

ストロンチウム同位体比分析によるマコンブ系コンブの生産地判別

高村 巧、清水健志、河邊 亮*、鈴木彌生子**、中下留美子***

Application of strontium isotope ratios to chemometrics for determination of the geographic origin of *Saccharina japonica* group

Takumi Takamura, Takeshi Shimizu, Ryo Kobe*, Yaeko Suzuki**
and Rumiko Nakashita***

要 旨

マコンブやホタテのような地域水産物を国際ブランドまで高めるために、地域ブランドを守る品種・産地判別技術の開発を行なっている。

重金属6元素による主成分分析(Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn)の結果はFAMIC(農林水産消費安全技術センター)で開発した手法と同程度の高い判別率を示した。加工品に強い手法を開発するためストロンチウムの安定同位体比分析の手法を試した。分離は少量で複雑なので、簡易的に⁸⁵Rbからの算出をした。結果は中国産・韓国産と国産が判別しやすい。陸上のキノコ等の判別に用いられているストロンチウムの安定同位体比分析を、はじめて海の生産物の判別に使用可能なことを見いだした。軽元素安定同位体比分析をスクリーニングのような簡易判別としての使用や国際認証のような国産品の範囲設定が可能である。

地域水産物を国際ブランドまで高めたい。そのため地域ブランドを守る品種・産地判別技術の開発を行なっている^{1,2)}。品種判別に対し、産地判別は一般的に種が同じものを判別対象とする事が多いので遺伝子マーカーが使えない場合が多い。現在、日本で開発されている産地判別技術はそのほとんどが無機成分を指標としている。

マコンブ系コンブは北海道漁連の協力で、北海道産は浜ごと、中国産は大連・威海・福建省を収集、韓国産は莞島(ワンド)産を収集した³⁻⁵⁾。食品衛生法に準じ、含水率を補正して、マコンブ乾燥品を粉碎し、試験に供した^{6,7)}。各サンプル1.0gを計量し、テフロンビーカーと時計皿で、HNO₃、H₂O₂の酸分解条件によりホットプレート

上で分解を行い定容とした。ICP-MS(セイコーインスツルメント社製 SPQ9000)を用いて、Rb, Sr, Cs, Baを定量した。⁸⁷Srは簡易的に⁸⁵Rbの一定比の⁸⁷Rbを引いて算出した。統計処理は、エクセル統計2008(株式会社社会情報サービス製)を用いた主成分分析により行った⁸⁻¹⁰⁾。

まずマコンブ系コンブの乾燥品に対する重金属分析の結果の統計処理から求められた乾燥品の判別技術を開発した。13元素から絞って、重金属6元素による主成分分析(Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn)の結果を図1に示す。この手法は北海道産のマコンブ、ホソメコンブ、リシリコンブ、オニコンブのマコンブ系コンブの種判別も可能な手法である¹⁵⁾。つまり生産された海域の差異を重金属の偏り

* 日本認証サービス株式会社分析事業部検査課

** 独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所 食品分析研究領域

*** 独立行政法人 森林総合研究所 野生動物研究領域

として表現している。主成分 No.2 は国産品ですべてプラスになり優れた判別率を示す。この手法は FAMIC（農林水産消費安全技術センター）で開発した手法と同程度の判別率を示した¹¹⁾。FAMIC の Mn, Ba の 2 元素情報による同サンプルの判別状況を図 2 に示す。この手法は国産と中国・韓国産のマコンブを判別するのに優れた手法である。

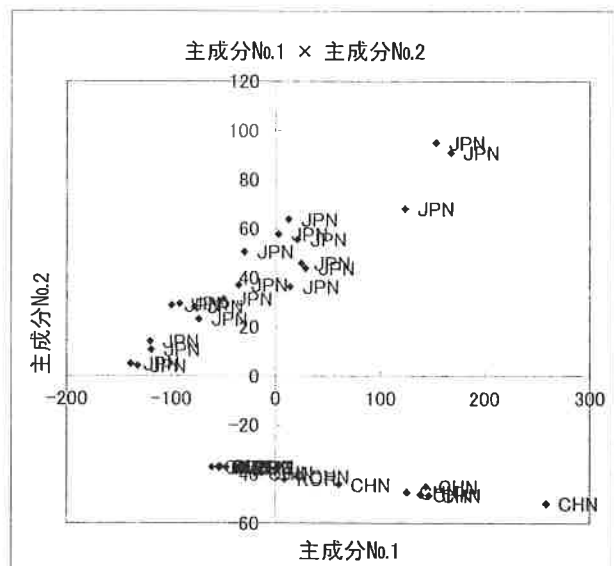


図 1. 重金属 6 元素による主成分分析 (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn)

