

令和元年6月21日現在

機関番号：83805

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K07966

研究課題名(和文) 重元素安定同位体をトレーサーとした産地判別手法の確立 - ワサビに着目して -

研究課題名(英文) Establishment of methods for determining the geographical origin of crops (especially wasabi) using heavy metal stable isotope ratios as tracers

研究代表者

神谷 貴文 (Kamitani, Takafumi)

静岡県環境衛生科学研究所・環境科学部・主査

研究者番号：70520980

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：湧水や渓流水で育つ、静岡県の特産品であるワサビについて、地質に多く含まれ、地域によって特徴的な値をもつストロンチウム(Sr)安定同位体比を用いた産地判別技術の有用性を確認するとともに、水稻や淡水魚などの産地判別にも適用できるような県内水系Sr安定同位体比データベースを作成した。また、畑作物であるパレイショについても、降水や肥料の影響を受けるものの、県内産地によるSr安定同位体比の違いを確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

農産物の地域ブランド化の推進や輸出拡大、食の安心・安全を確保する上で、産地偽装対策は不可欠であり、効率的な産地判別手法の確立は重要な課題である。本研究で用いたストロンチウム安定同位体比は、同地点の作物と地域基盤の値がよく一致することが確認でき、強力な産地判別のツールとなり得ることが判明したため、産地偽装検査など実際の行政施策に活用できる。

研究成果の概要(英文)：We investigated the usefulness of strontium stable isotope ratio for determining the geographical origin of wasabi (Japanese horseradish) which is specialty crops in Shizuoka Prefecture, concluding that isotope ratio values of wasabi allowed us to distinguish the production area clearly. We have also prepared strontium isotope ratio maps of surface water in Shizuoka Prefecture, which is applicable to identify the origin of various agricultural and fishery products. Although the isotope ratio values of crops cultivated in the field are considered to be affected by precipitation and fertilizer, we could distinguish the producing areas of potatoes in Shizuoka Prefecture.

研究分野：環境科学

キーワード：ストロンチウム 重元素安定同位体比 ワサビ パレイショ 産地判別 微量元素

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、農産物の生産サイドでは、安心・安全を確保するための地域認証制度やブランド化を推進しており、メイドインジャパンを前面に押し出した農林水産物の輸出拡大も期待されている。その一方で、2013年に発覚したホテルやレストランにおける食材の偽装事件は、大きく報道されて社会問題化するなど、流通・消費サイドでは、食品・食材の品種や産地などの偽装が顕在化しており、流通管理における課題として科学的な食品偽装防止対策が必須となっている。

(2) 岩石や鉱物に含まれるストロンチウム(Sr)をはじめとした放射性起源の重元素安定同位体比は、これまで主に地質学や岩石学の分野で活用されてきたが、これらの元素を環境中から生物が取り込んでもほとんどその比は変わらないことから、地域基盤と農産物を直接関連付けることができ、トレーサビリティ指標としても大変有用と考えられる。実際に欧州では、重元素の安定同位体比も含めた地理分布情報を作成するプロジェクト“TRACE-tracing the origin of food-”を実施しており、食品の産地を特定するための微量元素・安定同位体データベースを構築している。しかし、わが国では、農産物の産地特定に直結するような重元素安定同位体比のデータはほとんどないのが実情であり、これらのデータ蓄積が国産品の国際競争力を高める上でも喫緊の課題である。

(3) 静岡県の地質は、糸魚川・静岡構造線を挟んで、伊豆・東部の新しい火山岩から西部の古い堆積岩や変成岩まで変化に富んでおり、また平地から台地、山地まで多様な基盤環境が存在する。そのため、県内レベルで地域基盤と農産物を結ぶ重元素安定同位体のデータを取得することで、県内にとどまらず国内で適用可能な知見を得られると考えた。また、わが国の特産品であるワサビは、全国の産出額の8割を静岡県が占めており、県外に出荷されるほか、毎年10t程度が、欧米や東南アジア等に輸出されている。ワサビの栽培地は、主に河川最上流部の湧水であり、施肥や殺虫剤などの薬品は、原則使用されていない。このような立地は、大気降下物や肥料などの人為的な影響が少なく、湧水は各地の地質を直接反映した元素・同位体組成となると予想された。一方、土壌で栽培される作物は、地質の持つSr安定同位体比以外に、降水・肥料等のSr安定同位体比の影響を受けると考えられた。

