

発表番号 7 (0511)

同位体分析による塩の原産国の判別

吉永 淳(東京大学大学院新領域創成科学研究科)

食の安全などの観点から、塩に含まれる元素の安定同位体比を指標にした塩の原産国判別の可能性について検討した。神奈川県内で購入した9カ国を原産とする、14種の食塩をICP発光分析法とICP質量分析法をもちいて多元素分析を行なった。その結果、Na, Mg, Ca, Li, B, Rb, Sr, Ba, Pbが、ほぼすべての試料で定量できた。これらの元素のうち、自然界で安定同位体組成が変動することの知られている元素として、Li, B, Sr, Pbがあるが、適切な分離方法がない(Li)、濃度が低すぎる(Pb)、等の理由で、本研究ではBとSrの2元素を原産国判別の指標候補として選択した。

BとSrは塩の主成分からそれぞれホウ素選択イオン交換樹脂およびイミノ二酢酸系キレートディスクを用いて分離した。分離にかかる回収率は標準液では100%近かったが、塩サンプルでは最低で10%台のことがあった。しかし低回収率にともなう同位体分別の可能性は低いと判断した。分離したサンプルの $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ はICP質量分析法により測定した。測定の精度はどちらもほぼ0.2-0.3%(1 σ)であった。

測定の結果、 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ は4.029から4.242の範囲に分布した。日本産の塩(海塩)6試料は 4.217 ± 0.015 と狭い範囲に分布した。中国、フランス原産の海塩もほぼこれと同じ同位体比だった。一方、原産国がアメリカ、チリ、ドイ

ツ、ボリビアの岩塩は、 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ が 4.074 ± 0.051 であり、海塩とは明確に判別可能であった。海水の $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ は全球的に4.216付近で一定であることが知られており、本研究での海塩の値はこれに一致する。海水が蒸発する過程で ^{10}B が選択的に沈殿物に取り込まれるので、岩塩の $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ は小さい値になると考えられる。この結果より、 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ は原産国ではないが、海塩・岩塩の判別には有力な指標であることが明らかになった。

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は、測定した11試料の平均 \pm 標準偏差が 0.709 ± 0.0025 と狭い幅のなかに分布した。海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ も全球的に0.709付近ではほぼ一定であるといわれているので、本研究結果とよく一致する。岩塩の形成過程で、年代とともに $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の値が上昇するものと考えていたが、結果は中国・内モンゴルの1試料(0.716)をのぞき、すべて0.709付近の値であった。これは共存するRb濃度が低い(1 $\mu\text{g/g}$ 未満)ためであると推定される。

以上の結果より、 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ は原産国判別に一定の寄与をする可能性が示されたが、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は今回の結果からは判別に有用な指標ではないと結論できる。今後は技術的な問題を克服し、PbやLiなど、複数の元素の同位体比を併用することで、より精度のよい判別が可能になることが期待される。

助成番号 0511

同位体分析による塩の原産国の判別

吉永 淳 (東京大学新領域創成科学研究科)

【はじめに】

日本国内においてかつて塩は専売制によって供給されていたために、純度が高く品質も均一なものが流通していた。平成14年4月より外国産の塩の輸入が原則自由化されたために、現在ではさまざまな産地の塩が流通することとなった。消費者の選択の幅がひろがったという利点がある一方で、不純物含有量の多い外国製粗悪品が出回る危険もないわけではない。食の安全の観点から、塩の産地や不純物に関する情報は必須である。

しかしながら外国産と日本産の塩を外見から判別することは不可能であり、また仮に化学分析を行なったとしても、通常の分析法では「不純物含有量が高いから日本製ではない」というような説得力の弱い結論しか出せない。

そこで本研究では、塩に含まれる各種元素の同位体組成に着目した。地球化学におけるこれまでの研究によって、元素のなかには産地によって同位体組成が異なること、試料(岩石、土壌、水など)中のある種の元素の同位体比分析によって産地の特定が可能であること、等がよく知られている。

【方法】

1. 試料

神奈川県内のスーパーマーケットで販売されていた塩で、原産国表示のあるものを14種類入手して本研究の試料とした(表1)。なお原産国については表示を信用することとした。

