

ネオジムを用いた貝の産地特定手法

田中 健太郎

Tanaka Kentaro

1. 水産物の産地判別の意義

国際化が進んだ現代社会では、食品の国際取引が活発で、日本にしながら様々な国や地域で生産された食品を手に入れることができます。こうしたなか、食品市場では異物混入や産地偽装等の問題がしばしば発生し、消費者の食の安全に対する関心が高まっています。水産物に目を向けると、大型魚類等高次捕食者や沿岸に生息する貝類等は、産地や季節によって天然毒や人為起源の汚染物質を体内に濃集する危険性があります。一方、特定の産地で生産された水産物はブランド力を持ち（例えば、広島産のカキや北海道産のホタテ等）、他の産地に比べて市場価格が高くなります。近年、アサリやワカメ等の水産物で産地偽装が露見していますが、貝類の産地偽装は食の安全に対する脅威となるだけでなく、ブランド力を持つ食品の公正な市場価格の維持を困難にします。更に、持続可能な漁業を実現するためにも、水産資源量を把握し乱獲や違法漁業を防ぎながら、産地を正確に記録した漁業と流通の徹底が必要と言えます。

このように、「食の安全」「ブランド力の保護」「持続可能な水産業」といった観点から、水産物市場にはトレーサビリティの導入が望ましいと考えられています。トレーサビリティとは生産、加工、流通（仲卸・小売）、消費の各段階における移動を一貫して記録しながら商品の移動履歴を把握する仕組みで、水産物市場にトレーサビリティが導入されれば産地偽装や貝毒等の食品問題が発生した際に水産物の産地情報や流通の履歴を過去に遡って把握し、迅速な問題の解決に繋がります。特にトレーサビリティの

出発点である産地（生産地）の判別・証明に対する需要は高まっています。

2. ネオジムを使った新しい産地判別方法

このような社会的需要を背景に、水産物の産地を判別する手法が国内外の研究で提案されてきました。例えば、水産物の炭素や窒素等安定同位体比とストロンチウムやバリウム等の元素濃度を網羅的に分析した結果を機械学習モデル等で解析し産地を判別する方法が報告されています¹⁾。この手法では多項目の化学分析に加えて、機械学習の精度を向上するために十分な量の訓練データを必要とします。更に、海洋生物に含まれる炭素と窒素の安定同位体比や微量元素濃度は産地周辺の環境変化に伴って、季節～数十年といった時間スケールで変化します^{2,3)}。そのため、産地判別を継続するためには定期的なサンプル採取と多項目分析が必要となるでしょう。したがって、安定同位体比や元素組成を指標として利用しようとした場合、産地判別にかかる経済的・人的コストが大きいというデメリットが生じます。

機械学習等の統計的な解析とそれに付随する訓練データの取得や定期的な試料採取・分析を必要としない新しい産地判別指標としてネオジム同位体比に着目し、指標としての有効性を検証しました。

地球におけるネオジム同位体比の時間変化や地殻の地質年代とネオジム同位体比の関係といった地球化学的背景については文献4)に記述されていますが、ここでも記述します。

ネオジムには天然で7つの同位体がありますが今

回の研究で着目したのは $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ の同位体比です。 ^{143}Nd はサマリウム放射性核種 ^{147}Sm の α 崩壊で生成され、その半減期はおよそ 1060 億年です。 ^{143}Nd は安定同位体（又は半減期が非常に長い放射性同位体）と考えられています。一方、 ^{144}Nd は ^{143}Nd より存在量が多く、長寿命の放射性同位体（半減期 2290 兆年）であり、地球の年齢（約 45 億年）でほとんど存在量に変化しません。そのため、固体地球における $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ のネオジウム同位体比は地質時代を通じて増加を続けています。

固体地球は地殻、マントル、核に分かれた層構造を持っています。マントルが部分的に溶融した後（マントルの分化）、液相が固化したものが地殻に相当します（図 1A）。マントルの分化で、価数やイオン半径が大きく液相に入りやすい元素（液相濃集元素）は溶融したマントル（メルト）に優先的に移動し、液相に入りにくい元素は溶融しなかった固相に残る傾向を持ちます。ネオジウムとサマリウムを比較した場合、ネオジウムは液相に、サマリウムは固相に濃集する傾向を持ちます（図 1A）。一般に、地質時代の経過に伴いマントル分化と地殻の安定化が進むと考えられるため、マントルの Sm/Nd 濃度比は上昇し、 ^{147}Sm の壊変で生じる ^{143}Nd が付加的に蓄積され $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ は増加します（図 1B）。一方、大陸地殻の Sm/Nd は相対的に小さく、 ^{143}Nd の付加が少ないので、大陸地殻が形成された後の $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ の変化は小さいと言えます。