### 2. 研究の目的

(1) 地質に由来する重元素の安定同位体比の環境トレーサーとしての有用性を実証するため、水・ワサビ間のSr安定同位体比の関係性を比較し、産地判別手法を確立する。

(2) 他の農林水産物にもSr安定同位体比や微量元素を用いた本手法を適用できるように、静岡県内の主要河川流域を対象とした同位体・微量元素マップを作成する。

(3) Sr安定同位体比を用いた産地判別手法を畑作物への適用を検討するため、静岡県の特産品であるパレイショを対象に、土壌・パレイショ間の元素やSr安定同位体比の関係性を把握し、その適用範囲を探る。

(4) 重元素のうち、ネオジミウム(Nd)や鉛(Pb)の同位体比測定に関して、分析で必要となる試料の量や処理方法に関する検討を行う。

### 3. 研究の方法

(1) Sr安定同位体比によるワサビ産地判別手法の確立

静岡県内のワサビ生産地(伊豆・富士山、清水、安倍川、大井-天竜の24地点67サンプル)に加え、岩手県、栃木県、東京都、長野県、島根県といった主要産地(16地点47サンプル)の湧水・渓流水およびワサビを採取した。

水試料は濾過して冷蔵保存し、必要な前処理を行った後、主要溶存成分、微量元素、Sr安定同位体比をそれぞれイオンクロマトグラフィー(IC)、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)、二重収束型高分解能ICPマルチコレクタ質量分析計(MC-ICP-MS)で測定した。ワサビ試料は、地下茎(表皮と内部を分離)及び地上部に分けて粉碎・乾燥してデシケータ内に保存し、地下茎内部についてマイクロ波によって酸分解して試料を調整したのち、微量成分をICP-MSで、Sr安定同位体比を固相抽出後にMC-ICP-MSで測定した。また、5サンプルについて部位別に元素分配・同位体分別の状態を把握した。

(2) 静岡県内水系同位体・微量元素データベース作成

多様な地質を有する静岡県内の主要河川支流から下流域までを対象に、微量元素や重元素安定同位体比の実測を行い、これまで静岡県環境衛生科学研究所で蓄積しているデータを加えて、多くの農産物に適用可能なデータベースを作成した。マップ作成には地理情報システム(GIS)を用いた。

(3) Sr安定同位体比を用いた産地判別手法の畑作物への適用検討

畑作物のうちバレイショを対象にフィールド調査およびプランター試験を実施した。

フィールド調査では、静岡県内の主要地域ブランドである、東部の三島バレイショ（3 地点 9 サンプル）及び西部の三方原バレイショ（3 地点 9 サンプル）と現地土壌の交換性画分の Sr 安定同位体比を比較した。バレイショは、可食部を乾燥・粉碎後に酸分解し、微量元素及び Sr 安定同位体比を測定した。土壌は、1M 酢酸アンモニウムにより交換性画分を抽出し、微量元素及び Sr 安定同位体比を測定した。

プランター試験では、3 種類の土壌を用いてバレイショを栽培し、降水や肥料の散布量の違いがバレイショの Sr 安定同位体比にどの程度影響を及ぼすかを把握した。土壌は市販の赤玉土、果樹研究センター（静岡市清水区）内の無施肥土壌、伊豆農業研究センター（東伊豆町）内の無施肥土壌を用い、風乾後 4.75mm 篩を通過した各土壌をそれぞれ 4 個のプランター（面積：0.35m × 0.65m）に充填した。肥料は栽培地での実績をもとに、NPK888 化成肥料、カルシウム剤、苦土重焼リン剤の三種を混合したものを準備し、無肥料区、1/2 肥料区、通常肥料区、2 倍肥料区の 4 パターンとして各プランターに漉き込んだ。市販の種イモ（Sr 安定同位体比：0.7072）を 1 つのプランターにつき 3 個植え、2018 年 3 月 23 日～6 月 5 日まで栽培した（写真 1）。基本的に水撒きは天水涵養のみとしたが、土壌の乾燥時は蒸留水を散水した。収穫後、バレイショは株毎に可食部を乾燥・粉碎したのち酸分解し、微量元素及び Sr 安定同位体比を測定した。土壌は、1M 酢酸アンモニウムにより交換性画分を抽出し、微量元素及び Sr 安定同位体比を測定した。