2. ストック溶液の作製

各試料10gを硝酸洗浄したポリプロピレン(PP)製容器に秤量し、精製水を加えて110g(約100mL)にし、ストック溶液とした。

3. 元素濃度の測定

ストック水溶液20 μ LをPP製試験管にとり、精製水を加えて10gとした。この水溶液中の元素濃度をICP質量分析法(Agilent 7500ce, 横河アナリティカルシステムズ)およびICP発光分析法(ICAP-750 日本ジャレルアッシュ)によって定量した。

4. ホウ素安定同位体比の測定(Tonarini et al. 1997)

4.1 分離カラムの準備

IRA743 Boron-specific resin(乳鉢で摺って212マイクロ

ン以下としたもの)0.5gをPP製ミニカラムにとり、精製水5mL \times 2回、3mol/L塩酸5mL、精製水5mL \times 2回、2mol/Lアンモニア水5mLの順番で洗浄した。

表1 本研究で分析対象とした食塩

ID	原産国	海塩/岩塩	外見
1	日本・石垣	海	白色・粉状
2	ドイツ	岩	白色・粗大粒
3	ボリビア	岩	薄いピンク・細粒
4	日本・室戸	海	白色・細粒
5	日本・秋田	海	白色・細粒
6	日本・北海道	海	白色・粉～細粒
7	日本・伊豆大島	海	白色・粉状
8	日本・岡山	海	白色・細粒・やや湿り気
9	中国・福建省	海	やや濁った白色・やや粗大粒
10	アメリカ	岩	白色・粗大粒
11	チリ	岩	やや濁った白色・粒度大
12	中国・内モンゴル	岩	白色半透明・塊状
13	イタリア	海	白色・結晶細粒
14	フランス	海	うすい灰～茶褐色・粒度大・湿り気、混入物あり

4.2 ストック溶液からのホウ素の分離

3の結果をもとに、各試料ともホウ素絶対量として250～1,000ngとなる量のストック溶液(0.5～10mL)を、4.1で準備したカラムに負荷した。負荷時の流速は0.5mL/min以下となるようにした。負荷後、カラムを2mol/Lアンモニア水5mL、精製水3mL \times 2の順番で洗浄し、最後に2mol/Lの塩酸5mLで樹脂に吸着したホウ素を回収した。

4.3 ホウ素同位体比の測定

4.2で調製した2mol/L塩酸溶液を精製水で2倍に希釈し、ICP質量分析法によってホウ素同位体比($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$)を測定した。質量分析装置の校正はNational Institute of Standard and Technology (NIST)の標準物質(SRM 951 Boric acid, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}=4.0436$)を用いて行なった。

5. ストロンチウム同位体比の測定

5.1 分離カラムの準備

エムポアキレートディスクTMを精製水10mL、2mol/L硝酸10mL、精製水5mL \times 2回、0.1mol/L酢酸アンモ

ニウム緩衝液 5 mL × 2 回をこの順番で流して洗浄した。

5. 2 ストック溶液からのストロンチウムの分離

3の結果をもとに、各試料ともストロンチウム絶対量として 3 µg となる量のストック溶液 (1~4 mL) を 5. 1 で準備したカラムに負荷した。負荷後、カラムを 0.1 mol/L 酢酸アンモニウム緩衝液 5 mL × 2 回で洗浄後、2 mol/L 硝酸 5 mL でキレートディスクに吸着したストロンチウムを回収した。

5. 3 ストロンチウム同位体比の測定

5. 2 で調製した 2 mol/L 硝酸溶液を精製水で 20~100 倍希釈し、ICP 質量分析法によってストロンチウム同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) を測定した。なお ^{85}Rb のイオンカウントもストロンチウムと同時に計測し、 ^{87}Rb による干渉の補正を行なった。ルビジウムの安定同位体組成は $^{85}\text{Rb} : ^{87}\text{Rb} = 72.17 : 27.83$ (IUPAC, 1998) とした。質量分析装置の校正は NIST SRM 987 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71034$) を用いて行なった。

【結果と考察】

表 2 に今回分析対象とした 14 の塩試料中元素濃度を示した。Na, Mg, Ca は ICP 発光法で、Li, B, Al, Mn, Zn, Rb, Sr, Ba, Pb は ICP 質量分析法で定量した。このほかにも Be, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, Cd, Tl, Bi, Th, U も測定したが、濃度が低く、ほとんどの試料で検出できなかったため、信頼のおける定量値を出すにはいたらなかった。Na, Mg, Sr, Ba の 4 元素はすべての試料で定量できた。Li, B, Rb,

