

# 海苔の産地認証指標を希土類元素ではじめて解明

～養殖地の地質特徴を反映する濃度分析値の解析～

## ポイント

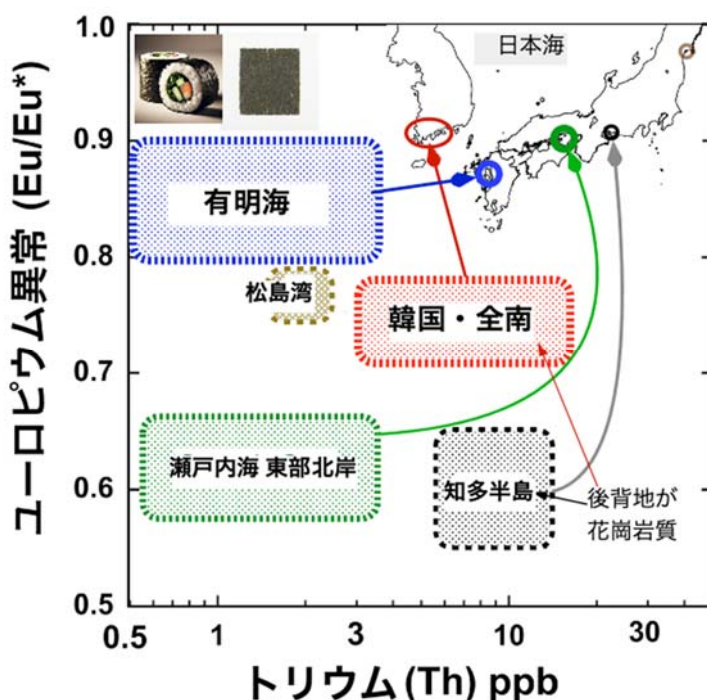
- ・海苔の微量元素含有量は養殖場所における地質や人間活動を鋭敏に反映。
- ・産地が不明な板海苔に対しても、有明海、瀬戸内海、韓国南部などの養殖地域の特定が可能。
- ・他の海産物についても、希土類元素分析が確かな産地認証指標となることが期待。

## 概要

北海道大学大学院地球環境科学研究院の豊田和弘准教授の研究グループは、日本市場で販売されている 75 パッケージの食用板海苔を対象に、希土類元素を含む 28 種類の元素含有量を測定し、その濃度が海苔の養殖地域の地質学的特徴（島弧海溝系や大陸地殻）を反映していることを解明しました。

例えば、養殖海域の背後にある地質が花崗岩質の場合、トリウムやウランの含有量が高くなる傾向が確認されました。また、カドミウム (0.5 ppm) とトリウム (3.3 ppb) の濃度は、日本産と韓国産を区別する有効な指標 (閾値) となります。特に、海苔中の希土類元素濃度パターンの特徴の一つであるユーロピウム (Eu) 異常値<sup>\*1</sup>が、海苔の養殖地の地質的な Eu 異常値を反映しており、日本国内の主要な養殖地域である有明海と瀬戸内海などや、さらに韓国からの輸入海苔においても明確な違いが認められ、産地認証の指標として利用できることが示されました。これらの指標値の有効性は、中国産海苔に関する文献データでも確認されています。本研究により、海苔以外の海産物においても希土類元素の分析が、信頼できる原産地証明手法となる可能性が期待されます。

なお、本研究成果は、2024 年 10 月 19 日 (土) 公開の Food Chemistry 誌に掲載されました。



2021 年、日本では国内消費用に 62 億枚 (237 キロトン) の海苔が生産された。その 58%は有明海、25%は瀬戸内海で養殖されている。また定められた輸入枠に基づき、同年に約 21 億枚の韓国海苔が日本に輸入されたと予測されている。

## 【背景】

食品の産地偽装を見破るための原産地認証技術として、遺伝子診断、同位体比測定、多元素の化学組成の多変量統計解析が主に使用されています。特に、元素濃度分析及び統計解析は、安価であるため一般的に利用されていますが、地域ごとの差異の原因や産地の地質との関連についての考察はほとんど行われていません。また、地球化学分野で試料の起源や履歴の指標として普及している希土類元素濃度パターンの解析はここでは皆無です。

