困難であるが、軟体動物の一部で判別が可能であることが確認された。

ブリやクロマグロのような大型魚については、天然品と養殖品に明確な差異が確認されたことから、天然品か養殖品かを判別することは可能である。

表7 魚介類 分析結果

No.	都道府県	種名	区分		測定結果		
					$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
1	千葉	アサリ	国産	天然	13.80	-14.89	
2	静岡	アサリ	国産	天然	8.44	-17.28	
3	北西太平洋	アサリ	輸入	天然	11.03	-17.23	
4	北西太平洋	イナガイ	輸入	養殖	10.47	-18.44	
5	大分	イナガイ	国産	天然	14.22	-16.80	
6	北西太平洋	イナガイ	輸入	養殖	10.46	-17.39	
7	三重	イナガイ	国産	天然	6.85	-15.24	
8	愛知	イナガイ	国産	天然	11.75	-17.27	
9	北海道	イナガイ			11.60	-15.14	
10	茨城	イナガイ	国産	天然	8.68	-16.39	
11	北海道	イナガイ	国産	天然	8.46	-18.83	
12	青森	イナガイ	国産	養殖	7.73	-19.15	
13	北海道	イナガイ		天然	9.68	-16.32	
14	北海道	イナガイ		養殖	8.18	-17.36	
15	岩手	イナガイ	国産	養殖	8.37	-21.10	
16	宮城	イナガイ	国産	養殖	10.76	-18.07	
17	広島	イナガイ	国産	養殖	10.84	-17.54	
18	岩手	イナガイ		天然	7.61	-18.45	
19	北海道	イナガイ	国産	天然	10.48	-24.34	
20	島根	イナガイ	国産	天然	10.94	-21.24	
21	宮城	イナガイ	国産	天然	11.09	-17.68	
22	宮城	イナガイ	国産	天然	11.31	-17.87	
23	宮城	イナガイ			10.81	-18.05	
24	宮城	イナガイ			10.88	-17.75	
25	兵庫	イナガイ	国産	天然	18.09	-14.52	
26	和歌山	イナガイ	国産	天然	17.09	-14.71	
27	山口	イナガイ	国産	天然	12.97	-14.77	
28	南東大西洋	イナガイ	輸入	天然	11.25	-13.92	
29	北海道	イナガイ	国産	天然	11.25	-17.38	
30	岩手	イナガイ	国産	天然	12.16	-17.36	
31	長崎	イナガイ	国産	天然	11.59	-17.64	
32	青森	イナガイ			11.93	-17.03	
33	中東大西洋	イナガイ	輸入	天然	11.95	-13.81	
34	兵庫	イナガイ	国産	天然	10.71	-19.32	
35	大阪	イナガイ	国産	天然	17.25	-14.08	
36	中西太平洋	イナガイ	輸入	天然	9.79	-17.10	
37	静岡	イナガイ	国産	天然	10.72	-14.50	
38	千葉	イナガイ			10.50	-14.06	
39	大分	イナガイ	国産	天然	11.76	-15.80	
40	鹿児島	イナガイ	国産	養殖	11.23	-18.45	
41	北海道	イナガイ	国産	天然	11.58	-18.86	
42	北西太平洋	イナガイ	輸入	天然	12.16	-18.83	
43	静岡	イナガイ	国産	天然	8.72	-17.05	
44	鳥取	イナガイ	国産	天然	13.16	-16.49	
45	北西太平洋	イナガイ	輸入	天然	15.17	-19.03	
46	北海道	イナガイ	国産	天然	11.63	-18.10	
47	北西太平洋	イナガイ	輸入	天然	11.25	-17.67	
48	新潟	イナガイ	国産	天然	13.15	-17.04	
49	新潟	イナガイ	国産	天然	14.13	-17.80	
50	新潟	イナガイ	国産	天然	13.52	-17.04	
51	富山	イナガイ	国産	天然	13.07	-17.25	
52	富山	イナガイ	国産	天然	13.18	-17.42	
53	富山	イナガイ	国産	天然	13.48	-17.09	
54	鳥取	イナガイ	国産	天然	14.60	-18.60	
55	鳥取	イナガイ	国産	天然	14.46	-17.09	
56	鳥取	イナガイ	国産	天然	14.14	-16.72	
57	鳥取	イナガイ	国産	天然	14.40	-18.56	
58	福井	イナガイ	国産	天然	13.32	-16.40	
59	島根	イナガイ	国産	天然	11.11	-17.94	
60	滋賀	イナガイ	国産	天然	15.07	-26.51	
61	和歌山	イナガイ	国産	養殖	12.69	-17.27	
62	大阪	イナガイ	国産	天然	15.23	-16.05	
63	島根	イナガイ	国産	天然	12.76	-17.05	
64	大分	イナガイ	国産	天然	14.22	-16.80	
65	東インド洋	イナガイ	輸入	天然	10.02	-14.99	
66	静岡	イナガイ	国産	養殖	14.57	-16.78	17.30
67	静岡	イナガイ	国産	養殖	14.06	-16.77	16.62
68	静岡	イナガイ	国産	養殖	15.04	-17.03	
69	愛知	イナガイ	国産	養殖	13.88	-17.64	16.74
70	愛知	イナガイ	国産	養殖	14.33	-17.99	17.29
71	愛知	イナガイ	国産	養殖	13.87	-16.95	16.28
72	愛知	イナガイ	国産	養殖	14.32	-16.89	
73	鹿児島	イナガイ	国産	養殖	14.12	-17.05	17.20
74	鹿児島	イナガイ	国産	養殖	15.49	-15.52	14.80
75	鹿児島	イナガイ	国産	養殖	14.31	-17.11	
76	台湾	イナガイ	輸入	養殖	16.80	-17.83	15.99
77	中国	イナガイ	輸入	養殖	14.03	-17.02	16.93