Pb の 4 元素は 14 試料中 13 試料で定量できた。以上の 8 元素のうち、ホウ素と鉛を除く 6 元素はアルカリあるいはアルカリ土元素である。鉛は代表的な有害元素として多くの試料で検出されたが、濃度レベルは低く、特に食品衛生上問題となるものではなかった。

元素濃度間の相関関係をスピアマンの相関分析により調べたところ、Rb-Li, Rb-B, Ca-B, Mg-B, Mg-Rb, Mg-Ca に有意な正の相関が、Na-B, Na-Rb, Na-Ca, Na-Mg に有意な負の相関が見出された。ナトリウムを中心とする負の相関(例: 図 1) は、不純物含有量が増えると主成分であるナトリウムの濃度が下がることを反映しているものと考えられる。ルビジウム、カルシウム、マグネシウム相互間の相関は、アルカリ、アルカリ土という性質の類似した元素間であるためであると考えられるが、ホウ素とアルカリ、アルカリ土との間の相関(図 2, 3) の理由ははっきりしない。

以上の元素のうち、安定同位体比が産地に関して何らかの情報をもたらす可能性がある、すなわち環境中における同位体比の分布に偏りがあることが知られているのはリチウム、ホウ素、ストロンチウム、鉛の 4 元素であるが、このうちリチウムについては適当な分離手法がないこと、鉛については濃度がきわめて低いために、それぞれ同位体比 ($^7\text{Li}/^6\text{Li}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ あるいは $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) の測定は困難であると判断し、ホウ素、ストロンチウムのみを同位体比測定対象とした。

表2 塩試料中の元素濃度

	Na	Mg	Ca	Li	B	Al	Mn	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
	%	mg/g	%	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
1 石垣	35.4	2.6	1.29	0.32	7.8	ND	0.026	0.27	0.27	206	0.15	0.022
2 ドイツ	39.0	0.0094	<0.02	0.78	0.37	ND	ND	0.78	0.50	0.81	0.057	0.029
3 ホリビア	38.6	0.49	0.23	ND	0.27	ND	0.033	0.18	0.13	40	0.27	0.016
4 室戸	36.0	3.8	0.20	0.67	11	2.0	ND	0.66	0.28	23	0.10	0.11
5 秋田	37.0	2.6	0.14	0.44	7.7	1.1	ND	0.14	0.23	22	0.072	0.041
6 北海道	34.2	8.1	0.32	0.99	24	1.6	ND	6.6	0.81	14	0.13	0.29
7 伊豆大島	33.6	7.8	0.59	0.88	24	ND	0.12	0.22	0.63	92	0.26	ND
8 岡山	33.7	3.6	0.20	1.3	3.9	2.5	ND	ND	2.5	32	0.091	0.021
9 中国	39.0	1.4	0.14	0.059	3.7	ND	2.5	0.34	0.14	76	0.20	0.25
10 USA	39.1	0.016	0.31	0.21	0.70	ND	0.19	ND	0.078	9.2	0.10	0.15
11 チリ	40.9	0.074	0.033	1.9	3.0	ND	ND	ND	0.13	3.7	0.11	0.018
12 中国	39.9	0.076	0.11	0.068	ND	2.5	0.67	2.5	ND	8.2	0.27	0.11
13 イタリア	40.3	0.86	0.052	0.19	3.1	ND	2.5	ND	0.16	33	0.27	0.10
14 フランス	33.4	6.2	0.19	0.77	18	30	4.4	ND	0.57	57	0.36	0.22

