

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620104

研究課題名(和文) 超臨界水酸化を利用した食品中の安定炭素同位体比計測手法の開発

研究課題名(英文) Measurement of carbon isotope ratio in foods with supercritical water oxidation

研究代表者

戸野倉 賢一 (Tonokura, Kenichi)

東京大学・新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：00260034

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、超臨界水酸化によって食品をCO₂にまで酸化し、得られたCO₂の炭素同位体比を近赤外波長変調レーザー吸収分光法によって測定する新規手法を提案した。精米由来の炭素は99.72%以上がCO₂にまで酸化され、その炭素同位体比は、従来法での測定値と差異なく、超臨界水酸化は前処理法として有用であることが示された。以上、本提案の新規分析手法が、原産地推定手法として応用され得る展望が実験的に示された。

研究成果の概要(英文)：Carbon stable isotope ratio can provide information to estimate provenance because growing environment of farm/marine product is reflected in carbon stable isotope ratio. In this study, a novel method that farm/marine product is oxidized into CO₂ using supercritical water oxidation and carbon stable isotope ratio of obtained CO₂ using near infrared laser absorption spectroscopy is proposed. Reaction condition of supercritical water oxidation and carbon stable isotope ratio of CO₂ contained in generated gas was studied using model substances and polished rices. Over 99.72% of carbon contained in polished rice was successfully oxidized into CO₂ with no other gas derived from carbon contained in polished rice by supercritical water oxidation. Carbon stable isotope ratio of generated CO₂ was sufficiently close to the value conventionally obtained. From these results, validity was shown that supercritical water oxidation was applied as pretreatment of measuring carbon stable isotope ratio.

研究分野：環境分析

キーワード：食品分析 超臨界水酸化 同位体分析

1. 研究開始当初の背景

農水産物や食品加工品に含まれる炭化水素の安定炭素同位体比の分析は、生物の生育環境を反映することから原産地推定手法として注目を浴びている。近年では、農水産物や食品加工品の原産地の偽装や異物混入問題に対する分析手法として安定炭素同位体比が有用であることが報告されており、安定炭素同位体比を高精度で迅速に分析する手法の新規開発が望まれている。

現在、農水産物や食品加工品中に含まれる炭化水素中の安定炭素同位体比の測定は、気相燃焼や触媒燃焼により二酸化炭素(CO₂)に酸化したのち、同位体比質量分析計を用いて行うのが一般的である。農水産物や食品加工品の原産地の偽装や異物混入問題に対する分析手法として安定炭素同位体比(¹³C)の測定が有用であるにもかかわらず、高額な同位体質量分析計を必要とすることが、同手法の普及の障害となっている。

超臨界水酸化反応は炭化水素を温和な条件で液体、固体等のサンプルの状態を問わずに完全酸化することができる。超臨界水酸化は気相燃焼反応や触媒燃焼反応で問題であった炭化水素類の炭化を防いだ CO₂ への酸化が可能であり、さらに、反応場に金属酸化物触媒等を導入することにより反応時間の短縮化と反応温度の低温にすることができる。したがって、従来法より迅速かつ信頼性を高めたうえで安定炭素同位体比分析を行うことができる CO₂ 変換についての前処理法であり、高精度、迅速かつ簡便に農水産物や食品加工品の原産地の偽装や異物混入問題に対応する安定炭素同位体分析が可能であると考えられる。

安定炭素同位体比の測定については、従来は同位体比質量分析計が用いられてきた。近年開発された近赤外レーザー分光法は高精度かつリアルタイムでの炭素同位体比計測が可能であり、小型でしかも濃縮やGCでのガス分離等の分析に関わる前処理を必要としないといった特徴がある。

超臨界水酸化反応と近赤外レーザー分光法を組み合わせた本提案手法は、これまでにない高精度・高応答性での農水産物や食品加工品中に含まれる炭化水素の安定炭素同位体分析を実現する新たな手法になることが期待される。

