

うなぎの生産地がわかる！ 昔の気温がわかる！ 安定同位体の利用

まもなく「土用の丑の日」がやってきます。土用は立春、立夏、立秋、立冬の前 18 日間の期間です。立秋（今年は 8 月 7 日）前が「夏の土用」でその土用の期間中にある「丑の日」が土用の丑の日です。今年は 2 回あり、7 月 24 日（水）と 8 月 5 日（月）です。物価高が続く近頃ですが、土用の丑の日が近づく最近ではスーパーのウナギの値段がさらに up していますね。ウナギというと産地偽装が話題になりますが、安定同位体というものを使うと産地が分かるかもとのことです。今回は、食品にもかかわる安定同位体の話です。

（1）原子の構造

最初は中学の教科書にも出ている原子（核種）の構造と同位体の話です。原子の種類は現在 118 個知られていますが、それぞれ原子番号と原子量で整理されることが多いです。模式的に原子は原子核の周りを電子が取り囲んでいるように描かれます。原子番号は陽子の数で原子の性質を決めます。原子核は陽子と中性子からできており、その合計の質量（ ^{12}C を基準にした相対的な質量）を原子量といいます。電子は小さいためその質量は無視されますので、原子の重さは原子核の重さと考えていいでしょう。ここで注目するのは中性子の数で、同じ陽子数（同じ原子）でも中性子の数が異なり、重さ（質量）が異なるものがあることです。これを同位体といいます。

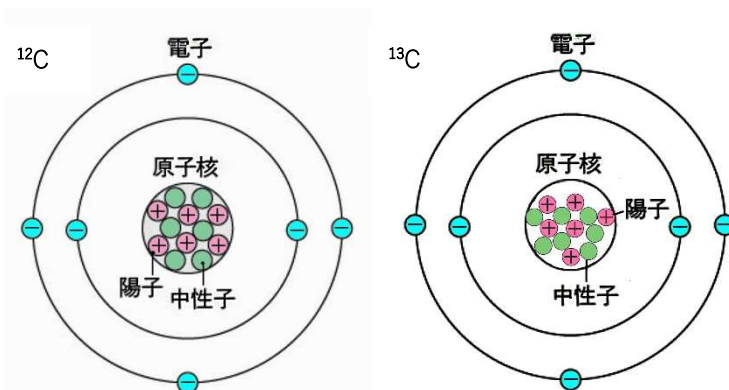


図1 炭素の同位体 ^{12}C と ^{13}C (中性子 (緑色) の数の違いに注目)

（2）安定同位体と放射性同位体

同位体を持つ元素には水素(H: ^1H , ^2H , ^3H), 炭素(C: ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C), 窒素(N: ^{14}N , ^{15}N), 酸素(O: ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O)などがあります。この同位体の中で、不安定で時間が経つと放射能を発生して、中性子を放ち、原子番号が変わってゆく、放射性同位体（赤字で表示）と、安定して存在する安定同位体（緑字で表示）の 2 種類があります。放射性同位体で有名なのはウラン 235 (^{235}U) や、年代測定に利用する ^{14}C があります。今回は安定同位体の話です。地球上の生物は、安定同位体を体内に取り込みます。炭素の場合、植物が光合成により空気中の炭素を取り込み、有機物に変換します。窒素は、微生物が空気中の窒素を固定したり、生物由来の堆肥が土壌に還元されたり、人間が化学肥料であるア

ンモニアを大気中の窒素から合成し、これらが土壌施用されたりして、植物体に吸収されます。水素や酸素は、水として土壌に入り、また植物や動物に吸収されます。 ^{13}C は CO_2 を固定するときの温度・土壌水分・ CO_2 濃度らの環境要因の影響も反映し、 ^{15}N はおもに土壌中の天然窒素分や肥料の成分の違いを反映します。また、 ^{18}O はおもに生育環境の水の ^{18}O や温度・湿度を反映します。安定同位体は化学成分として検出が可能のため天然のトレーサーとして役立ちます。したがって、炭素・窒素・酸素の安定同位体比から様々な食品（牛肉、牛乳、バター、ジュース、蜂蜜、ワインなど）の産地判別や有機栽培方法の判別に利用されています。

(3) ^{13}C の利用 蜂蜜の混ざりもの（糖など）がわかる！

牛や、家畜動物が食べた餌（トウモロコシか、牧草か）は、動物の体（組織を構成する分子）に取り込まれます。このため、動物の体の炭素安定同位体比*から、食性を知る手掛かりになります。同じ餌（植物）でも生育状況での環境ストレスによる差が認められ、その特徴から生育した地域の推定（銘柄牛肉の判別）がある程度できます。