ND, Not detected

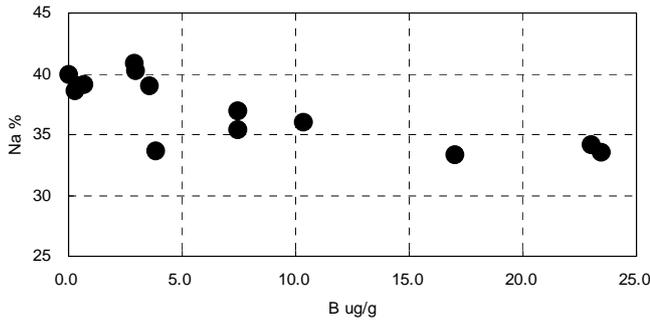


図 1 ホウ素濃度とナトリウム濃度との相関
 $r = -0.794, p < 0.001$

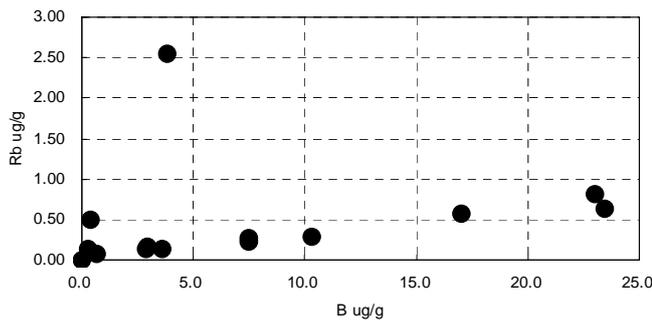


図 2 ホウ素濃度とルビジウム濃度との相関
 $r = 0.741, p < 0.01$

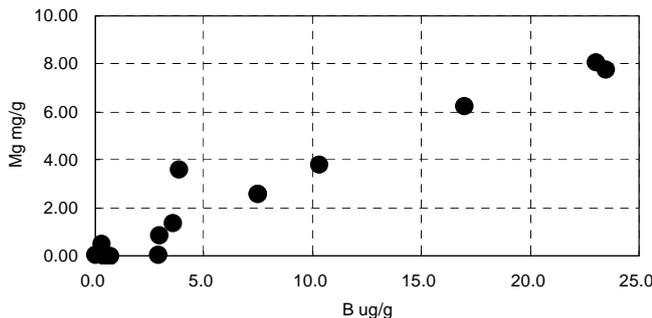


図 3 ホウ素濃度とマグネシウム濃度との相関
 $r = 0.934, p < 0.001$

「方法」の4, 5のようにホウ素、ストロンチウムの分離を行なったのは、塩試料には大量のナトリウムが存在するため、そのまま試料を導入すると正確な測定値がえられないばかりか、質量分析装置にダメージを与えるからである。どちらの方法も標準液を用いた回収率試験では95%, 99%という良い値が得られた。実際の塩試料の場合、「方法. 4」によるホウ素の回収率は11~106%(平均 ± 標準偏差 = 78 ± 26%)であった。ホウ素濃度の低い塩ほど回収率が悪かった。しかし分離時の試料溶液のpHは11-12の範囲であったので、回収率が悪くても同位体分別による同位体比の偏りはなかったものと考えている。また「方法. 5」によるストロンチウムの回収率は8~37%と非常に劣ったものとなった。これは今回用いたキレ

ートディスクには、ストロンチウム以外に塩中のカルシウムも吸着するために、濃度が1~2桁高いカルシウム(表2)との競合がおり、回収率が低下したものと考えられる。ただしストロンチウムのように原子量のおおきい元素の場合、キレートディスク吸着の際に同位体分別はおこらないと考えられるために、回収率が低くても同位体比測定値には影響がなかったと考えている。

表3に今回測定した塩試料のホウ素、ストロンチウム同位体比を示した。

表 3 塩試料のホウ素およびストロンチウム同位体比

ID, 産地	海塩/岩塩	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1, 石垣	海	4.202	NA
2, ドイツ	岩	4.156	NA
3, ボリビア	岩	4.075	0.708
4, 室戸	海	4.204	0.707
5, 秋田	海	4.224	0.710
6, 北海道	海	4.203	0.707
7, 伊豆大島	海	4.226	NA
8, 岡山	海	4.242	0.706
9, 中国・福建省	海	4.215	0.710
10, アメリカ	岩	4.035	0.708
11, チリ	岩	4.029	0.709
12, 中国・内モンゴル	岩	NA	0.716
13, イタリア	海	NA	0.709
14, フランス	海	4.210	0.709

NA, Not analyzed.

ホウ素同位体比は4.029から4.242まで、試料によって5%以上の大きな差があった。校正に用いたSRM 951のホウ素同位体比を繰り返し測定した結果は 4.0433 ± 0.0062 より、測定に由来するばらつきは、相対標準偏差(1 σ)で表すと0.15%であったので、試料による同位体比の違いは、測定のばらつきを越えて大きいことは明らかである。