2. 研究の目的

農水産物や食品加工品に含まれる炭化水素の安定炭素同位体比の分析は、生物の生育環境を反映することから原産地推定手法として注目を浴びている。近年では、農水産物や食品加工品の原産地の偽装や異物混入問題に対する分析手法として安定炭素同位体比が有用であることが報告されており、炭素同位体比を高精度で迅速に分析する手法の新規開発が望まれている。

本研究では、超臨界水を用いた温和な条件での農水産物や食品加工品中の炭化水素類

の二酸化炭素への酸化方法を確立し、超臨界水酸化装置に近赤外レーザー分光装置をオンラインで接続した新たな農水産物や食品加工品中の安定炭素同位体計測システムの実用性にむけた開発を目的とする。

3. 研究の方法

同位体分析の前処理として超臨界水酸化法を用いる手法の確立をめざし、モデル物質や、精米をサンプルとした検討を行った。超臨界水酸化装置の概略図を図1に示す。熱浴にはサンドバスを用い、サンドバス内に反応器を浸漬させることにより反応を開始させ、水浴で冷却することにより反応を停止させた。SUS製の回分式反応器を用いて超臨界水酸化反応を行い、最適条件の探索を行った。反応器には過酸化水素水を封入し、熱分解により生じる酸素を酸化剤とした。酸素量は、処理した精米の全成分が炭水化物であると仮定し、H₂OとCO₂にまで完全酸化する反応に要する酸素量(酸素量論比)の1-3倍を用いた。

また、大気中のCO₂等の混入を防いで同位体分析を行うための手法の検討を行った。反応溶媒として用いる蒸留水は窒素バブリングによる脱気をして用い、反応器へサンプル等を封入する作業等はすべてグローボックスを用いた窒素雰囲気下で行った。生成した気体を窒素雰囲気下で回収し、GC-TCDにより有機成分の定量分析を行うとともに、同位体比質量分析計によりCO₂の炭素の安定同位体比分析を行った。また、液体成分についてはTOC計により液中の炭素の残存量を測定した。また、従来の燃焼法による炭素同位体比についても、同位体比質量分析計により測定を行った。

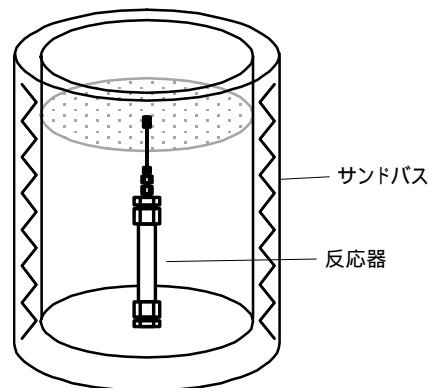


図1 超臨界水酸化装置の概略図

図2に炭素安定同位体測定用の波長変調近赤外レーザー吸収分光装置を示す。CO₂測定用レーザーとして2008 nmが発振可能なDFB半導体レーザーを用いた。温度、圧力制御された多重反射セルにレーザー光を入射し、セル透過後の光をInGaAsフォトダイオード検出器で検出した。レーザー発振波長の掃引周波数は1.3 Hz、変調周波数は11 kHzとした。

フォトダイオード検出器で検出した信号は、ロックインアンプを用いて変調周波数の2倍の変調成分(2f)を位相敏感検出し、データ収録ボードおよびLabVIEWプログラムを用いて計測用PCに信号を取得した。

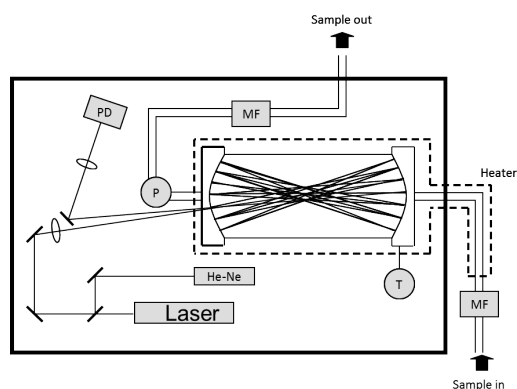


図2 波長変調近赤外レーザー吸収分光装置

4. 研究成果

4.1. 酸化条件の最適化

モデル物質を用いて、有機物に含まれるカーボンを超臨界水酸化反応によりCO₂まで完全酸化するための条件の探索を行った。その結果、500、25 MPa、反応時間 120 min、酸素量論比3倍の条件において、完全酸化を達成することが示された。