陸上で生産される食材においては、ストロンチウム (Sr) 同位体比<sup>\*2</sup>が原産地認証の有力な指標となりますが、海水には一定の同位体比を持つ高濃度の Sr が含まれているため、海産物の認証には役立ちません。一方、河川中の希土類元素や重金属元素の濃度は外洋の海水よりも高く、さらに海藻の重金属及び希土類元素の吸着能力が高いため、半閉鎖性の沿岸海域で養殖された海藻の化学組成は、後背地の地質を反映している可能性があります。この仮説を基に、さらなる研究を進めました。

## 【研究手法】

本研究では、食用として販売されている板海苔（主に 2021 年産：国内産 57 点及び韓国産 18 点）を分析対象としました。海苔（紅藻）は、褐藻である昆布やわかめに比べて組織が均質であり、養殖種も現在ではほぼスサビノリ一種で統一されています。また、東アジア全体で同様の養殖方法が採用されており、加工過程で異物が洗浄・除去されているため、分析試料として適しています。試料は酸分解後、北海道大学のオープンファシリティに設置されたトリプル四重極 ICP（誘導結合プラズマ）質量分析計<sup>\*3</sup>を用いて、海苔試料中の希土類元素を含む 28 種類の微量元素を定量しました。また、産業技術総合研究所がウェブ上で公開している「日本の海と陸の地球化学地図」に記載された日本各地の河川堆積物の化学組成データを参照し、養殖場所の後背地に由来する希土類元素濃度パターンが産地の板海苔に引き継がれているかを検証しました。

特に、周期表の下部に一列で並ぶ 15 種類の希土類元素のうち、中央に位置するユーロピウム (Eu) の含有量の異常度、すなわち、両隣の希土類元素の含有量から推定される非異常値 (Eu\*) との差異 (Eu/Eu\*) は、地質ごとに特有の値を示し、生産環境下での影響を受けにくい指標として期待されます。

## 【研究成果】

日本の主要な海苔養殖海域である有明海と瀬戸内海、及び輸入韓国産海苔の間で、化学組成における Eu 異常値に顕著な相違が見られました（表紙図：Eu/Eu\* = 0.81–0.90, 0.58–0.66, 0.71–0.77）。さらに、その範囲が後背地の Eu 異常値と一致することが確認されました。また、日本産海苔（図 1 の青）に含まれる必須ミネラル成分 (Fe、Mn、Zn、Cu、V、Co) の濃度は、韓国産海苔（図 1 の赤）の約 2 倍であり、一方で韓国産海苔のカドミウム (Cd)、ウラン、トリウム濃度は日本産の約 4 倍に達していました。Cd 以外のこれらの元素濃度の違いは、日本の島弧地溝系と韓国南西部の花崗岩地帯の地質学的な組成の違いに由来すると考えられます。

なお、有害元素である Cd に関しては、日本が火山国であり酸性の水田土壌を持つためか、日本産の白米に含まれる Cd 濃度は国際的にやや高めであり（図 2：四半世紀前の文献値では平均 0.05 ppm (mg/kg)）、米と海苔の摂食量の大きな違いを考慮すると、日本産と韓国産海苔の Cd 濃度の差 (0.2–0.3 ppm と 1 ppm 強) が健康に与える影響は無視できる程度と考えられます。

さらに、ZHAO Yanfangら (2024) による報文を基に、中国産海苔の Eu 異常度 (Eu/Eu\*) を計算した結果、中国内の産地間でも Eu 異常度にばらつきが確認されました。同報文 (doi:

10.1016/j.jfca.2023.105839)によれば、中国産海苔のニッケル、バナジウム、カドミウム含有量（図1の緑色の@印）は日本産海苔よりも1桁以上高く、これは石炭燃焼による排出などの人為的要因が影響していると考えられます。ちなみに、中国から日本に輸入される食用海苔はすべてふりかけやスナック菓子の副原料として利用されるため、日本における中国産海苔の摂食量は極めて少ないと考えられます。