No.	都道府県	種名	区分		測定結果		
					$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
78	中国	イナガイ	輸入	養殖	14.75	-18.07	
79	静岡	イナガイ		養殖	16.40		17.44
80	宮崎	イナガイ		養殖	15.72	-17.02	18.30
81	中国	イナガイ	業者		12.91	-18.58	20.42
82	中国	イナガイ	業者		15.51	-17.01	16.90
83	中国	イナガイ	業者		13.23		18.73
84	山口	イナガイ	国産	天然	11.48	-17.44	
85	山口	イナガイ	国産	天然	13.34	-15.35	
86	愛知	イナガイ	国産	天然	10.99	-17.27	
87	三重	イナガイ	国産	天然	10.21	-17.72	
88	香川	イナガイ	国産	天然	15.23	-18.54	
89	山口	イナガイ	国産	天然	10.52	-17.77	
90	千葉	イナガイ			11.39	-16.05	
91	千葉	イナガイ			9.74	-17.77	
92	千葉	イナガイ			10.27	-16.70	
93	宮城	イナガイ	国産	天然	10.35	-19.22	
94	宮城	イナガイ	国産	天然	9.58	-19.21	
95	静岡	イナガイ	国産	天然	9.74	-18.56	
96	高知	イナガイ	国産	天然	9.77	-18.00	
97	高知	イナガイ	国産	天然	10.76	-17.29	
98	宮城	イナガイ			11.29	-17.95	
99	北東太平洋	イナガイ	輸入	天然	15.30	-15.51	
100	福岡	イナガイ	国産	天然	12.42	-15.39	
101	愛媛	イナガイ	国産	養殖	13.42	-17.17	
102	愛媛	イナガイ	国産	養殖	14.37	-15.50	
103	愛媛	イナガイ	国産	養殖	13.74	-16.54	
104	宮崎	イナガイ	国産	養殖	12.98	-17.08	
105	宮崎	イナガイ	国産	養殖	12.89	-17.50	
106	宮崎	イナガイ	国産	養殖	12.60	-17.20	
107	鹿児島	イナガイ	国産	養殖	13.53	-16.35	
108	鹿児島	イナガイ	国産	養殖	13.40	-16.38	
109	鹿児島	イナガイ	国産	養殖	12.73	-17.33	
110	鹿児島	イナガイ	国産	養殖	13.68	-16.64	
111	秋田	イナガイ	国産	天然	13.21	-17.83	
112	宮城	イナガイ	国産	天然	17.05	-17.64	
113	宮城	イナガイ		天然	16.57	-16.68	
114	中東太平洋	イナガイ	輸入	天然	15.74	-15.85	
115	中西太平洋	イナガイ	国産(遠洋)	天然	13.48	-16.24	
116	西インド洋	イナガイ	国産(遠洋)	天然	14.01	-16.53	
117	西インド洋	イナガイ	輸入	天然	15.21	-15.90	
118	中東大西洋	イナガイ	輸入	天然	14.44	-16.28	
119	宮城	イナガイ	国産	養殖	12.05	-19.08	
120	南東太平洋	イナガイ	輸入	養殖	11.92	-19.74	
121	静岡	イナガイ	国産	天然	11.52	-18.15	
122	中西太平洋	イナガイ	国産(遠洋)	天然	15.21	-15.90	
123	三陸沖	イナガイ	国産	天然	12.85	-17.28	
124	三陸沖	イナガイ	国産	天然	11.81	-17.97	
125	中東太平洋	イナガイ	輸入	養殖	16.71	-15.95	
126	三陸沖	イナガイ	国産	天然	12.72	-17.30	
127	三陸沖	イナガイ	国産	天然	12.42	-17.87	
128	三陸沖	イナガイ	国産	天然	12.69	-17.78	
129	中東太平洋	イナガイ	輸入	養殖	16.66	-15.53	
130	中東太平洋	イナガイ	輸入	養殖	16.58	-15.74	
131	中東太平洋	イナガイ	輸入	養殖	16.38	-15.59	
132	千葉	イナガイ	国産	天然	17.68	-14.67	
133	愛知	イナガイ	国産	天然	14.42	-15.00	
134	大阪	イナガイ	国産	天然	16.96	-15.14	
135	佐賀	イナガイ	国産	天然	14.12	-15.42	
136	熊本	イナガイ	国産	天然	13.16	-15.35	
137	千葉	イナガイ			16.66	-14.23	
138	千葉	イナガイ			15.32	-15.20	
139	長崎	イナガイ	国産	天然	11.05	-17.64	
140	長崎	イナガイ	国産	天然	10.83	-17.86	
141	北東大西洋	イナガイ	輸入	天然	9.99	-20.29	
142	北西大西洋	イナガイ	輸入	天然	13.93	-20.22	
143	福岡	イナガイ	国産	天然	10.99	-18.27	
144	京都	イナガイ	国産	天然	13.24	-16.49	
145	北海道	イナガイ	国産	天然	9.98	-19.12	
146	宮城	イナガイ	国産	天然	7.19	-21.81	
147	福島	イナガイ	国産	天然	7.54	-21.76	
148	千葉	イナガイ	国産	天然	7.38	-22.46	
149	北海道	イナガイ			8.05	-20.17	
150	宮城	イナガイ			7.19	-20.47	
151	福島	イナガイ			7.86	-20.74	
152	愛知	イナガイ	国産	天然	15.62	-14.81	
153	青森	イナガイ	国産	天然	14.79	-23.01	
154	茨城	イナガイ		天然	17.62	-23.14	