日本産の塩6試料のホウ素同位体比は 4.217 ± 0.015 と比較的狭い幅の中に分布した。中国福建省、フランス産の塩もこの日本の幅のなかに分布したが、ボリビア、アメリカ、チリは4.029 - 4.075と、日本などに比べると小さな値となった。いいかえると、図4に示したように、海塩は4.2位の値で、岩塩は4.1未満となる、といえる。しかも、ドイツ産の岩塩は4.156とやや大きな値であったが、岩塩(中央値4.055)と海塩(中央値4.213)のホウ素同位体比には全くオーバーラップがなく、その差は統計学的にも高度に有意であった(Wilcoxon's U-test, $p = 0.004$)。これまでに報告された海水のホウ素同位体比は、海域によ

らずおおむね 4.20~4.24 に分布することが知られている (Bassett, 1990)。本研究の海塩の測定値はこれとよく一致している。一方、海水が蒸発する過程で ^{10}B がより多く沈殿物(つまり塩)に取り込まれることが知られている (Vengosh et al., 1992) ので、岩塩の $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ が海塩にくらべて小さくなることは矛盾がない。

以上より、ホウ素同位体比は塩の原産国ではなく、海塩か岩塩か、を判別するよい指標となるということがいえる。

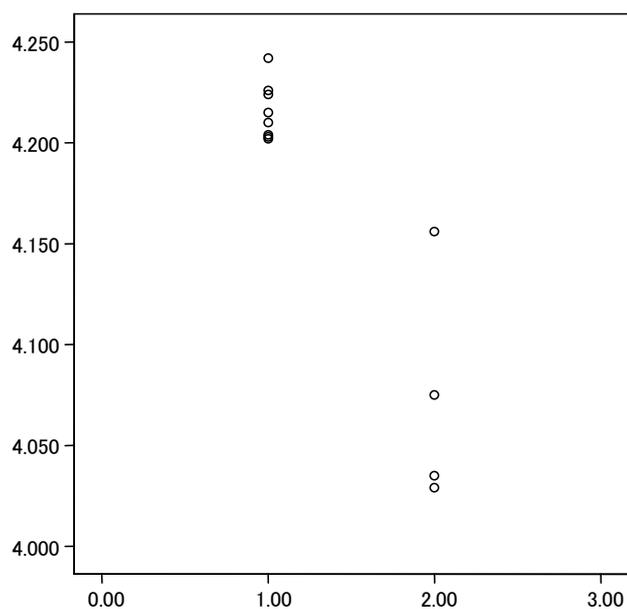


図 4 海塩と岩塩のホウ素同位体比
 図中横軸の 1.00 は海塩、2.00 は岩塩を表す。縦軸は $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$

それに対しストロンチウム同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) は試料によって 0.706 から 0.716 のせまい幅の中に分布し(表 3)、測定対象とした 11 試料の平均値±標準偏差は 0.709 ± 0.0025 と、試料によるばらつきは 0.36%と きわめて小さいものであった。装置の校正に用いた SRM 987 の繰り返し測定によって同位体比測定精度を求めると、相対標準偏差で 0.28%であり、試料毎の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の違いは測定の精度を超えるものではないと判断した。すなわち今回の測定の精度をふまえると、試料間にストロンチウム同位体比の違いはなかった、ということである。

そもそも地質学試料のストロンチウム同位体比の分布は、地質年代の古い地域の岩石などで 0.720 程度、海水は海域によらず 0.709 程度であることが知られている。岩塩は海水を起源とするものであるから岩塩形成当初のストロンチウム同位体比は 0.709 付近の値であるはずで、その後の時間経過により、共存する ^{87}Rb からの放射壊変に

よって ^{87}Sr が供給され、同位体比は上昇していくはずである。したがって形成年代の古い岩塩ほど同位体比が大きくなるので、それが産地判別に利用可能ではないか、と考えていたが、今回岩塩のストロンチウム同位体比が海塩と判別不可能であったのは、分析対象とした岩塩の形成年代がそれほど古くなかったこと(中国内モンゴルの試料を除く)、共存するルビジウムの濃度が低かったことなどが原因であったと考えている。また ICP 質量分析法でえられるストロンチウム同位体比の測定精度よりも良い精度で測定すれば、より微少な差もみえるはずで、産地判別に利用できる可能性はまだある。

本研究では塩試料の元素分析結果(表 2)をもとにホウ素とストロンチウムを産地判別指標の可能性のある元素として選別したが、奇しくもこの両元素を用いた米の産地判別が過去に行われた例がある(織田、2001)。この研究では、国産米とオーストラリア米はあきらかに判別可能であったが、カリフォルニア米、中国・ベトナム米と国産米との両同位体比の差は小さいものであった。

