

食品中の放射性炭素濃度と炭素安定同位体比

-素性検査への利用-

川村秀久^{1), 2)}・松岡信明^{1), 3)}・

坂本典子³⁾・有馬立身³⁾・稻垣八穂広³⁾・出光一哉³⁾・古屋廣高³⁾

1) (財)九州環境管理協会

〒813-0004 福岡市東区松香台 1-10-1

Tel:092-662-0410, Fax:092-662-0990

e-mail:kawamura@keea.or.jp, matsuoka@keea.or.jp

2) 九州大学大学院理学研究科凝縮系科学専攻

〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

3) 九州大学大学院工学研究院付属環境システム科学研究中心

〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

1. はじめに

近年の有機合成技術の進展により、食品の中には天然品に比較し品質の劣らない化学合成品が一部で流通している。これは天然品が高価であるのに対し、化学合成品は廉価で生産性も高く、一般消費者の需要に柔軟に対応できるためである。しかし、一般消費者が天然品か化学合成品かを判別しその素性を確認できるのは、その食品に表示されたラベルを判断する以外に手段はないのが現状である。

炭素には、放射性同位体である ^{14}C (β -線放出核種、半減期 5730 年) と、安定同位体である ^{12}C および ^{13}C が存在する。大気中 ^{14}C 濃度は産業革命以降、 ^{14}C を全く含まない化石燃料の大量消費により減少し、1960 年代に世界規模で実施された核実験の影響でピークを迎えると、その後は徐々に減少傾向にあることが年輪分析により明らかになっている。この傾向は食品にも反映されているはずである。また、食品に化石燃料を原料にした化学合成品が混入しているならば、その ^{14}C 濃度は現在レベルに比較し希釈されることになる。一方、植物中の炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) は、C3 植物と C4 植物では大きく異なり、それぞれ -22‰ ~ -32‰, -10‰ ~ -16‰ を示すことが知られ

ている。そのため、 $\delta^{13}\text{C}$ 値から C3 植物または C4 植物を推定することが可能である (Culp, et al., 1990)。本研究では食品の ^{14}C 濃度および $\delta^{13}\text{C}$ 値を調べ、それらの値から食品原材料の素性推定を試みた。

2. 実験

2.1 食品試料

食品は一般に市販されている食用オイル 9 試料(植物性 8 試料、動物性 1 試料)、合成調味料 1 試料およびアルコール 5 試料(ビール 3 試料、発泡酒 2 試料)を分析に供した。また現在レベルの ^{14}C 濃度を見積るために、日本各地で生育した 1999 年産米 7 試料を選定した。

2.2 前処理と ^{14}C 濃度

オイル、米および合成調味料はステンレス製密閉容器 (Parr 社製: No. 1108 oxygen combustion bomb) により燃焼し、試料中炭素を二酸化炭素として回収した。この二酸化炭素の一部は、安定同位体比質量分析装置 (Finnigan MAT 社製: delta) により $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定した。二酸化炭素の残り試料は、TASK ベンゼン合成装置(図 1)によるベンゼン合成に供した(川村ほか, 1998)。