そこで、精米を用いて同条件にて超臨界水酸化反応を行った。その結果、生成した気体中にCO₂以外の炭素由来成分は含まれず、99.72%(Cベース)以上の炭素がCO₂にまで酸化されることが確認された。

4.2. 装置構成及び操作手順の確立

生成したCO₂を、大気中のCO₂及び超臨界水酸化反応の反応溶媒である水の混入を防いで同位体分析装置に導入する手法を、モデル物質及び精米を用いて検討した。反応溶媒として用いる蒸留水は窒素バブリングによる脱気をして用い、反応器へサンプル等を封入する作業等はすべてグローボックスを用いた窒素雰囲気下で行い、さらに、生成した気体を同様に窒素雰囲気下で回収し、過塩素酸マグネシウムを封入した管を通過させることにより乾燥させたものを、同位体分析のサンプルとして用いた。

精米をサンプルとして、本手法により得た気体中のCO₂について、炭素同位体比を同位体比質量分析計により測定したところ、従来の燃焼法によるCO₂の炭素同位体比の測定結果と非常に一致を示した。このことから、大気中のCO₂(¹³C = -8~-11‰)を混入することなく前処理を行う手法を確立できたと考えられる。

モデル物質を超臨界水酸化反応によりCO₂に酸化させ、炭素安定同位体測定用の波長変調近赤外レーザー吸収分光装置に導入したと

ころ、十分な感度でCO₂を測定できることが確認された。

4.3. 炭素同位体比の測定

魚沼産コシヒカリとタイ産ジャスミン米をサンプルとして、超臨界水酸化処理を行い、炭素安定同位体比の測定を行った。その結果を表1に示す。魚沼産コシヒカリを超臨界水酸化することにより得られたCO₂の炭素安定同位体比(¹³C)は-28.8±0.10‰であり、従来の燃焼法による同位体比の測定結果に、本法での反応管内の気液平衡を考慮した値(-28.7±0.15‰)とほぼ一致した。また、タイ産ジャスミン米についても同様に、従来法による結果とよく一致した。この2つの銘柄間では、炭素同位体比に約1‰の差があり、本手法により十分区別することができたと言える。以上のことから、超臨界水酸化法が食品の炭素同位体計測の前処理として適用可能であることが実験的に示されたと考えられる。

表1 精米中の炭素安定同位体比(¹³C)の測定結果

	従来法 (気液平衡を 考慮後の値)	本法
魚沼産 コシヒカリ	-28.7±0.15 ‰	-28.8±0.1 ‰
タイ産 ジャスミン米	-27.4±0.15 ‰	-27.8±0.1 ‰

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

戸野倉賢一; “高感度レーザー吸収分光法による大気微量ガス成分の検出”, 光アライアンス, 26, 28-31(2015).(査読無)

[学会発表](計2件)

金田一 勇介, 戸野倉 賢一; “燃焼由来の二酸化炭素安定同位体のレーザー吸収分光法による計測”, 第53回燃焼シンポジウム, 2015年11月17日, つくば国際会議場

児島涼太, 金田一 勇介, 戸野倉 賢一; “近赤外半導体レーザーを用いた小型CO₂炭素同位体比計測装置の開発”, 第51回燃焼シンポジウム, 2013年12月5日, 大田区産業プラザPio

[その他]

ホームページ等

<http://www.tonokura-lab.k.u-tokyo.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

戸野倉 賢一 (TONOKURA KENICHI)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・
教授
研究者番号：00260034

(2)研究分担者

林 瑠美子 (HAYASHI RUMIKO)
東京大学・環境安全本部
助教
研究者番号：00508421