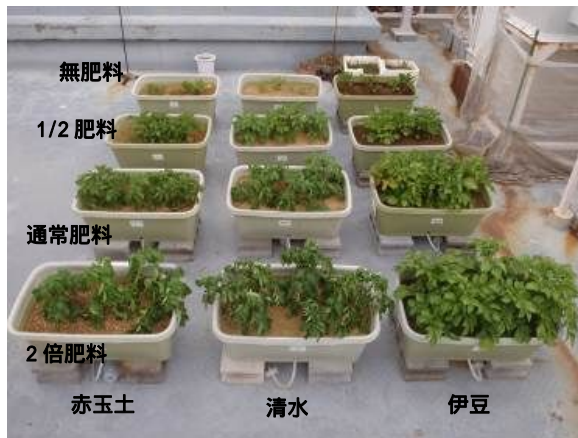


写真1 プランター試験実施状況(2018年5月18日)

#### (4) 重元素の安定同位体測定手法の検討

重元素のうち、Nd や Pb の同位体比測定に関して、試料の前処理として Spec 樹脂を用いた同時分離方法を検討するとともに、Nd は TIMS を用いて、Pb はマルチコレクタ ICP-MS を用いて高精度かつ効率的な分析方法を検討し、実試料へ適用する際の課題等をまとめた。

### 4. 研究成果

#### (1) Sr 安定同位体比によるワサビ産地判別手法の確立

静岡県内の水に関しては、玄武岩質の富士山地域でリン酸イオンやバナジウム濃度が高くなるなど、地質の違いによる水質成分の違いが顕著となり、地域差がみられた。また、ワサビの元素含有量は、多くの元素で水の濃度と相関がみられなかったものの、バナジウム、バリウムで水濃度と同様の増減傾向がみられた。一方、Sr 安定同位体比は、地質の特徴によって 0.7035（富士山・伊豆の火山岩地域）～0.7087（西部の堆積岩地域）と異なる値となり、同地点のワサビと水の値がほぼ一致することを確認した（図 1(a)）。このことから、バナジウムなど分布に特徴のある微量元素濃度と Sr 安定同位体比の値を組み合わせることで、地質の異なる

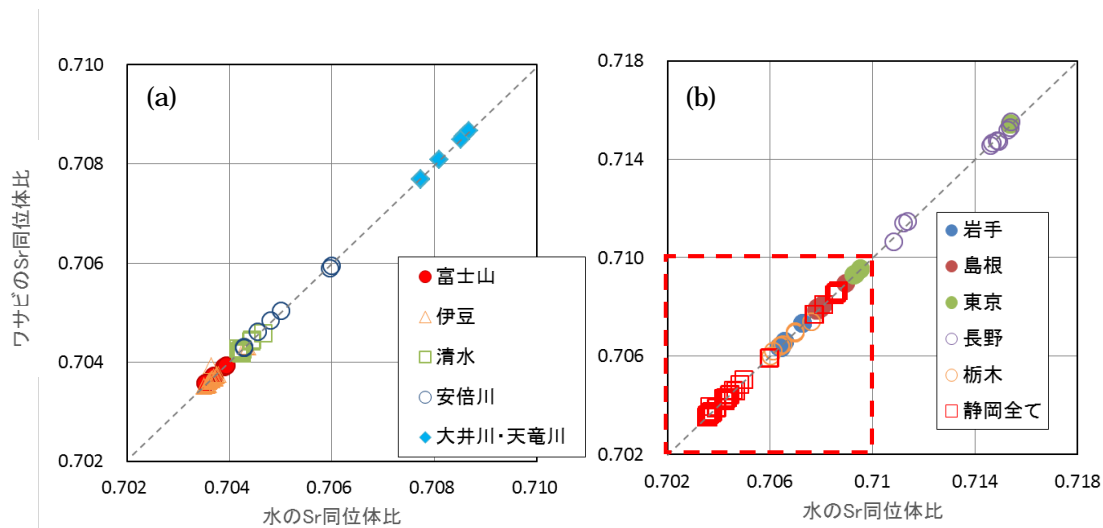


図1 主要産地におけるワサビと水の Sr 安定同位体比の関係

(a): 静岡県内の主要産地, (b): 全国の主要産地

(b)図の赤点線枠は(a)図の表示範囲を示す。

る県内の生産地をほぼ見分けることが可能になることが分かった。また、同じワサビ試料では部位間で Sr 安定同位体比の値に違いがみられず、葉茎だけでも産地判別が可能となることが示された。

