

## δ<sup>13</sup>Cのきた道

赤松 史一

安定同位体比分析は、醸造物を含む食品分野では原材料や産地判別技術として世界各国で導入され、21世紀に入って研究が先鋭化している。同位体 (isotope) は、原子核内の陽子数が同じで、中性子数が異なる原子を指す。isotope は、ギリシア語の ίσος τόπος: 同じ (iso) 場所 (tope) に由来し、同位体が周期表の同じ位置を占めることを意味する<sup>1)</sup>。同位体は安定同位体と放射性同位体に分類され、安定同位体は放射壊変しないため、放射能をもたない。

同位体研究は、その歴史を紐解くと、1913年の英国の物理学者 Thomson による陽極線の研究にまで遡ることができる。Thomson は、ネオンをイオン化して磁場で誘導し、その偏向からネオンに2種類の質量を持つ原子 (<sup>20</sup>Ne と <sup>22</sup>Ne) があることを発見した。これが安定同位体の存在を証明した初の研究になる。同年に英国の化学者 Soddy が、化学的性質が同じにも関わらず複数の質量をもつ原子を同位体 (isotope) と呼び、同位体という用語が公式に表舞台に登場している<sup>1)</sup>。

生物の乾重量中でもっとも多くを占める炭素は、食品分野においても主要な分析対象の軽元素となっている。炭素には、原子核が陽子6個と中性子6個で構成される <sup>12</sup>C と、陽子6個と中性子7個で構成される <sup>13</sup>C の2種類の安定同位体が存在する。その自然存在比は、それぞれ 98.89% と 1.11% で軽い同位体が圧倒的に多い<sup>1)</sup>。炭素安定同位体の自然存在量に関する研究は、1932年の Jenkins と Ornstein の研究を端緒として約80年に亙る歴史がある。1939年に発表された米国の物理学者 Nier による鉱物と生物の <sup>13</sup>C の自然存在量の記載が炭素安定同位体比として初めて表される (当時の表記は <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C)。現在の安定同位体比質量分析計の基盤要素技術は、Nier らによって開発されたものである<sup>2)</sup>。炭素安定同位体比については、1930年代の物理学を起点として、1940年代の化学、1950年代の地球化学、1960年代の生理学、1970年代の生態学を通して、原子から分子、個体、群集、生態系レベルと生物学の階層性を縦断する汎用性の高い基礎的知見が蓄積された。地球内外を問わずさまざまな系で炭素安定同位体比が測定された結果、今日では地球温暖化から犯罪捜査まで多岐にわたる分野で活用されている。食品分野における炭素安定同位体比分析もこの流れの延長線上にある。

測定された炭素安定同位体は、現在では軽い同位体と重い同位体の単純な比ではなく、国際原子力機関 (IAEA)

が定めた標準物質からの千分偏差である δ 値として表される。軽元素は、その多くが重い同位体の自然存在比が 1% 以下であり、比で表すとごくわずかな変動量になってしまうため、δ 表記が考案された。炭素安定同位体比の δ 表記は、 $\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}}{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{標準物質}}} - 1 \right)$  で定義される。標準物質は、米国サウスカロライナ州の Pee Dee 層から出土したヤイシ類の化石 (Pee Dee Belemnite: PDB) であるが、現在入手できる標準物質は、同様の値を持つ VPDB (Vienna PDB) である。食品分野における δ<sup>13</sup>C の測定は、固体もしくは液体試料を燃焼させて CO<sub>2</sub> にし、その質量電荷比から決定する方法が主流となっている。

植物性、動物性問わず、食品の δ<sup>13</sup>C の違いは、大気中の CO<sub>2</sub> を気孔から取り込んで還元し有機炭素を作り出す植物の炭素固定酵素の違いに起因する。藻類から被子植物まですべての植物は、炭素固定酵素 Rubisco (ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase) による炭素固定を経てカルビン回路で有機炭素を生成している<sup>3)</sup>。葉肉細胞と維管束鞘細胞を持つサトウキビやトウモロコシといった植物は、カルビン回路だけでなく、PEPC (phosphoenolpyruvate carboxylase) で駆動される C<sub>4</sub> 炭素回路を持っており、C<sub>4</sub> 植物と呼ばれる<sup>3)</sup>。対して、C<sub>4</sub> 炭素回路を持たない植物を、C<sub>3</sub> 植物と呼ぶ<sup>3)</sup>。PEPC が関わる炭素固定は、Rubisco のみによる炭素固定に比べて炭素同位体分別が格段に小さいため、C<sub>4</sub> 植物が作り出す有機炭素の δ<sup>13</sup>C は、大気 CO<sub>2</sub> (-8‰) に近い値を持つ一方 (-12‰程度)、C<sub>3</sub> 植物の有機炭素は離れた値を持つ (-27‰程度)<sup>1)</sup>。このため食品の δ<sup>13</sup>C を測定すれば、原材料の由来 (C<sub>3</sub> 植物・C<sub>4</sub> 植物) が即座に判明する。たとえば、蜂蜜にサトウキビ由来の糖を加えると蜂蜜の δ<sup>13</sup>C が上昇するため、糖添加の有無を検出できる。他にも、果汁への酸味料添加、油やアルコール原料の判別などにも δ<sup>13</sup>C 分析が利用されている<sup>2)</sup>。食品では加工過程で原材料の δ<sup>13</sup>C が変化する場合がある。分析技術が進歩すれば、原材料判別だけでなく、製造過程なども把握できるようになるだろう。

- 1) Fry, B.: *Stable Isotope Ecology*, Springer (2006).
- 2) Jochmann, M. A. and Schmidt, T. C.: *Compound-specific Stable Isotope Analysis*, RSC Publishing (2012).
- 3) Taiz, L. and Zeiger, E.: *Plant Physiology*, Sinauer Associates (2010).