

安定同位体比分析を用いた酒類の起源推定

2013年6月28日

キリン株式会社
R&D本部 基盤技術研究所
和佐野 成亮

1

技術開発の背景

エタノールは食品、飲料、燃料等の原料または含有成分として重要

- 食品偽装事件の続出からお客様の食に対する関心の高まり
- エタノール需要の増加
 - 良質なアルコール確保が困難になる可能性
 - 表示と異なる粗悪(安価)なエタノールの混入リスク



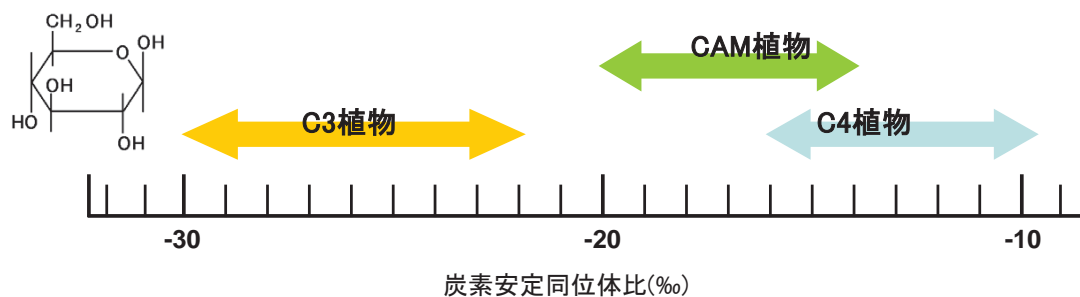
トレサビリティーを確保する科学的な技術を整備することが重要

2

炭素安定同位体比によって分かる事

植物は光合成の経路によって3種類に分けることができる

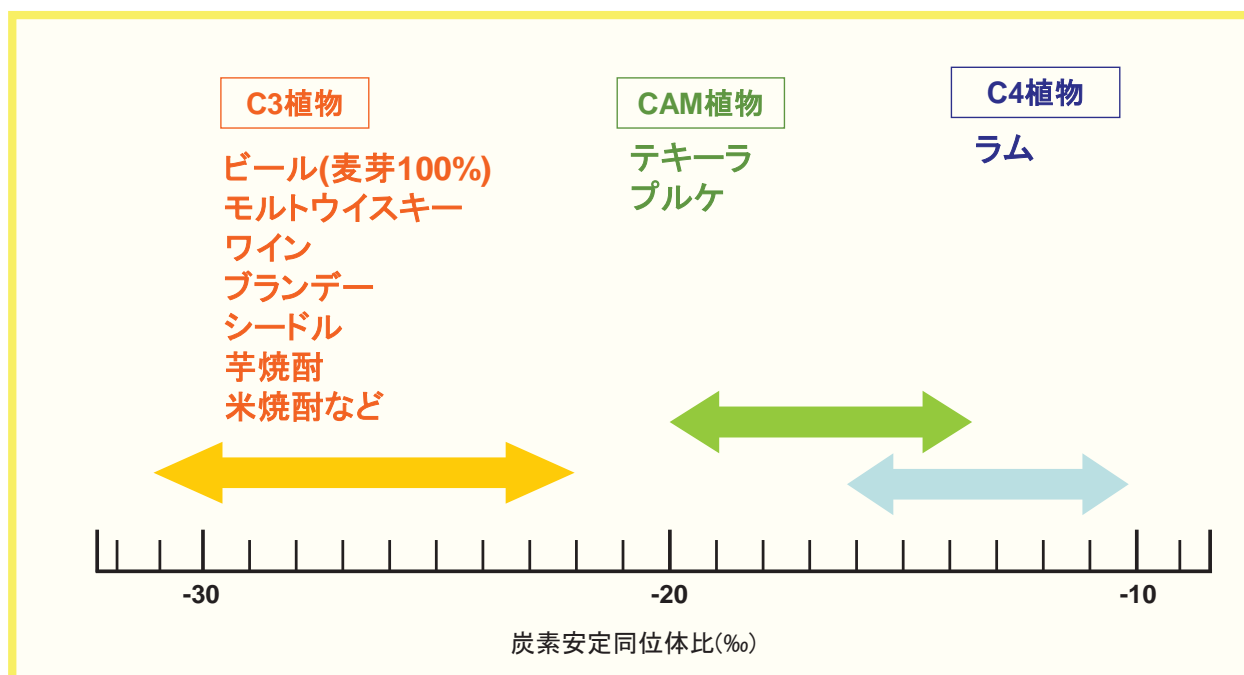
<p style="text-align: center;">C3植物</p> <p style="text-align: center;">米、麦、芋、リンゴ、ぶどう</p>	<p style="text-align: center;">CAM植物</p> <p style="text-align: center;">リュウゼツラン パインアップル</p>	<p style="text-align: center;">C4植物</p> <p style="text-align: center;">とうもろこし、サトウキビ</p>
---	--	--