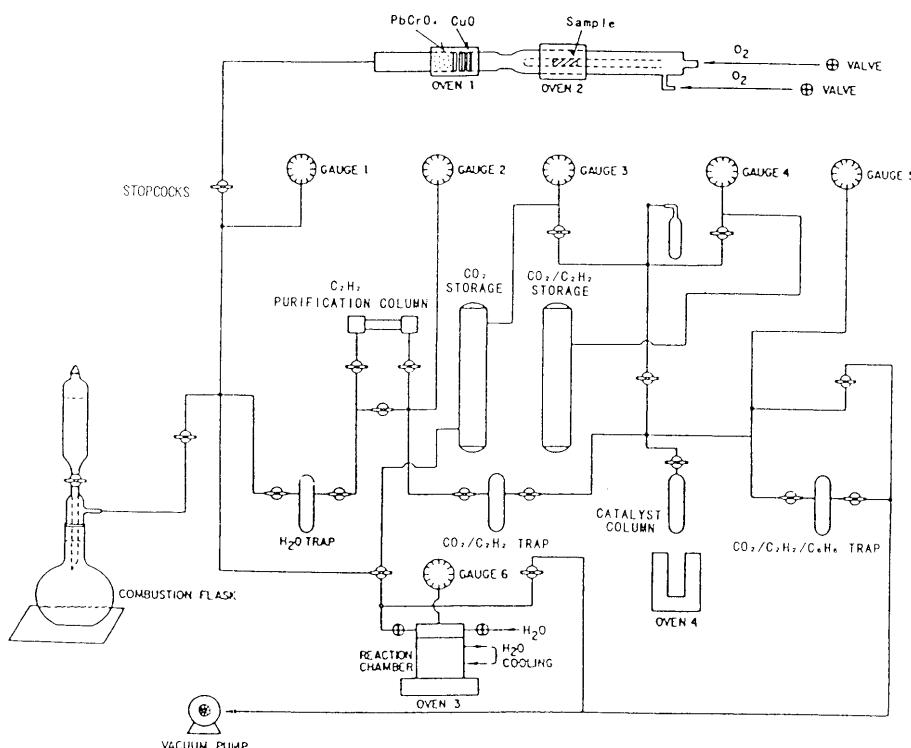


図 1 TASK ベンゼン合成装置

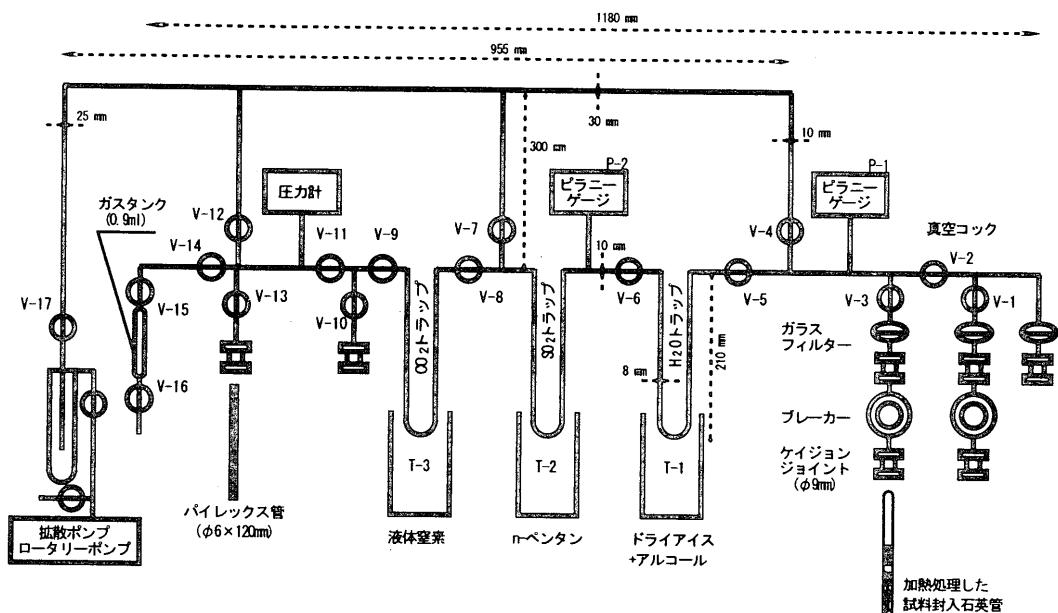


図2 二酸化炭素精製用真空ライン

合成したベンゼン(3.0ml)はシンチレーター(0.5ml)と混合後、液体シンチレーションカウンター(PACKARD 社製:TRI-CARB 1050 TR/LL)により¹⁴C濃度を測定(1000分)した。アルコール試料は石英封管燃焼法により燃焼した。燃焼生成した二酸化炭素は、真空ライン(図2)により分離回収後、 $\delta^{13}\text{C}$ 値測定に供した。