*炭素安定同位体比： ^{13}C と ^{12}C の割合で、ベレムナイトという頭足類の化石（アメリカ合衆国東南部の南カロライナ州ピーディー層産）の化石中に含まれる炭酸カルシウムを標準物質として利用しています。図2は私の持っている標本で長さは7cmで、ドイツ北部 Itzehoe 産のもので標準物質ではありません。



図2 ベレムナイト（矢石）

また、蜂蜜の炭素安定同位体比や、酸素安定同位体比（欧州では水素安定同位体比が使用される場合が多い）は、蜜の源となる花の安定同位体比が知られます。例えばアカシアではその生育地

域の気候（湿潤な気候か、乾燥した気候か、生育地の緯度や高度）が安定同位体比に反映され、その違いを利用して蜂蜜の産地の判別が可能となります。さらに、ハチミツには蜜の源となる植物によって、種類の違いがあり、例えば、そば、とち、菩提樹、クローバー、ミカン、レンゲなど蜜の採取の地域、開花時期や採取時期が異なるため、その産地の推定ができるのです。



図3 市販の蜂蜜（例）

蜂蜜に糖が添加されていた場合は、蜂蜜に含まれるタンパク質（純粋な蜂蜜の炭素安定同位体比）から知ることができます。糖はサトウキビやトウモロコシ（ C_4 植物といいます*）などからつくられますが、アカシア、レンゲなどはちみつの蜜源となる植物より、 ^{13}C を取り込む割合が高いため、蜂蜜中の ^{13}C の割合（安定同位体比）を分析することにより、サトウキビを原料とする砂糖又はトウモロコシを原料とする異性化液糖（ぶどう糖と果糖が混合した液状の糖）等が含まれているかどうか判別することができます。つまり混ざりものの有無をチェックできるわけです。（URL1）

* C_4 植物：植物は、光合成により大気中の二酸化炭素（ CO_2 ）を植物体に取り込んでいますが、その光合成の経路により C_3 植物（はちみつの蜜源となるアカシア、レンゲ等ほとんどの植物）や C_4 植物（トウモロコシやサトウキビ等の一部の植物）などに分類されます。

このように蜂蜜以外にも果汁（リンゴジュースなど）の産地や水添加や異性化糖の添加の有無に安定同位体比を用いた検査が行われています。さらに、タケノコ、サトイモの判別などにも利用され

ています (URL2)。

(4) ^{18}O の利用 ウナギの生産地の推定！ 昔の気温の推定ができる！

水は H_2O ですので ^{16}O も ^{18}O も含まれています。量的には少ない ^{18}O という安定同位体が様々なものに利用されています。

ウナギはおいしく高価な魚ですが、産地偽装がよくあるようです。河川や湖で成長し、海に降りて産卵する変わった魚です(一生を海で過ごすものもあるそうです)。河口にたどり着いた稚魚(シラスウナギ)を捕獲して養殖場で育てられるのが養殖ウナギです。近年、受精卵からの養殖に成功しており完全養殖ウナギと呼ばれます。また、日本ウナギの産卵場所も見つかっています(2005年)。北赤道海流と黒潮の流れに乗ってきたウナギは、日本や台湾、中国、韓国の河口にたどり着き、これら別々の国の河口で捕獲されます。したがって、すべて同じニホンウナギ (*Anguilla japonica*) という種なのです。つまり、ここまでは同じなのですが、養殖場に運ばれてから違いが出るのです。うなぎの体をつくる原子

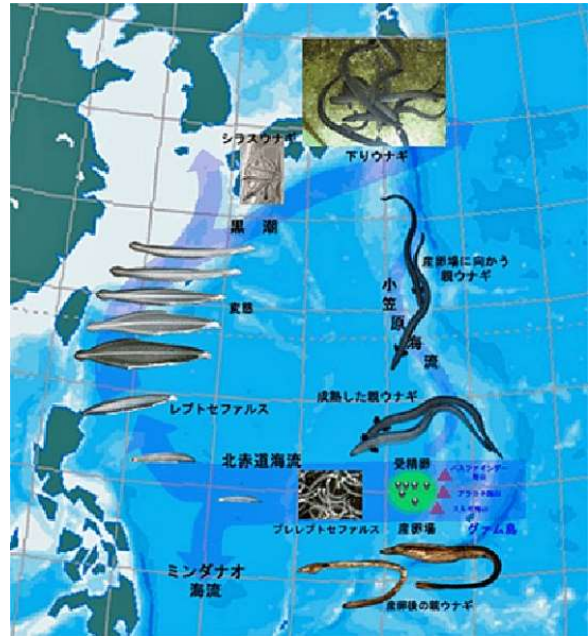


図4 ウナギの一生(推定) 田中(2009)