炭素安定同位体比に僅かな違いが生じる

3

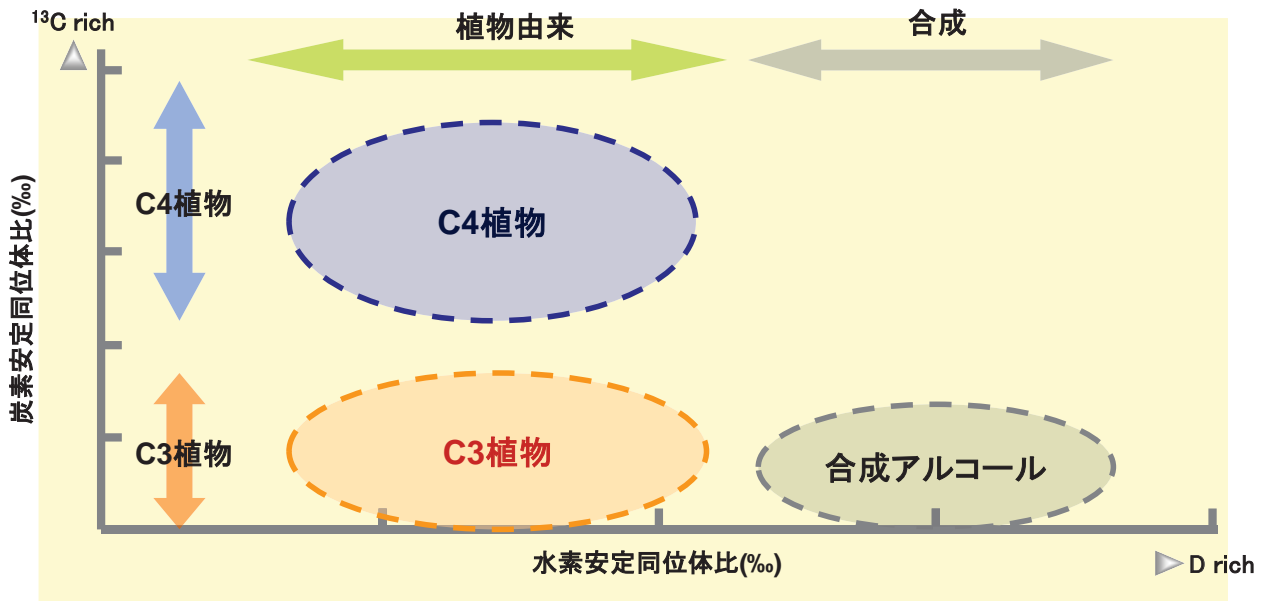
炭素安定同位体比によって分かる事



→酒類に含まれるエタノールの炭素安定同位体比から原料植物種の推定が可能

4

炭素・水素安定同位体比によって分かる事



炭素安定同位体比 → C3植物とC4(CAM)植物を分類可能

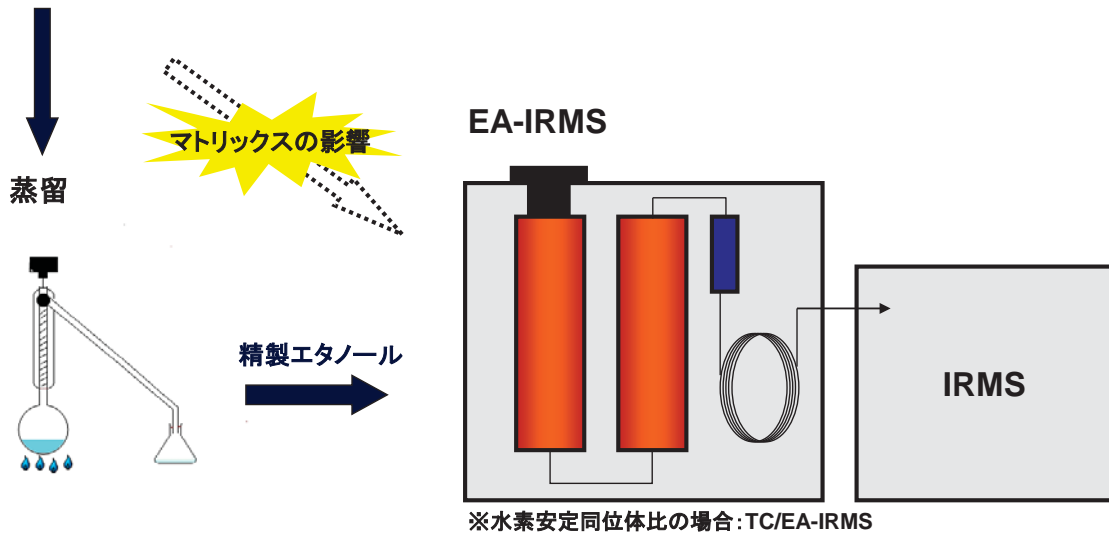
水素安定同位体比 → 植物由来エタノールと合成エタノールを分類

酒類のトレサビリティーを確保する技術として使用

5

炭素安定同位体比の分析法 (EA-IRMS)

酒類: 様々なマトリクスを含む(糖類、アミノ酸、香気成分...)