【結論と今後の展望】

9 カ国を原産国とする 14 種類の塩の成分分析結果から、安定同位体比を指標とした塩の産地判別に、ホウ素およびストロンチウムの適用可能性があることを見出した。ICP 質量分析法を用いたホウ素、ストロンチウムの同位体比分析を行った結果、ホウ素同位体比は海塩か岩塩かの判別にはきわめて有効であることが判明した。ただし原産国の判別までにはいたらなかった。分析対象とした塩のストロンチウム同位体比には大きな偏りは見出せず、本研究でもちいた分析装置によるストロンチウム同位体比測定値は原産国判別には適用は困難であった。

今後さらに同位体比を塩の原産国判別に使用するためには、技術的な点で改善がまず必要となる。ストロンチウムは原理的に産地判別に利用できる元素であるが、本研究で用いた四重極型 ICP 質量分析法よりもさらに良い同位体比測定精度がえられるマルチコレクター型 ICP 質量分析装置の活用によりストロンチウムの利用可能性が高くなると考えられる。また、鉛はこれまで各種文物(金属器、ガラスなど)の産地解析に用いられてきた有力な指標候補であるが、塩中濃度が低いために本研究では検討することができなかった。塩からの鉛の分離手法を確立し、クリーンルームの活用により汚染なく微量の鉛を濃縮できるようになれば塩への適用が可能になると考えられる。複数の同位体比を組み合わせることでより精度の高い産地判別手法が確立できることが期待される。

【文献】

- Bassett RL (1990) A critical evaluation of the available measurements for the stable isotopes of boron. *Appl Geochem*, 5: 541-554
- IUPAC (1998) Isotopic compositions of the elements 1997. *Pure Appl Chem*, 70: 217-235.
- Tonarini S, Pennisi M, Leeman WP (1997) Precise boron isotopic analysis of complex silicate (rock) samples using alkali carbonate fusion and ion-exchange separation. *Chem Geol*, 142: 129-137.
- Vengosh A, Chivas AR, Starinsky A, Kolodny Y, Raab M (1992) Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: New constraints on the marine vs. nonmarine debate. *Geology*, 20: 799-802.
- 織田久男(2001)ホウ素及びストロンチウムの安定同位体比によるコメの生産国の判別. *農環研ニュース*, 2001/10: 6-7.

0511

Identification of the Home of the Salt by Stable Isotope Analysis

Jun Yoshinaga

Department of Environmental Studies, University of Tokyo

Summary

This study aimed at obtaining information on the home country of the salt sold in Japanese market by stable isotope analysis. Fourteen salt samples from 9 countries were purchased in Kanagawa prefecture and element concentrations in them were determined by ICP atomic emission spectrometry (Na, Mg, K, Ca) and ICP mass spectrometry. Sodium, Mg, Ca, Li, B, Rb, Sr, Ba, Pb were determinable in all/most of the samples. Among these elements, B and Sr were selected as a candidate element whose isotopic information provides with home of the salt because they are known to have isotopic variation in the environment. Isotopic ratios of Li and Pb were also known to vary in the environment, however, they were not examined in this study because there is no suitable separation technique available for Li in our laboratory and the concentration of Pb was too low.

Separation of B and Sr was carried out by a solid phase extraction by using boron-specific ion exchange resin (IRA 743) and chelete disk, respectively. Recoveries of these separations were quantitative for standard solution, but not necessarily satisfactory for salt samples. The presence of matrix should have some effect on the recovery. However, it was judged that low recovery did not affect result of isotopic measurement. The measurement of isotope ratios ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) was carried out by ICP mass spectrometry using NIST SRM for correction of mass discrimination.

$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ of the salt samples ranged from 4.029-4.242. Japanese sea salt had 4.217 ± 0.015 ($n=6$) which agreed well with Chinese and French sea salts. While rock salts from the USA, Chili, Germany and Bolivia had 4.074 ± 0.051 . It was clearly possible to discriminate sea salt and rock salt by its $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$.

On the contrary $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ did not vary among the samples: mean and standard deviation of 11 samples was 0.709 ± 0.0025 . Since it is known that sea water has rather constant $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.709) over the world, this result was not unexpected. Low abundance of Rb ($<1 \mu\text{g/g}$) in rock salt resulted in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ around the original values of 0.709. Thus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ was not a good indicator of the home of salt in this study.

In summary, only $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ was found to have a limited potential to discriminate home of salt.