は、養殖池の水、餌に由来しますので、組織の原子(窒素 ^{15}N , 炭素 ^{13}C , 酸素 ^{18}O)を分析し、原産国を判別しています。国産のものは窒素安定同位対比が高い傾向があります。ただし、養殖方法によっては、国産のものと区別がつかないものもあります。そのため、判別には、いくつかの元素の安定同位体比の違いを利用しています。

^{18}O は水系による地域差が大きいので、生育したところの水(河川、地下水などから引き入れた養殖池の水)に含まれる ^{18}O を取り込んで育つうなぎの産地の判別によく用いられます。日本、中国、台湾で酸素の安定同位体比が異なり、一般に日本は、酸素安定同位体比が低い傾向があります。このことは、野菜、果実でも見られるようです。

^{13}C の炭素安定同位体比も、国産と輸入養殖うなぎでは違いが見られ、国産養殖うなぎは、中国・台湾産よりも高い炭素安定同位体比を示します。これは養殖時の餌の相違であると考えられています。

ウナギではありませんが、コメの酸素同位体比 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比) と生育水の酸素同位体比には関係があることがわかっており、日本全国の表層水の酸素同位体比が調べられています。また、緯度や標高などの違いが生育したときの水の酸素同位体比を反映していることもわかっており、これを利用してコメの産地の判別にも利用しています。有機肥料の施肥の量の違いは窒素の同位体比 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比) から推測されてきています(鈴木ほか, 2009)。

^{18}O と ^{16}O の比(酸素同位体比)は過去の海水温(気温?)の推測にもよく使われます。一般に気温が低いほど海水中の ^{18}O の割合が増えるのです。その理由は、水の循環で説明されます。ほとん

どの水は海水が源です。海水が蒸発し、大気中に運ばれた水は、降水（雨や雪）でその一部が陸地に降ってきます。そして、河川や地下水によって海に戻ってきます。この循環を同位体で考えます。同位体の大きな違いはその重さの違いです。海から蒸発する水に含まれる同位体は、 ^{16}O の方が ^{18}O より多いのです。その原因は軽い方が蒸発しやすいと考えられています。比較的温暖なときは、そのまま海に戻ってきますので、海水の酸素同位体比は変化がありません。ところが気温が低下して、大陸に氷床が発達すると、陸に降った水の一部が陸地に固定されて（ ^{16}O が多い）海に戻ってきません、そのため、海水中の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比が大きくなります（相対的に ^{18}O が増える）。

海水に住む貝やサンゴなどは、この海水中の酸素を使って、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）の殻や骨格などをつくります。そのため、それらの殻や骨格中の ^{18}O と ^{16}O の比（酸素同位体比）を調べるとその生物の生息していた時の海水温がわかるという考えです。深海底をボーリングをして得られたコア中の底棲有孔虫の殻に記録された第四紀の酸素同位体比変動は過去の水温推定によく使われています。

この軽い同位体の方が動きやすいという傾向は、多くの植物（C3植物）が光合成で CO_2 固定する際に ^{12}C を多く使用するため、 ^{13}C の割合が大気中よりも低いことなどでも見られるようです（中垣ほか、2011）。

なお、 ^{17}O を含む酸素-17安定同位体標識水は脳などのMRI用の造影剤として利用できるそうです（下平、2019）。

生体を構成する諸元素中に微量に含まれる安定同位体（ ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O ）を通して生体成分を調べると、食物の生産地や動物の食生態、生活歴などが見えてきます。安定同位体の含有量を調べることにより、食品生産地の偽装などを見破ることができるようになってきています。

参考・引用文献

中垣良一・福吉修一、2011、食べ物と安定同位体。化学と教育、59（4）、206-207。

下平晴紀、2019、酸素-17安定同位体標識水「Water- ^{17}O 」。太陽日酸技報 No. 38、p.10。

鈴木彌生子・中下留美子・赤松史一・伊永隆史、2009、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。BUNSEKI KAGAKU、58（12）1053-1058。

田中秀樹、2009、完全養殖への挑戦 その1。水産研究・教育機構、第7回成果発表要旨、9-14。

URL1：<https://www.nisshin-honey.shop/shopdetail/000000000018/>

URL2：同位体研究所「<https://www.isotope-lab.com/tech/tech-isotope/summary/>」