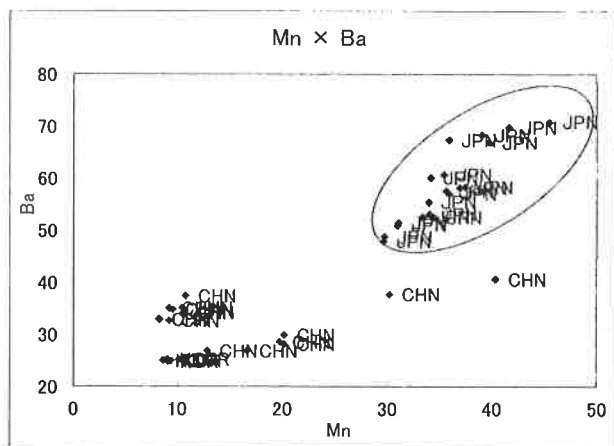


図 2. FAMIC（農林水産消費安全技術センター）で開発した手法

コンブ乾燥品は輸入制限があり、表示も義務付けられている。一方加工品では、昆布巻きやつくだ煮の原料の表示を消費者が求めており、まず昆布巻きが産地表示を義務づけた。加工食品は調味料の元素が付加されることが危惧される。さらに昆布巻きのコブは柔らかくするため酢に浸ける

ときに組織の一部の元素が減少している可能性もある。

そこで加工品に強いことが期待される手法を開発するため、ストロンチウムの安定同位体比分析の手法を試した。マコンブ系コンブの判別に同族の Ba が使用されており、ストロンチウムも国産と中国・韓国産と差異が大きいことが期待される¹¹⁾。分離は少量で複雑なので、 ^{87}Sr は簡易的に ^{85}Rb の一定比の ^{87}Rb を引いて算出した。結果は図 3 のように、中国産・韓国産と国産が判別しやすい。陸上のキノコ、木材や米の判別に用いられているストロンチウムの安定同位体比分析を、はじめて海の生産物の判別に使用可能なことを見いだした¹²⁾。図 3 に示すように一部異常値がみられるが、高精度に中国産・韓国産が判別可能である。中国産と韓国産の判別は違いが少ない。

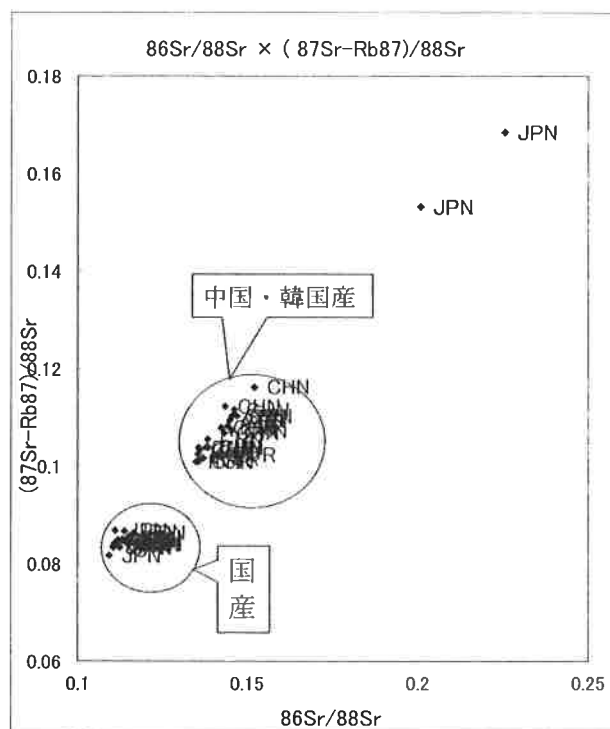


図 3. ストロンチウムの安定同位体比分析結果

さらにジュースの加糖や家畜のえさによる差異等に威力を発揮し、国際認証に使用例もある軽元素安定同位体比分析をマコンブ系コンブで検討した^{4,13)}。軽元素安定同位体比分析は測定部位による偏差が、図 4 に示すように多少大きめであった。中でも炭素・窒素の比により、混在領域を含めて国産の判別精度が比較的高くとれるとの知見を得た。スクリーニングのような簡易判別としての使用や国際認証のような国産品の範囲設定が可能で