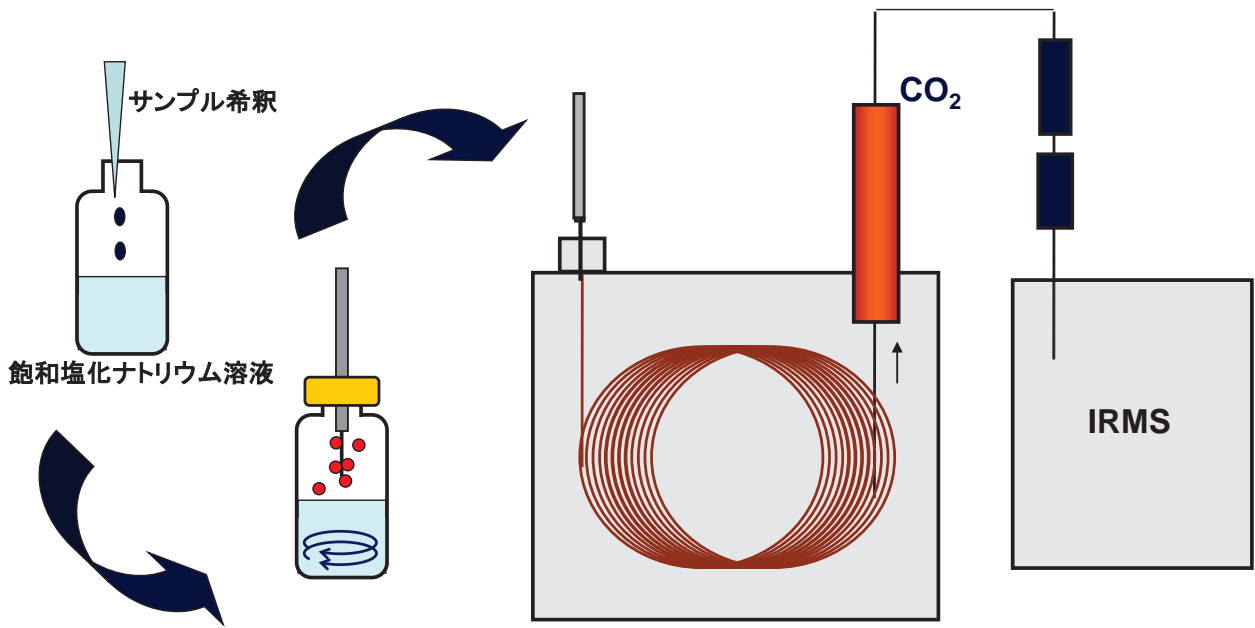


蒸留・精製が必要な為、前処理に時間がかかる

低Alc、高粘度サンプルの分析や多検体の分析には不向き

6

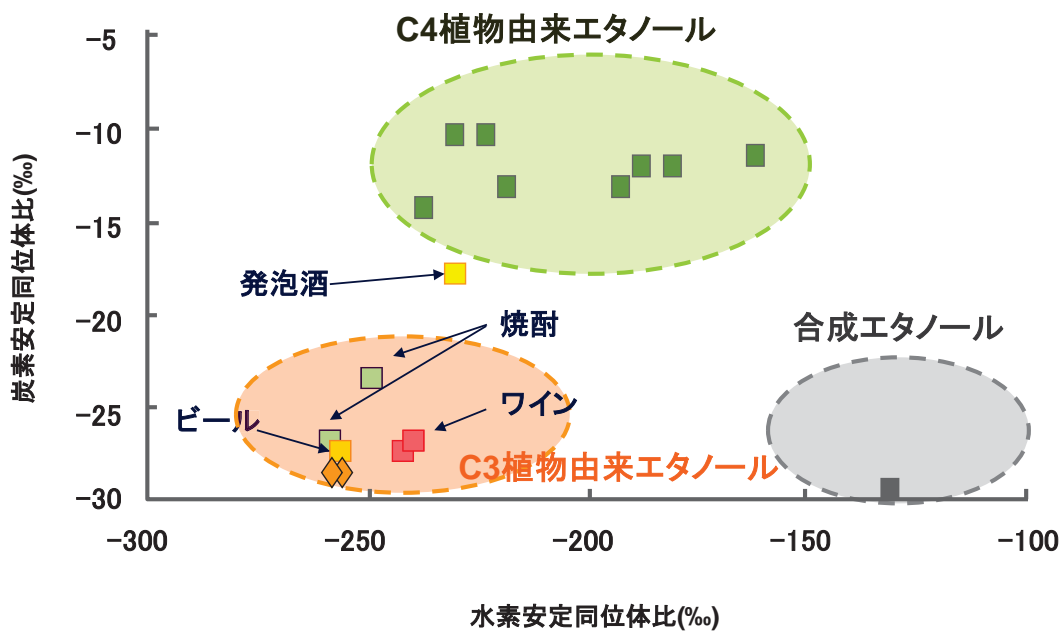
炭素安定同位体比の分析法 (HS-SPME-GC-C-IRMS)