No.	都道府県	種名	区分		測定結果		
					$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
155	静岡	シラス	国産	天然	8.93	-18.08	
156	大阪	シラス	国産	天然	14.46	-16.63	
157	兵庫	シラス	国産	天然	13.96	-19.38	
158	愛媛	シラス	国産	天然	10.62	-20.70	
159	愛媛	シロクチ	国産	天然	15.21	-15.95	
160	北海道	シロキケ	国産	天然	11.29	-20.03	
161	青森	シロキケ	国産	天然	10.81	-20.60	
162	岩手	シロキケ	国産	天然	11.35	-19.93	
163	宮城	シロキケ	国産	天然	10.81	-20.18	
164	北海道	シロキケ			11.03	-19.61	
165	北海道	シロキケ			12.39	-20.18	
166	北海道	シロキケ			11.49	-19.48	
167	青森	スクトウガラ	国産	天然	13.85	-20.37	
168	宮城	スクトウガラ	国産	天然	12.27	-18.70	
169	北東太平洋	スクトウガラ	輸入	天然	13.17	-17.48	
170	宮城	スクトウガラ			12.00	-18.88	
171	宮城	スクトウガラ		天然	11.95	-18.55	
172	千葉	ススキ	国産	天然	19.27	-14.20	
173	愛知	ススキ	国産	天然	16.20	-14.52	
174	大阪	ススキ	国産	天然	18.94	-14.42	
175	兵庫	ススキ	国産	天然	18.92	-15.55	
176	千葉	ススキ		天然	16.64	-14.98	
177	千葉	ススキ		天然	16.14	-15.09	
178	兵庫	チウオ	国産	天然	19.01	-15.07	
179	和歌山	チウオ	国産	天然	15.23	-16.48	
180	広島	チウオ	国産	天然	17.18	-15.99	
181	愛媛	チウオ	国産	天然	16.33	-16.15	
182	長崎	チウオ	国産	天然	13.31	-16.68	
183	島根	チタイ	国産	天然	12.50	-16.75	
184	鹿児島	トビウオ	国産	天然	8.26	-17.70	
185	北東大西洋	トラウト(ニジマス)	輸入	養殖	11.73	-19.50	
186	北東大西洋	トラウト(ニジマス)	輸入	養殖	11.06	-19.92	
187	長崎	トラフグ	国産	養殖	14.26	-16.93	
188	北海道	ニシ	国産	天然	11.32	-19.48	
189	宮城	ネズミザメ	国産	天然	11.75	-19.05	
190	兵庫	ハタハタ	国産	天然	12.26	-18.45	
191	山口	ハモ	国産	天然	16.52	-14.10	
192	愛媛	ヒラメ	国産	天然	15.02	-16.02	
193	鹿児島	ヒラメ	国産	養殖	12.51	-17.37	
194	北西太平洋	ビンナガ	国産(遠洋)	天然	11.68	-18.42	
195	北西太平洋	ビンナガ	国産(遠洋)	天然	11.53	-19.04	
196	中東太平洋	ビンナガ	国産(遠洋)	天然	16.64	-16.15	
197	中東太平洋	ビンナガ	輸入	天然	18.42	-16.26	
198	西インド洋	ビンナガ	国産(遠洋)	天然	12.90	-17.64	
199	富山	ブリ	国産	天然	11.92	-18.43	
200	富山	ブリ	国産	天然	12.30	-18.22	
201	石川	ブリ	国産	天然	11.85	-18.03	
202	福井	ブリ	国産	天然	12.09	-17.51	
203	福井	ブリ	国産	天然	11.88	-17.78	
204	鳥取	ブリ	国産	天然	12.27	-17.09	
205	島根	ブリ	国産	天然	12.48	-17.23	
206	山口	ブリ	国産	天然	12.86	-16.74	
207	山口	ブリ	国産	天然	12.53	-16.65	
208	愛媛	ブリ	国産	養殖	14.46	-16.91	
209	愛媛	ブリ	国産	養殖	13.41	-16.15	
210	愛媛	ブリ	国産	養殖	13.91	-16.99	
211	長崎	ブリ	国産	天然	14.16	-15.89	
212	大分	ブリ	国産	養殖	13.28	-17.34	
213	大分	ブリ	国産	養殖	12.77	-17.25	
214	大分	ブリ	国産	養殖	12.43	-17.80	
215	鹿児島	ブリ	国産	養殖	13.15	-16.52	
216	鹿児島	ブリ	国産	養殖	12.62	-16.95	
217	鹿児島	ブリ	国産	養殖	12.99	-16.39	
218	鹿児島	ブリ	国産	養殖	12.82	-16.63	