静岡県外の栽培地も含めた Sr 安定同位体比の分析結果を図 1(b)に示す。古い年代の花崗岩や堆積岩が分布する長野や東京では 0.7095 以上の高い値となった。石灰岩地域の岩手、火山岩地域の栃木、島根では、安倍川地域や県西部に近い値となったが、富士山・伊豆地域の Sr 安定同位体比は全国的にみても特異的に低い値であった。このように、Sr 安定同位体比によってワサビ生産地を判別できることが明らかになり、産地偽装防止の一手段としての有用性を確認した。

## (2) 静岡県内水系同位体・微量元素データベース作成

静岡県の地質は、糸魚川・静岡構造線を挟んで、伊豆・東部の新しい火山岩から西部の古い堆積岩や変成岩まで変化に富んでいる。本研究で分析した、天竜川、大井川、安倍川等の県内大川支流の Sr 安定同位体比や水安定同位体比、微量元素、主要溶存イオンを、ワサビ栽培地のデータや静岡県環境衛生科学研究所が所有する既存のデータとともに GIS で一元化してマップとしてまとめた。一例として、Sr 安定同位体比に関するマップを図 2 に示した。Sr 安定同位体比は地質の種類や年代とよく合致しており、地域性が高いことから、ワサビを含め水稲や養魚など湧水・河川水を利用する農水産物の産地判別に適用できる、汎用性の高いデータベースとなっている。今後も随時データを加えていく予定である。

