

# コンドロイチン硫酸塩の安定同位体比率分析による起源動物種判定

小林製菓(株)<sup>1</sup>、Eurofins Analytics K.K.<sup>2</sup>、Eurofins Analytics France<sup>3</sup>  
成谷 和政<sup>1</sup> 下尾 克也<sup>1</sup> 長尾 淳二<sup>1</sup> 大崎 幸彦<sup>1</sup> Dr. Colin Granier<sup>2</sup> Dr. Eric Jamin<sup>3</sup> Ing. Freddy Thomas<sup>3</sup>

## 背景と目的

一般食品では2000年代に食品の偽装が大きな問題となった。しかし、2009年のJAS法改正以降、規制が強化されたため偽装問題は年々減少している。不適切表示は食品に関連する様々な法規に違反しているだけでなく、場合によっては健康被害を誘発する恐れもあるため防止せねばならず、起源を判別する技術が必要不可欠となってくる。

食品の偽装問題を受け、安定同位体比分析による産地の特定技術が盛んに開発され、研究報告がなされており、農畜産物の産地判別以外にも幅広く利用されている。

安定同位体比分析が用いられる理由としては、①同位体比は起源の属性を強く反映(種、産地など)する、②複雑な組成物に対して未精製の状態でも有効である、③加熱を含めた加工処理後も起源の特性が残存している、④完全に精製された原料であっても起源情報が残存している点が挙げられる。なかでも我々は④に着目し、この技術を用いることができる分析手法の検討を行った。

関節系素材の一つとしてコンドロイチ

ン硫酸塩が着目されているが、これは様々な健康食品に配合されており、(日本国内では)大部分が“サメ由来”と表示されている。しかし“サメ由来”と表示されながら、まれに不正確であることも判明している。医薬用原料の場合は、日本薬局方などで規格が規定されているが、食用原料の場合はメーカーごとの自主規格となる。一般的な健康食品は、起源種については規格されていることが少なく、特に精製原料では外観から起源を検討することは困難を極める。我々は、起源の誤表示を予防するためトレーサビリティを重視しているが、原料の規格書にその起源までは反映されていないこともあり、懸念を完全に払拭するのは難しい。それゆえ、信頼性の高い動物種の起源判別法が必要であるが、一般的な試験方法(GC/HPLC/IR等)ではコンドロイチン硫酸塩のような精製原料の起源判別は難しい現状がある。

そこで本研究では、精製原料(コンドロイチン硫酸塩)に対して安定同位体比分析を用いることで、その起源動物種の判別を検討した。

## 実験方法

サンプルとして、動物種の起源が多様で5種の安定同位体情報(H、C、N、O、S)が得られるコンドロイチン硫酸塩を検討した。比較基準となる純粋なコンドロイチン硫酸塩は、起源材料について、その起源について十分なトレーサビ

リティを持つ原料を選択した。起源種の生息域および生物種の特徴を考察するため、サメ8種、豚8種、牛5種、イカ

表3 対象元素の不確かさ

対象元素	不確かさ
水素	3‰
炭素	0.3‰
窒素	0.5‰
酸素	0.5‰
硫黄	0.5‰

1種、鮭1種を起源とした23種のコンドロイチン硫酸塩のサンプルを使用した。

この23種のコンドロイチン硫酸塩は、ユーロフィン・フードテストング・ジャパン(株)の研究所でサンプルを作製。サンプルは特定前にデシケーターで乾燥させ、同位体のパラメーターは元素分析計安定同位体比測定用質量分析計で測定した。水素、炭素、窒素、酸素、硫黄の安定同位体比率の測定は表1にまとめた。すべての標準ガスは、国際基準で定められた表2の物質を用いた。

実験結果は国際基準物質と比較し、 $\delta\%$ で示した( $1\% = 0.1\%$ )。技術的な不確かさについては表3の通り検討した。

## 結果

### 1. 一変量の結果

一変量の結果は、海洋生物と陸上生物の結果をそれぞれ箱ひげ図(図1-1~5)で示した。

まず水素、重水素(D)の結果については、海洋生物の方がDが多く含まれる傾向が見受けられた(図1-1)。炭素( $^{13}\text{C}$ )の分布は陸上生物で大きな範囲を有することが分かった(図1-2)。

窒素( $^{15}\text{N}$ )は、窒素も水素と同様に海洋生物の方が安定同位体比が大きい傾向が見られた(図1-3)。力石ら<sup>1)</sup>は栄養段階が大きい生物になるにつれ全窒素同位体比が高くなっていくことを見出しており、この理由については食物連鎖にともなう生物濃縮であると考えられている。本実験結果で、海洋生物

表1 安定同位体比率の測定方法

測定対象元素	測定方法
水素	EA-IRMS
炭素	CF-EA-IRMS
窒素	同上
酸素	CF-EA-P-IRMS
硫黄	EA-IRMS

表2 標準ガス

対象元素	標準物質	試薬
水素	標準平均海水(VSMOW)	NBS-22, IAEA-CH-7
炭素	矢石化石(VPDB)	NBS-22, IAEA-CH-6
窒素	大気	IAEA-N-1, IAEA-N-2
酸素	標準平均海水(VSMOW)	IAEA-601
硫黄	隕鉄中のFeS(VCDT)	IAEA-S-1, IAEA-S-2