3. 結果及び考察

3.1 1999年産米と食用オイル

1999年産米¹⁴C濃度の平均値は $241.8 \pm 2.6 \text{ mBq}/(\text{炭素-1g})$ であり、生育地点による差異は小さかった(図3)。この値を現在の¹⁴Cレベルとして食用オイル中¹⁴C濃度と比較した結果(図4)、7試料は同レベルであったことから、ごく最近まで生育していた植物試料を原料にしていたと思われた。残り2試料のうちオリーブオイルは比較的高い値を、スクワランオイルは低い値($226.3 \text{ mBq}/(\text{炭素-1g})$)を示した。オリーブオイルは、数年程度以前に生育していた植物試料を原料にしていたことが推定される。またスクワランオイルの¹⁴C濃度は、化石燃料が混入している可能性よりも、その原料となる深海鮫が生育していた環境の¹⁴C循環に起因していることが推定された。

植物性オイルの $\delta^{13}\text{C}$ 値はいずれもC3植物またはC4植物に明らかに分類された。商品ラベルに表示された原材料(C3またはC4)に一致することから、C3植物へのC4植物の混入もしくはC4植物へのC3植物の混入がないことが確認された。スクワランオ

イルの $\delta^{13}\text{C}$ 値 -21.0‰ は、深海鮫の食性や代謝過程での同位体分別に強く影響されていると思われた。本研究に供した食用オイルは化石燃料を原料にした化学合成品の混入ではなく、また表示成分以外の原材料の混入もないと推定されることから、表示されていたラベルは適正であったと判断される。