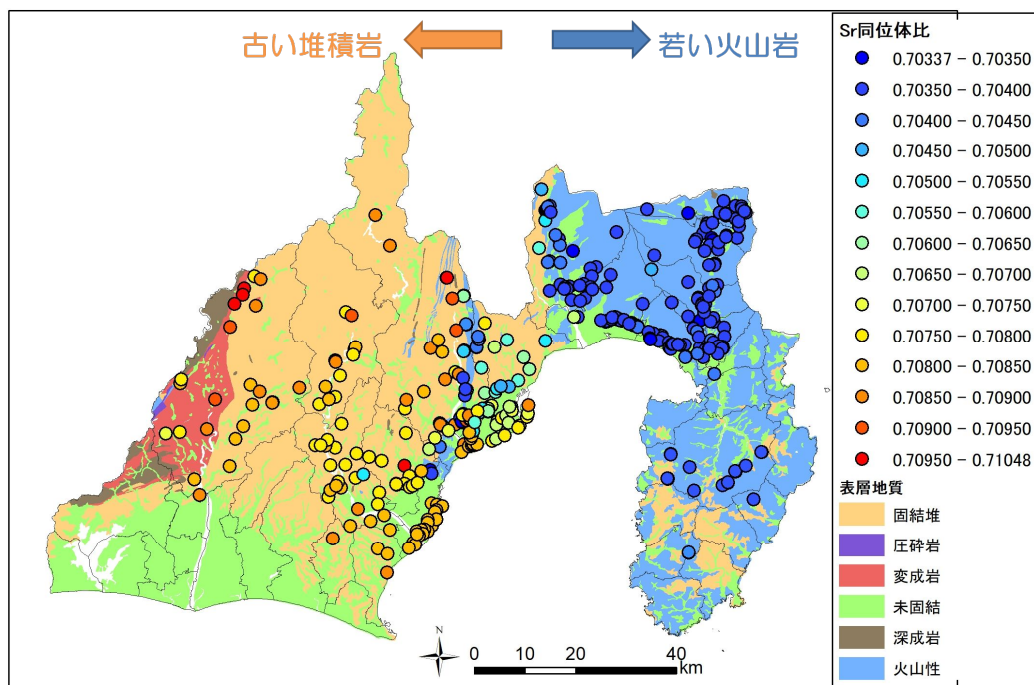


図 2 県内水系 Sr 安定同位体比データベース(マップ)  
表層地質図は国土交通省データによる

## (3) Sr 安定同位体比を用いた産地判別手法の畑作物への適用検討

### フィールド調査

バレイシヨの微量元素と土壌の交換性画分の微量元素の間には、Mn、Co 等の一部を除いて相関関係がみられなかった。一方、バレイシヨの Sr 安定同位体比は、三島で 0.7081~0.7086、三方原で 0.7088~0.7094 となり、それぞれ土壌の交換性画分と近い値となり、産地による違いがみられた(図 3)。また、同じ三方原バレイシヨでも、異なる台地で生産されたものでは Sr 安定同位体比が異なるなど、より詳細に地域の違いをみる事ができた。一方、三島バレイシヨの産地は火山岩地質の地域であり、これまでの調査によりこの地域の地下水の Sr 安定同位体比は 0.7040 未満という特に低い値であることが知られている。本調査において土壌やバレイシ

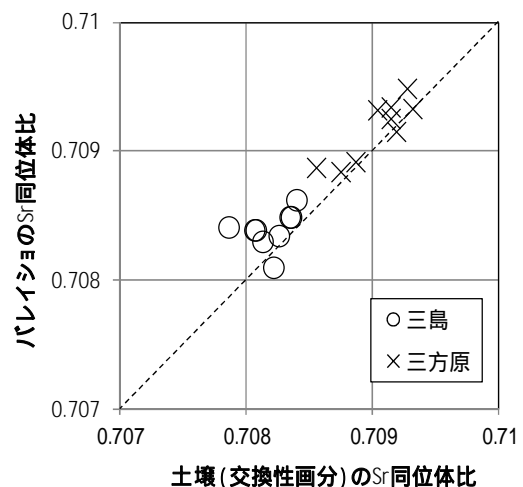


図 3 フィールド調査におけるバレイシヨと土壌の Sr 安定同位体比の関係



ヨにその特徴が反映されると予想されたが、三島のバレイシヨと土壤の Sr 安定同位体比は地下水と比べて顕著に高い値となり、要因は肥料や降水等の影響と考えられた。

#### プランター試験

試験開始前の土壤の Sr 安定同位体比は、火山灰土：0.7066、黄色土：0.7060、黒ボク土：0.7066 であり、肥料 (0.7061~0.7097) の方が高いため、肥料の添加により各土壤の Sr 安定同位体比は上昇し、バレイシヨの Sr 安定同位体比もそれに伴い上昇する傾向にあった (図 4)。ただし、その影響の大きさは土壤の緩衝度によって異なり、もともと土壤が持つ交換性 Sr が 30.8 μg/g と多い黄色土では肥料による影響がわずかであるが、黒ボク土 (8.0 μg/g)、火山灰土 (4.7 μg/g) のような交換性 Sr が少ない土壤では、施肥量が多くなることで土壤、バレイシヨの Sr 安定同位体比の上昇幅が大きくなった。以上のように、Sr 安定同位体比はバレイシヨを含む畑作物の産地判別に有効であるが、肥料成分の影響を考える必要があり、土壤のもつ交換性 Sr 量がその指標となることが示唆された。