No.	都道府県	種名	区分		測定結果		
					$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
219	北西太平洋	ヘニサケ	輸入	天然	11.97	-20.18	
220	北海道	ホッケ	国産	天然	13.56	-17.80	
221	秋田	ホッケ	国産	天然	10.74	-18.92	
222	新潟	ホッケ	国産	天然	11.41	-18.91	
223	新潟	ホッケ	国産	天然	11.36	-18.25	
224	北海道	ホッケ			12.38	-19.15	
225	北海道	ホッケ			6.17	-16.39	
226	北海道	ホッケ			12.32	-19.41	
227	北海道	ホッケ			11.94	-19.63	
228	北海道	ホッケ			12.33	-19.50	
229	北海道	ホッケ			12.45	-19.64	
230	北海道	ホッケ			11.35	-19.72	
231	北海道	ホッケ		天然	11.56	-19.00	
232	北海道	ホッケ		天然	11.65	-19.18	
233	北海道	ホッケ			11.66	-19.62	
234	青森	ホッケ			13.00	-18.13	
235	青森	ホッケ		天然	12.21	-18.30	
236	千葉	マアジ	国産	天然	12.30	-16.75	
237	愛知	マアジ	国産	天然	16.80	-14.65	
238	鳥取	マアジ	国産	天然	13.08	-17.28	
239	山口	マアジ	国産	天然	12.82	-16.72	
240	北東大西洋	マアジ(ニシマアジ)	輸入	天然	15.59	-17.67	
241	千葉	マイワシ	国産	天然	9.66	-17.77	
242	北東大西洋	マイワシ	輸入	天然	13.33	-17.48	
243	千葉	マイワシ			9.12	-17.06	
244	福島	マカレイ	国産	天然	13.06	-15.78	
245	神奈川	マカレイ	国産	天然	17.48	-13.92	
246	香川	マカレイ	国産	天然	17.06	-15.67	
247	大分	マカレイ	国産	天然	13.62	-15.63	
248	宮城	マカレイ			12.14	-16.61	
249	宮城	マカレイ		天然	14.16	-15.63	
250	宮城	マカレイ			11.96	-15.89	
251	千葉	マサバ	国産	天然	11.44	-19.40	
252	静岡	マサバ	国産	天然	11.15	-18.59	
253	宮城	マサバ			10.41	-18.69	
254	宮城	マサバ		天然	10.46	-18.48	
255	宮城	マサバ		天然	10.93	-17.80	
256	宮城	マサバ			10.87	-18.43	
257	茨城	マサバ		天然	11.05	-16.97	
258	茨城	マサバ			11.03	-18.50	
259	千葉	マサバ			10.82	-18.49	
260	愛媛	マダイ	国産	養殖	12.27	-17.19	
261	長崎	マダイ	国産	養殖	12.55	-17.63	
262	長崎	マダイ	国産	天然	13.25	-15.80	
263	熊本	マダイ	国産	養殖	12.40	-17.48	
264	青森	マダラ	国産	天然	12.39	-18.10	
265	宮城	マダラ	国産	天然	12.34	-18.11	
266	北西太平洋	マダラ	輸入	天然	15.30	-15.55	
267	大分	マルアジ	国産	天然	13.24	-16.68	
268	宮崎	マルアジ	国産	天然	12.21	-16.67	
269	東インド洋	ミナマクロ	国産(遠洋)	天然	13.24	-17.47	
270	東インド洋	ミナマクロ	輸入	養殖	14.25	-17.29	
271	東インド洋	ミナマクロ	国産(遠洋)	天然	12.08	-17.87	
272	東インド洋	ミナマクロ	国産(遠洋)	天然	12.09	-17.78	
273	東インド洋	ミナマクロ	国産(遠洋)	天然	12.14	-17.84	
274	東インド洋	ミナマクロ	輸入	養殖	13.84	-17.83	
275	東インド洋	ミナマクロ	輸入	養殖	13.83	-17.56	
276	東インド洋	ミナマクロ	輸入	養殖	14.05	-17.88	
277	中東大西洋	カサキ	輸入	天然	15.61	-15.82	
278	秋田	ワカサギ	国産	天然	11.83	-24.16	