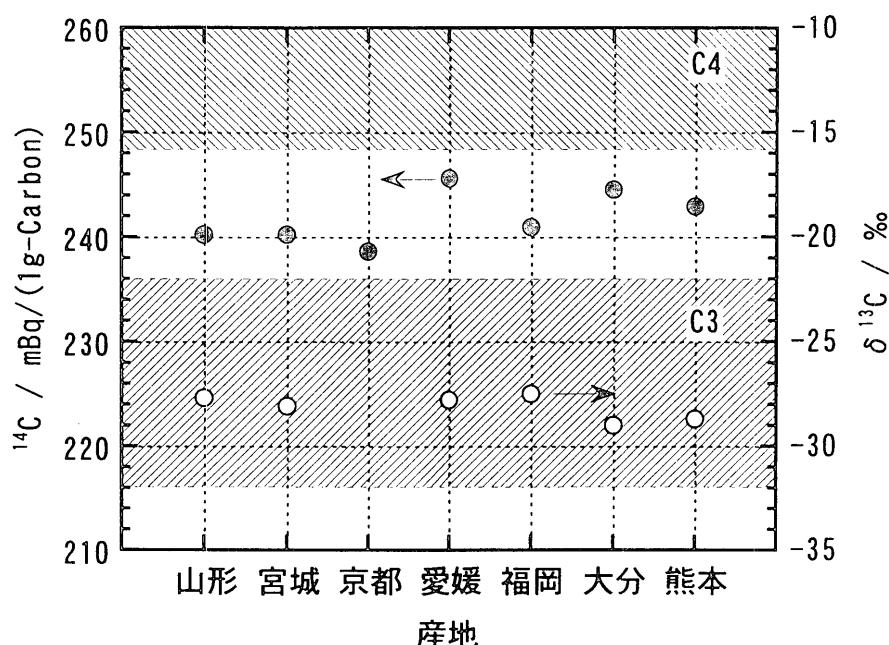


図 3 1999 年産米の ^{14}C 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値

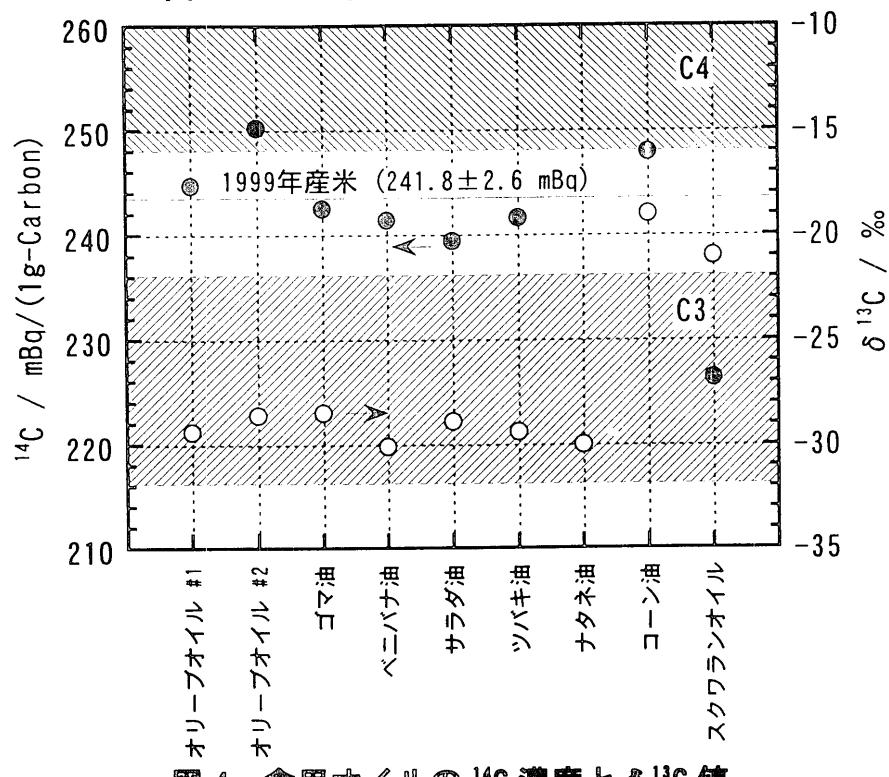


図 4 食用オイルの ^{14}C 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値

3.2 合成調味料

合成調味料 1 試料とその主成分の特級試薬の測定結果を図 5 に示した。合成調味料の ^{14}C 濃度は 1999 年産米に比較すると高い値を示すことから、以前に生育していた植物を原材料に合成されていることが推定される。また、 $\delta^{13}\text{C}$ 値からその植物は、もし陸上植物であれば C4 植物(トウモロコシやサトウキビ)である可能性が高い。なお、特級試薬の ^{14}C 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値も合成調味料と同様な傾向を示した。 ^{14}C 濃度から、この特級試薬の原料は化石燃料ではない。また、この主成分を単体として天然から直接得ることは不可能であるため、C4 植物を原料にしていることが推定される。

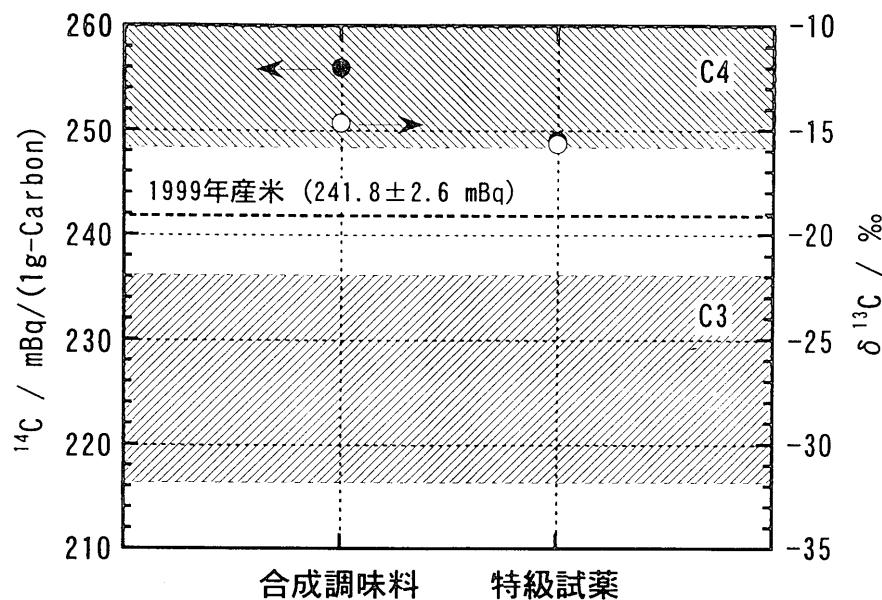


図 5 合成調味料とその主成分の特級試薬の ^{14}C 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値