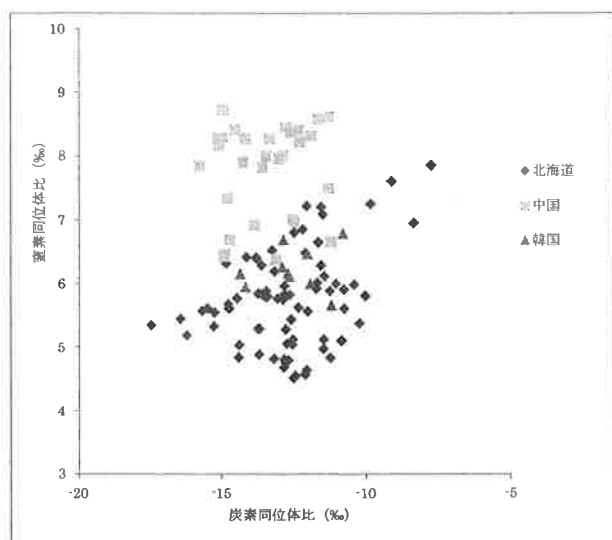


図 4. マコンブの軽元素安定同位体比分析結果
(炭素、窒素)

ある。

今後は重金属、軽元素安定同位体比、ストロンチウムの安定同位体比との組み合わせによる加工品を含めた高精度の判別技術が考えられる⁵⁾。さらに複数試験室間の評価試験と判別手法の標準化に向けたマニュアルの作成をする。また国際認証を取るためには重金属、軽元素安定同位体比、ストロンチウムの安定同位体比による範囲設定が重要となる。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、試料の収集にご協力して頂きました、株式会社かまだ商店、北海道立食品加工研究センター錦織孝史部長に心から感謝いたします。なお、本研究の一部は、地域イノベーションクラスタープログラム事業（函館マリンバイオクラスター）の一環として実施しました。

参考文献

- (1) 高村巧, 清水健志, 木下康宣, 下野功. 北海道立工業技術センター研究報告. (10), 55-58 (2008)
- (2) 清水健志, 加藤佑基, 加藤省吾, 井上品, 尾島孝男, 八十川大輔. 北海道立工業技術センター研究報告. (11), 1-4 (2010)
- (3) 川島昭二. 改定普及版日本産コンブ類図鑑(株式会社北日本海洋センター), (1993)
- (4) 太田英明, 湯川剛一郎, 丹敬二, 土肥由長.

食品鑑定技術ハンドブック (株式会社サイエンスフォーラム), (2005)

- (5) 福田裕, 渡部終五, 中村弘二. 水産学シリーズ 149 水産物の原料・産地判別 (恒星社厚生閣), (2006)
- (6) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 2000, 372-375, 金原出版、東京
- (7) 科学技術庁資源調査会編: 日本食品無機質成分表、33, 1991, 大蔵省印刷局、東京
- (8) 有山薫, 堀田博, 安井明美: 分析化学、52, 969-978 (2003)
- (9) Ariyama, K., Nishida, T., Noda, T., Kadokura, M., Yasui, A., : J. Agric. FOOD Chem., 54, 3341-3350 (2006)
- (10) Ariyama, K., Mochizuki, T., Homura, Y., Kadokura, M., Yasui, A., : J. Agric. FOOD Chem., 55, 3470-3540 (2007)
- (11) 農林水産消費安全技術センター編: コンブの原産国判別マニュアル、平成 20 年 11 月 4 日
- (12) K. Ariyama, et. Al., J. Agric. Food Chem., 60,1628-1632(2012)
- (13) 鈴木彌生子, 中下留美子, 赤松史一, 伊奈永隆史. 食科工. 55 (5), 250-252 (2008)