ネオジウム同位体比に関するこれらの地球化学的な知見を総合すると、マントルの $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ は時間と共に増加し、大陸地殻の $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ は形成年代（マントルから分化した年代）を強く反映し、形成年代が新しいほど $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比が大きいという傾向を持ちます（図 1B）。

貝類が生息する沿岸部の $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ は、後背地に分布する大陸地殻が形成された年代を反映するため、地殻の地質年代と関連して全球規模で不均質な分布を持つことが知られています^{5,6)}。地殻を構成する岩石の風化で生じた懸濁粒子が河川を通じて沿岸に輸送されると、懸濁粒子から海水へとネオジウムが溶出します。貝殻に周辺海水のネオジウムが取り込まれると仮定すると、貝殻の $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ は生息域周辺の地殻が形成された年代を反映し、産地ごとに特有の値を持つと予想されます。

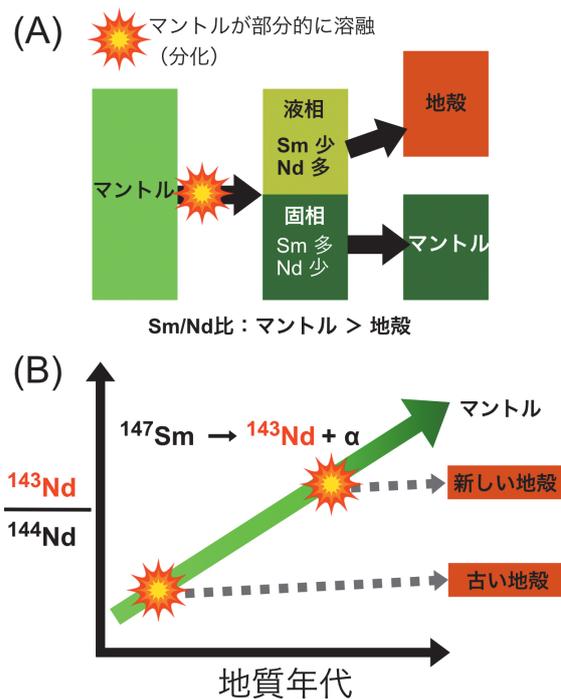


図 1 固体地球におけるネオジウム同位体比の変化を表す模式図 (A) マントルの分化に伴うサマリウムとネオジウムの挙動、(B) 地球史を通じたマントルと地殻のネオジウム同位体比の変化⁴⁾

3. アサリの産地判別

この予想を検証するため、国内での消費量が大きく、しばしば産地偽装が発覚していたアサリを対象として研究に取り組みました⁷⁾。国内 12 地点と中国 4 地点から天然のアサリを採取し、貝殻に含まれるネオジウム同位体比を分析しました。貝殻に含まれるネオジウムは非常に低濃度なので事前にネオジウムの濃縮を行いました。濃縮方法の詳細は文献⁸⁾に記載されています。作業人数が 1~2 人の場合、現段階では貝殻 10~20 検体の同位体比を分析するために 2~4 日を要しています。今後は濃縮作業の自動化等を検討し、作業コストの削減も視野に入れていきます。分析結果を図 2 と図 3 に示します。図では便宜上、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ を次式で定義される ϵ_{Nd} として表記しています：

$$\epsilon_{\text{Nd}} = \left(\frac{[^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}]_{\text{sample}}}{[^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}]_{\text{CHUR}}} - 1 \right) \times 10^4$$

ϵ_{Nd} は、未知試料のネオジウム同位体比 ($[^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}]_{\text{sample}}$) と標準物質である Chondritic Uniform Reservoir のネオジウム同位体比 ($[^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}]_{\text{CHUR}}$) の偏差を表した