3.3 アルコール

ビールと発泡酒の違いは麦芽の割合である。ビールは水以外の原材料の 67%以上を麦芽が占めるものであり、一方発泡酒はそれ以下のものである。発泡酒の中には麦芽 25%未満のものもある。図 6 はビールと発泡酒の $\delta^{13}\text{C}$ 値である。ビールは C3 植物に近い値を示すのに対して、発泡酒は C4 植物に近い。発泡酒は麦芽の量をへらした分、副原料(ホップ、コーンスターク等)の占める割合が大きくなることが予想されるが、 $\delta^{13}\text{C}$ 値はそのことを裏付けている。

C3 植物の $\delta^{13}\text{C}$ 値を -25 ‰、C4 植物を -10 ‰ と仮定して、ビールと発泡酒の原材料(C3 または C4)の構成割合を示したのが図 7 である。本研究に供した発泡酒の原材料の半分以上は C4 植物(トウモロコシ)から構成されていることが分かる。なお、発泡酒と同様にビールも銘柄ごとにトウモロコシの占める割合は異なっていた。トウモロコシはビールに「まろやかさ」をだすために加えられることが知られている。 $\delta^{13}\text{C}$ 値はその程度を反映しているのかもしれない。

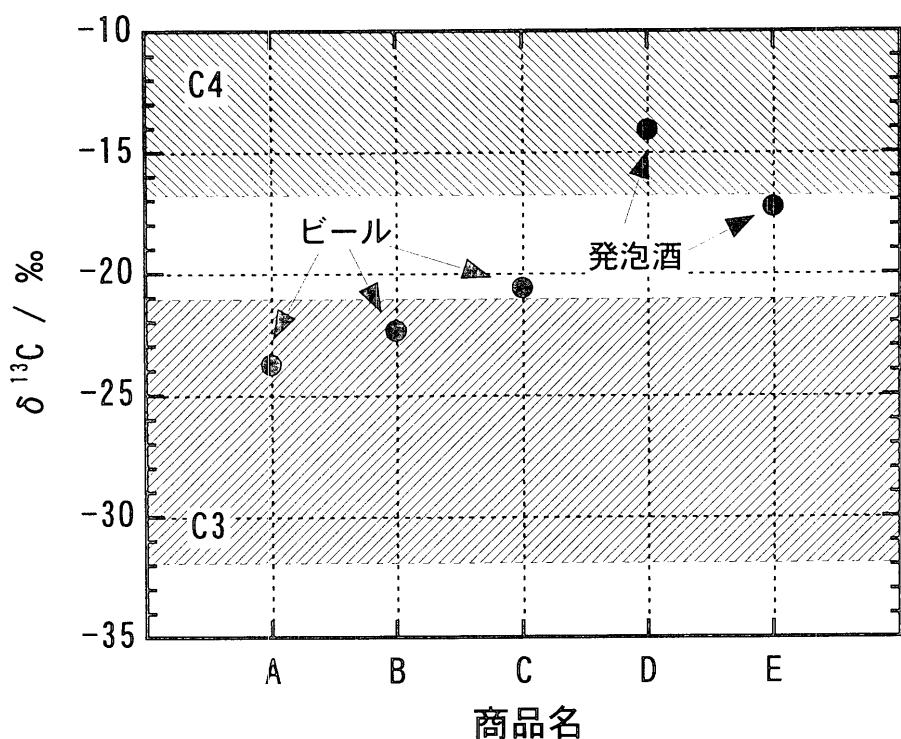
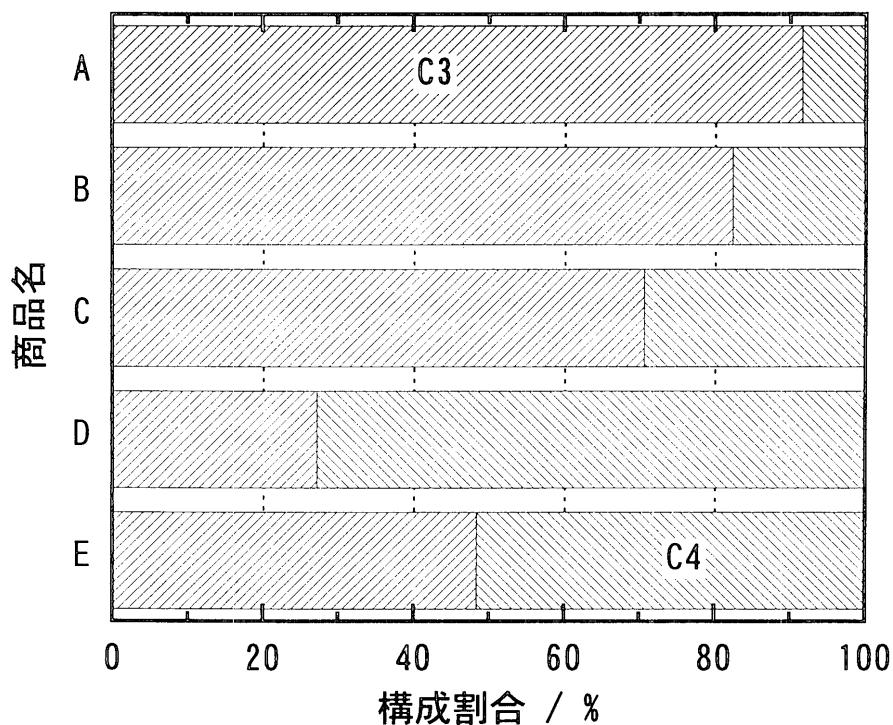
図 6 ビールと発泡酒の $\delta^{13}\text{C}$ 値