### 【今後への期待】

本研究の成果により、海産物中の希土類元素濃度の分析が、信頼性の高い原産地証明の指標となる可能性が示されました。また、少なくとも海苔の化学組成が、養殖場所の後背地の地質や人間活動を反映していることが明らかになりました。今後は、海苔以外の海藻や魚貝類についても、これらの仮説や推論を検証することで、また他の既存の指標と組み合わせることで、食品の原産地認証技術の信頼性がさらに高まることが期待されます。

### 【謝辞】

本研究は、北海道大学の「国際学術雑誌論文投稿支援事業」によるオープンアクセス費用の支援を受けました。

### 論文情報

論文名	Europium anomaly as a robust geogenic fingerprint for the geographical origin of aquatic products: A case study of nori ( <i>Neopyropia yezoensis</i> ) from the Japanese market (水産物の地理的産地を示す確実な地質指紋としてのユーロピウム異常：日本市場における海苔（スサビノリ）を対象としたケーススタディ)
著者名	豊田和弘 <sup>1</sup> 、WU Hao <sup>2</sup> 、AKTAR Zakia <sup>2</sup> ( <sup>1</sup> 北海道大学大学院地球環境科学研究院、 <sup>2</sup> 北海道大学大学院環境科学院)
雑誌名	Food Chemistry (食品化学の専門誌)
DOI	10.1016/j.foodchem.2024.141719
公表日	2024年10月19日(土)(オンライン公開)

### お問い合わせ先

北海道大学大学院地球環境科学研究院 准教授 豊田和弘(とよだかずひろ)