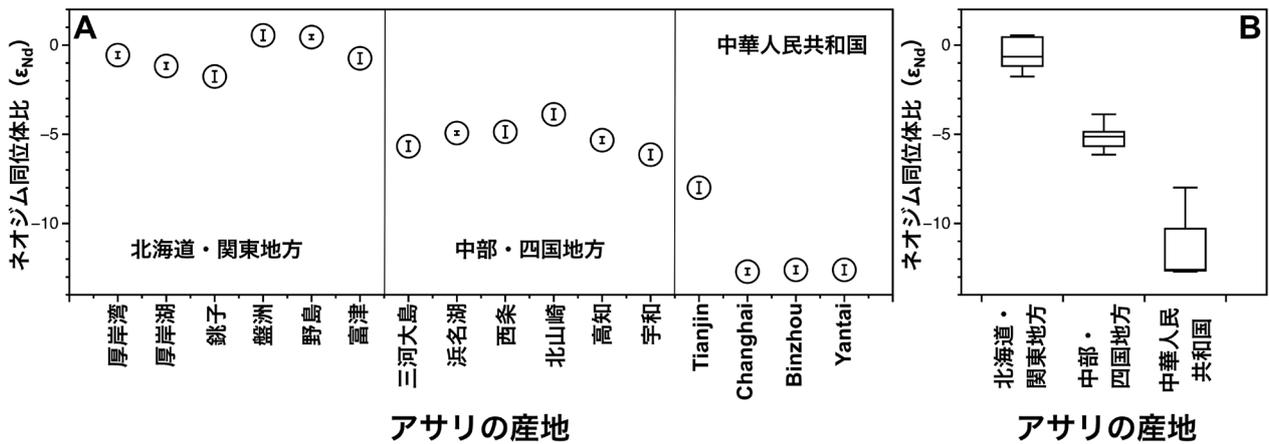


図2 アサリ貝殻のネオジウム同位体比

(A) 産地ごと、(B) 地域・国ごとの比較。アサリ貝殻のネオジウム同位体比は北海道・関東地方、中部・四国地方、中国大陸の順で低い

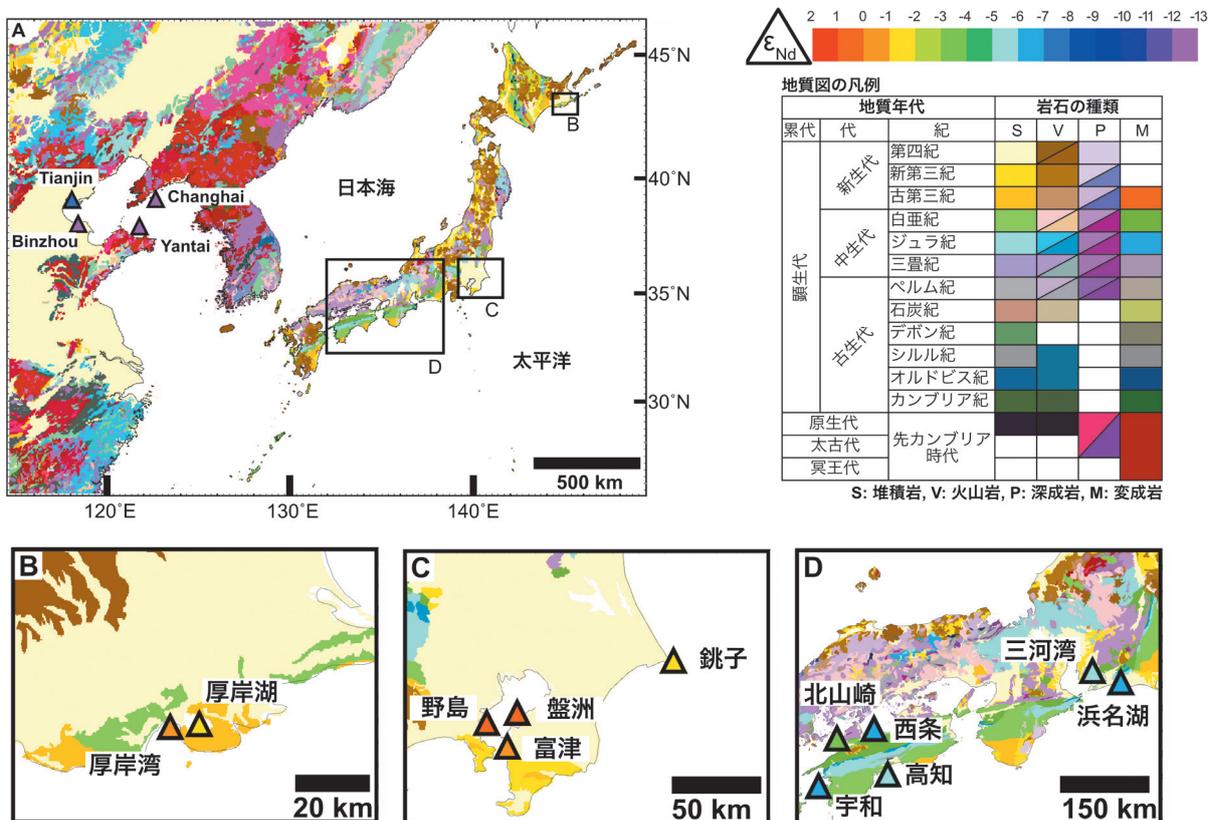


図3 アサリ貝殻のネオジウム同位体比 (△の色) と地質図の比較

アサリの産地周辺の地殻が形成された年代は北海道・関東地方、中部・四国地方、中国大陸の順に古くなり、貝殻のネオジウム同位体比は古い地殻の周辺で低い値を持つ⁴⁾

数値で、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ が大きければ ϵ_{Nd} も大きい値を取ります。

図2に示すように国内産のアサリは中国産のアサリよりもネオジウム同位体比が大きい結果が得られました。また、国内で比較した場合、北海道・東北エ

リアは中部・四国エリアの貝殻よりも大きい値を示しました。図3は地質図とアサリの採集地点(三角形のプロット)を示し、プロット内の色はネオジウム同位体比を表しています。日本の地質は中生代(約2億5000万年前~約6600万年前)及び新生代(約

6600 万年前～現在) に形成された新しい地殻が大部分を占めるのに対し、中国大陸北東部には太古代(約 40 億年前～約 25 億年前) や原生代(約 25 億年前～約 5 億 4100 万年前) に形成された古い地殻が見られます。更に今回の研究でアサリを採取した北海道・東北エリアの後背地の地質年代は主に新生代ですが、中部・四国エリアの後背地では中生代の地質が分布しています。

このように北海道・東北、中部・四国、中国大陸の順で地質年代が古く(図 3)、アサリ貝殻のネオジム同位体比は産地周辺の地質年代が古いほど小さい値を示しました(図 2)。この結果は、貝殻のネオジム同位体比は産地周辺の地質年代を主に反映するという予想と一致し、アサリ産地の地質年代が異なっていれば、その沿岸域に生息する貝類の貝殻は産地ごとに(地質年代ごとに)特有の同位体比を持つと言えます。ムール貝を対象とした研究からも同様の結果が得られており、ネオジム同位体比は貝類の産地判別に有用であることが実証されました⁹⁾。