表8 魚介類 分析結果【炭素×窒素】プロット

種別	【炭素×窒素】プロット		まとめ
貝類			<p>貝類については、国産品／外国産品，天然品／養殖品に限らずばらつきが大きく，明確な差異は見出せなかった。</p>
軟体動物			<p>軟体動物については、「コウイカ以外のイカ類（アカイカ，スルメイカ，ホタルイカ及びモンゴウイカ）」と「コウイカ及びタコ」のデータに差異が確認された。          詳細な情報がないため産地は確認できないが，瀬戸内海以外の国産イカの分布が濃縮されて特徴的である。          また，海外品についても国産品との差異が確認され，且つ太平洋産と大西洋産とを明確に分けることができた。          海外品の太平洋産は国産の値に近い。</p>
甲殻類			<p>甲殻類については，種別による差異が確認された。          国産品と輸入品，天然品と養殖品に関しては重なりが大きく判別は難しい。</p>

表8 魚介類 分析結果【炭素×窒素プロット】

種別	【炭素×窒素】【酸素×窒素】【酸素×炭素】プロット			まとめ
魚全体及びホッケ				<p>国産の天然品はばらつきが大きい。ホッケについても北海道産の値に大きな幅が見られた。</p>
ぶり				<p>ぶりは、窒素×酸素、炭素×酸素同位体比で天然品と養殖品の判別が可能である。</p>
クロマグロ				<p>クロマグロの天然品と養殖品は判別が可能である。</p>

## 8. 総合所見

本年度の研究によって明らかとなった事項は以下の通りである。

### 8-1 【研究A】 トウモロコシの国内外判別の可能性について

本年度の研究では、国内外で製造されたトウモロコシの安定同位体比測定を行い、トウモロコシの産地判別について新たな知見が得られた。

#### (1) 産地判別

トウモロコシの測定については、昨年度部位ごとの変動等のデータも蓄積したが、集積した海外品のサンプルがほぼ乾燥状態であったため、部位の選別が難しく実全体を粉碎して測定した。