図 7 ビールと発泡酒の原材料(C3 または C4 植物)の構成割合

4 まとめ

食用オイル、合成調味料およびアルコールの¹⁴C 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定し、原材料の素性推定を試みた。¹⁴C 濃度から原材料の新しさ(化石燃料混入の有無)を確認し、また $\delta^{13}\text{C}$ 値から C3・C4 植物を判別した。¹⁴C 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値から本研究に供した食用オイルの表示ラベルは適正であったと判断された。また、合成調味料の主成分は C4 植物を原料にしていることが推定された。ビールと発泡酒では C3・C4 植物の構成割合は大きく異なることが確認された。

参考文献

- Culp, R. A. and Noakes, J. E.: Identification of Isotopically Manipulated Cinnamic Aldehyde and Benzaldehyde. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1249-1255.
川村秀久・村山美保・藤原浩二・東房健一・古田佳正・松岡信明・高尾真一・高島良正・百島則幸 (1998) 炭素-14 測定のために合成したベンゼン中の不純物とそれらの放射能測定への影響. 保健物理, **33**, 17-24.

Radiocarbon Concentration and Stable Carbon Isotope Ratio in Food

Hidehisa KAWAMURA^{*1),2)}, Nobuaki MATSUOKA^{1),3)}, Noriko SAKAMOTO³⁾,
Tatsumi ARIMA³⁾, Yaohiro INAGAKI³⁾, Kazuya IDEMITSU³⁾, Hirotaka FURUYA³⁾

- 1) Kyushu Environmental Evaluation Association, 1-10-1, Matsukadai,
Higashi-ku, Fukuoka 813-0004, Japan
 - 2) Graduate School of Science, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki,
Higashi-ku, Fukuoka 812-0053, Japan
 - 3) Institute of Environmental Systems, Faculty of Engineering, Kyushu
University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-0053, Japan
- * e-mail address: kawamura@keea.or.jp

Keyword: radiocarbon, stable carbon isotope ratio, food, petroleum, C3 plant, C4
plant

Abstract:

Commercially available foods were scrutinized by analyses of radiocarbon concentration and stable carbon isotope ratio in order to determine not only their degree of naturalness but also to verify their origin of material (C3 plant or C4 plant). Oil, seasoning and beer were investigated as an example in this paper.