4. まとめ

これまでの研究で、貝殻のネオジム同位体比を産

地判別の指標として利用できることが分かりました。魚類や海藻類等への応用も検討し、水産物全般を対象とした産地判別手法を確立することが今後の目標です。また、貝殻は先史時代から装飾品等の素材として利用され、貝殻製装飾品は交易品として産地から遠く離れた場所まで運搬されたことが知られています。ネオジム同位体比を利用して、貝殻製交易品の産地を明らかにできれば、先史時代における交易網の実態を解明できると期待しています。

参考文献

- 1) Luo, R., *et al.*, *Food Chem.*, **274**, 1-7 (2019)
- 2) Costalago, D., *et al.*, *MEPS*, **460**, 169-181 (2012)
- 3) Mendil, D., *et al.*, *Food Chem. Toxicol.*, **48**, 865-870 (2010)
- 4) 田中健太郎, 月刊海洋, **621**, 386-395, (2022)
- 5) Jeandel, C., *et al.*, *Chem. Geol.*, **239**, 156-164 (2007)
- 6) Robinson, S., *et al.*, *Chem. Geol.*, **567** (2021)
- 7) Tanaka, K., *et al.*, *Food Chem.*, **382**, 131914 (2022)
- 8) Tazoe, H., *et al.*, *Talanta*, **232**, 122435 (2021)
- 9) Zhao, L., *et al.*, *Mar. Environ. Res.*, **148**, 12-18 (2019)

(元 東京大学 大気海洋研究所(現 東京都市大学 理工学部自然科学科))