T E L 011-706-4512 F A X 011-706-4512 メール kazuhiro@ees.hokudai.ac.jp

U R L <https://www.ees.hokudai.ac.jp/ems/stuff/toyoda/index.html>

### 配信元

北海道大学社会共創部広報課(〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

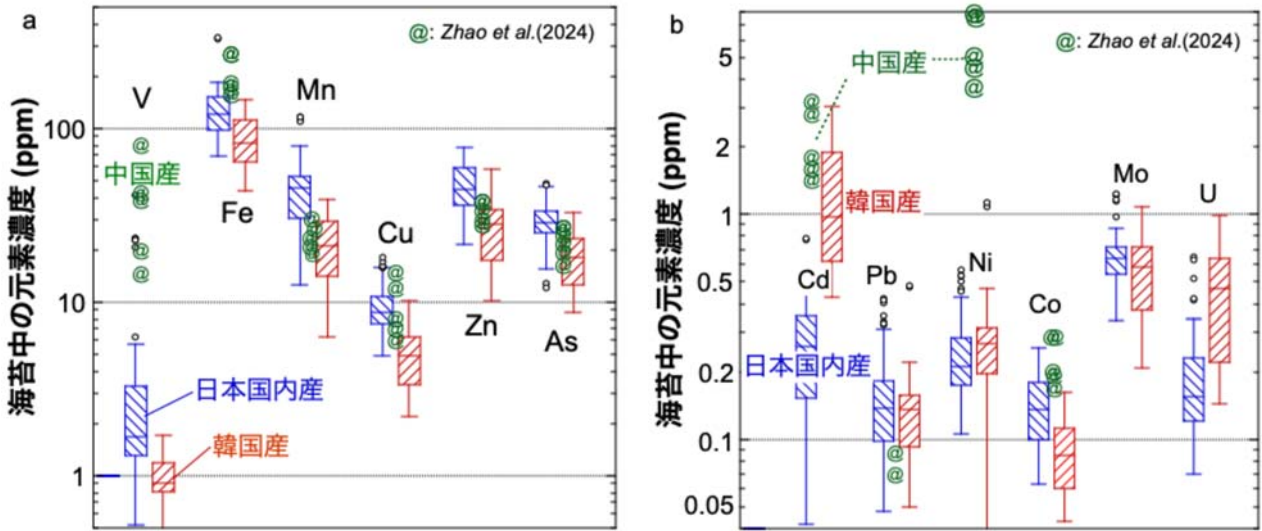


図 1. 海苔の元素濃度の測定値（日本国内産と韓国産）と中国内 5 大養殖地の平均値（Y. Zhao et al., 2024）

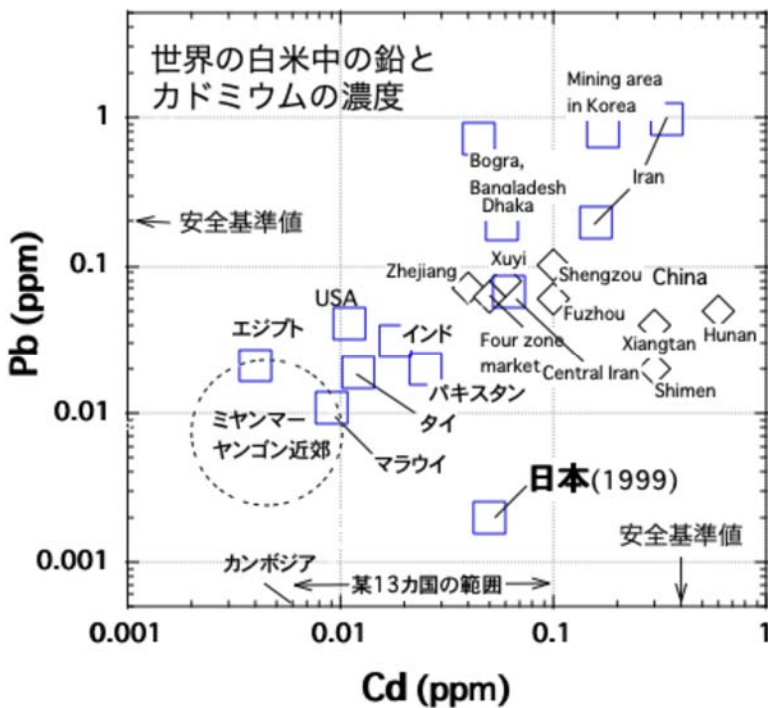


図 2. 世界の白米中の鉛とカドミウムの濃度。Aye Myint Myat Soe, Aye Aye Mu, 豊田和弘（2023）「ミャンマー・ヤンゴン地区の天水田で栽培された白米試料中のヒ素および重金属含有量—天然レベルか？」 PLoS ONE 18(3): e0283420 (doi: 10.1371/journal.pone.0283420) の図 4 を改変したもの。

【用語解説】

\*1 ユーロピウム (Eu) 異常値 … 試料中のユーロピウム (Eu) の濃度が他の希土類元素と比較して異常に高い（または低い）ことを指す指標で、地質や鉱物の分析では特定の地質環境を示す「指紋」として利用されている。定量されたユーロピウムの濃度が「隣接する希土類元素の濃度を基準に予想さ

れる値 (Eu\*)」からどれだけ偏っているかを計算する。Eu 異常度 (Eu/Eu\*) が 1 よりも小さい場合にはユーロピウムが異常に低い「負の異常」を示すと表現する。

\*2 ストロンチウム (Sr) 同位体比 … ストロンチウムの異なる同位体 (質量数が異なるストロンチウム原子) 間の存在数の割合を示すもの。自然界においてストロンチウムは 4 種類の安定同位体 ( $^{84}\text{Sr}$ 、 $^{86}\text{Sr}$ 、 $^{87}\text{Sr}$ 、 $^{88}\text{Sr}$ ) を持っており、通常は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  の比率が一般的な分析対象とされる。

\*3 トリプル四重極 ICP (誘導結合プラズマ) 質量分析計 (Triple Quadrupole ICP-MS) … 高精度で試料中の微量元素を定量・定性分析するための装置で、幅広い分野で利用されている。