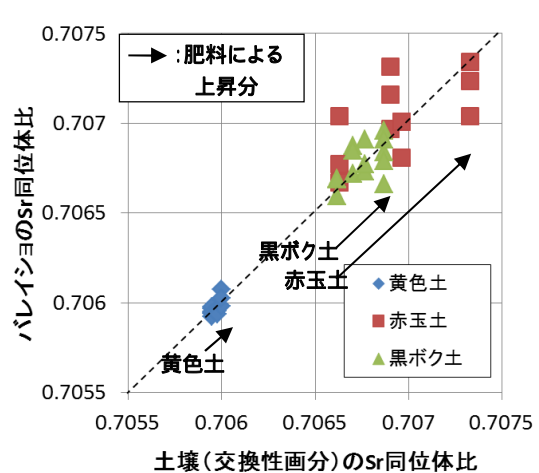


図 4 プランター試験におけるバレイシヨと土壤の Sr 安定同位体比の関係

#### (4) 重元素の安定同位体測定手法の検討

試料の前処理として Spec 樹脂により REE (Nd) - Sr - Pb を同時に分離する方法の適用を検討した結果、水の Nd - Pb は含有量が少ないため、各元素ごとに数リットル以上必要であること、水試料から Nd を共沈で分離する方法、植物試料の低温灰化装置を用いた前処理法などが有効であることが分かった。既存の手法では Nd や Pb 同位体比の測定を行うためには最低 20ng の元素量が必要であるが、ワサビ田の水やワサビ自体に含まれる Nd や Pb はきわめて少なく、今回検討した手法では 5ng の Nd 量まで下げることができたものの実際試料への適用には至らなかった。また、複数試料をまとめて必要な元素量 (5ng 以上) を確保する方法で実験を行ったが、本法では元素分離段階で目的元素の損失量が多く、十分な元素分離が出来なかった。産地判別への Nd、Pb の実用化には、新たな元素分離技術の開発とともに、ごく微量でも測定できるような手法・装置の開発が必要である。

#### 5. 主な発表論文等

##### 〔雑誌論文〕(計 2 件)

- 神谷貴文、伊藤彰、大山康一、小郷沙矢香、鈴木光彰、香田梨花、伏見典晃、村中康秀、静岡県河川流域における地下水熱交換システム適地評価に関する研究 - 第 1 報 安倍川下流域における地下水の水質・温度特性 -、静岡県環境衛生科学研究所報告、査読無、60 巻、2017、1-6。 <http://www6.shizuokanet.ne.jp/eikanctr/nenpo/nenpo60.pdf>
- 神谷貴文、渡邊雅之、村中康秀、申基澈、中野孝教、富士山南部における地下水の水質成分の地理的特徴とその起源、地学雑誌、査読有、126 巻、2017、43-71。  
DOI: 10.5026/jgeography.126.43

##### 〔学会発表〕(計 9 件)

- Takafumi Kamitani, Ki-Cheol Shin, Sachiko Nakamura, Rika Koda, Noriaki Fushimi, Tomoya Oka, Yasuhide Muranaka, Usefulness of strontium isotope composition for determining the geographical origin of wasabi and potato. Japan Geoscience Union Meeting, 2019.
- 神谷貴文、中村佐知子、香田梨花、伏見典晃、岡智也、村中康秀、申基澈、ストロンチウム安定同位体比によるワサビ・バレイシヨ産地判別の有用性。表示・起源分析技術研究懇談会 第 20 回講演会、2019。
- 神谷貴文、香田梨花、岡智也、申基澈、肥料成分はストロンチウム安定同位体比によるバレイシヨ産地判別に影響を与えるか?。第 8 回同位体環境学シンポジウム、2018。
- 香田梨花、神谷貴文、申基澈、Sr 同位体比及び微量元素によるバレイシヨの産地判別の可能性。第 7 回同位体環境学シンポジウム、2017。
- 神谷貴文、伊藤彰、大山康一、小郷沙矢香、鈴木光彰、香田梨花、伏見典晃、村中康秀、申基澈、静岡県安倍川下流域における地下水の水質・同位体特性。第 26 回環境化学討論会、2017。
- 神谷貴文、伊藤彰、大山康一、小郷沙矢香、鈴木光彰、香田梨花、伏見典晃、村中康秀、申基澈、静岡県安倍川下流域の水質マップ。日本地球惑星科学連合 2017 年大会、2017。
- 神谷貴文、伊藤彰、大山康一、小郷沙矢香、鈴木光彰、香田梨花、伏見典晃、村中康秀、申基澈、静岡県安倍川下流域における湧水・地下水の水質・同位体特性。第 6 回同位体環境学シンポジウム、2017。

神谷貴文, 伊藤 彰, 大山康一, 小郷沙矢香, 鈴木光彰, 香田梨花, 伏見典晃, 村中康秀, 申基澈, 静岡県安倍川下流域における地下水・湧水の水質・温度特性. 日本地下水学会 2016年秋季講演会, 2016.

神谷貴文, 中村佐知子, 伊藤 彰, 小郷沙矢香, 西島卓也, 申基澈, 村中康秀, ストロンチウム同位体比によるわさび産地判別の有用性( ). 日本地球惑星科学連合 2016年大会, 2016.

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：申 基澈

ローマ字氏名：( SHIN, Ki-Cheol )

所属研究機関名：総合地球環境学研究所

部局名：研究基盤国際センター

職名：准教授

研究者番号 ( 8 桁 ): 50569283

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。