トウモロコシの窒素同位体比及び酸素同位体比によって、国内品と海外品の産地判別は可能である。国内外の同位体比で一部重なって部分があるものの、比較的海外品は国産品よりも濃縮されたプロットになっており、判別が可能と判断できる。

さらに水素同位体比を追加することで、より明確な判別方式がとれるものと思われる。

### 8-2 【研究B】 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

加工品である水煮タケノコの部位及び加工や前処理条件による同位体比の変動を研究し、加工品に関する新たな知見が得られた。

タケノコは成長が早い農作物であり、成長点が点在する。そのため、窒素同位体比で部位による偏差が確認された。(最大3‰程度)

また、水煮の加工時に使用される水や測定の前処理で行う乾燥についても、条件を割振ってデータを採取したことにより、加工に使用される水は、凍結乾燥、もしくは高温の恒温槽による乾燥でほぼ同位体比に影響しないことを確認した。

このことから、金属などの微量成分の定量を行うよりも加工品に関しては同位体比を測定することで産地や原料判別ができるものと考えられる。また、水煮タケノコの測定時には部位の選定をすることで産地判別できる可能性がある。

### 8-3 【研究C】 魚介類の同位体比の利用に関する研究

地に根を張っていない移動性の魚介類を分析することで得られる知見についての研究を行った。

比較的小さな貝類、魚類に関しては、天然品も養殖品も同位体比が大きくばらつくことから、同位体比の利用は難しい。

大型魚であるブリやクロマグロについては養殖品と天然品の差異が明確に確認できた。大型魚は養殖時間が長く、餌による同位体比の濃縮が起きているものと考えられる。産地判別については海外で採取されたものも、水揚げ港によって産地表示が変わるため、産地判別は難しい。

## 9. 引用文献

- ① Keiko Ishida-Fujii,他 Botanical and Geographical Origin Identification of Industrial Ethanol by Stable Isotope Analyses of C, H and O. Biosci. Biotechnol. Biochem, 69(11), 2193-2199, 2005
- ② 鈴木彌生子他, 安定同位体比分析による国産米の産地及び有機栽培判別の可能性 分析化学 Vol58, No.12 pp1053-1058(2009)
- ③ 奈良岡浩, 分子レベル安定同位体比を用いた有機化合物の地球表層における地球化学サイクル 日産科学振興財団研究報告書, 19 (1996)
- ④ 日本分析化学会 表示起源分析技術研究懇談会 編, 食品表示を裏付ける分析技術

## 卷末資料

表 8 安定同位体比の測定条件

表9 安定同位体比の測定条件

分析装置	測定条件	詳細
ガスクロマトグラフ/ 同位体比質量分析計 (GC/C/IRMS 法)  ( $\delta^{13}\text{C}$ )	試料量	試料 $1\mu\text{l}$ をシクロヘキサン $1\text{ml}$ に混合した溶液を $1\mu\text{l}$ 注入した。
	注入方法	スプリット (スプリット比=1 : 20)
	使用カラム	DB-5 (30m $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ $\times$ 0.25mm)
	昇温条件	35 $^{\circ}\text{C}$ (5分保持) $\rightarrow$ 2 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ $\rightarrow$ 80 $^{\circ}\text{C}$ $\rightarrow$ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ $\rightarrow$ 180 $^{\circ}\text{C}$
	燃焼炉の温度	1030 $^{\circ}\text{C}$
	標準物質	Ethanol from vodka (Indiana University) Ethanol from rum (Indiana University)
酸化還元元素分析計 (EA-IRMS 法)  ( $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ )	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 $^{\circ}\text{C}$
	還元炉の温度	1000 $^{\circ}\text{C}$
	分離カラムの温度	40 $^{\circ}\text{C}$
	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
熱分解元素分析計 (TC/EA-IRMS 法)  ( $\delta\text{D}$ , $\delta^{18}\text{O}$ )	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 $^{\circ}\text{C}$
	分離カラムの温度	70 $^{\circ}\text{C}$
	標準物質	IAEA-601, Benzoic Acid IAEA-602, Benzoic Acid USGS34, Potassium Nitrate Coumarin (Indiana University) C-36 (Indiana University)