SPMEを使用することで簡単な前処理だけで直接分析可能

7

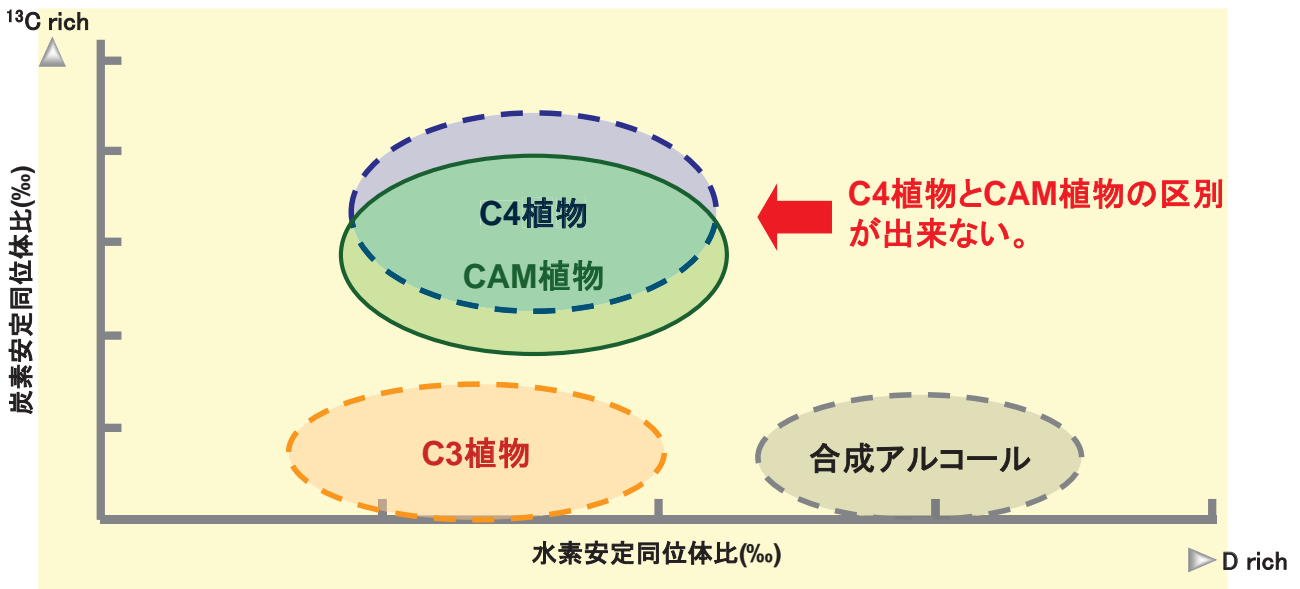
酒類に含まれるエタノール分析結果



→ エタノールの安定同位体比分析によって酒類原料の起源推定が可能

8

課題



(例)高価なテキーラが偽装された場合には判別が不可能

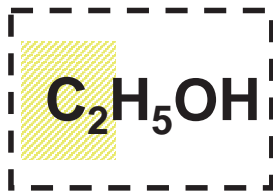


分子内炭素安定同位体比分析の開発

9

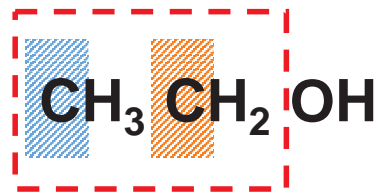
エタノールの分子内炭素安定同位体比分析

エタノール
炭素安定同位体比分析



2つの炭素をまとめて測定

エタノール分子内
炭素安定同位体比分析



メチル基とメチレン基の炭素安定同位体比を別々に測定

分子内炭素同位体比を測定することで、より詳細な植物種の分類ができないか？

10

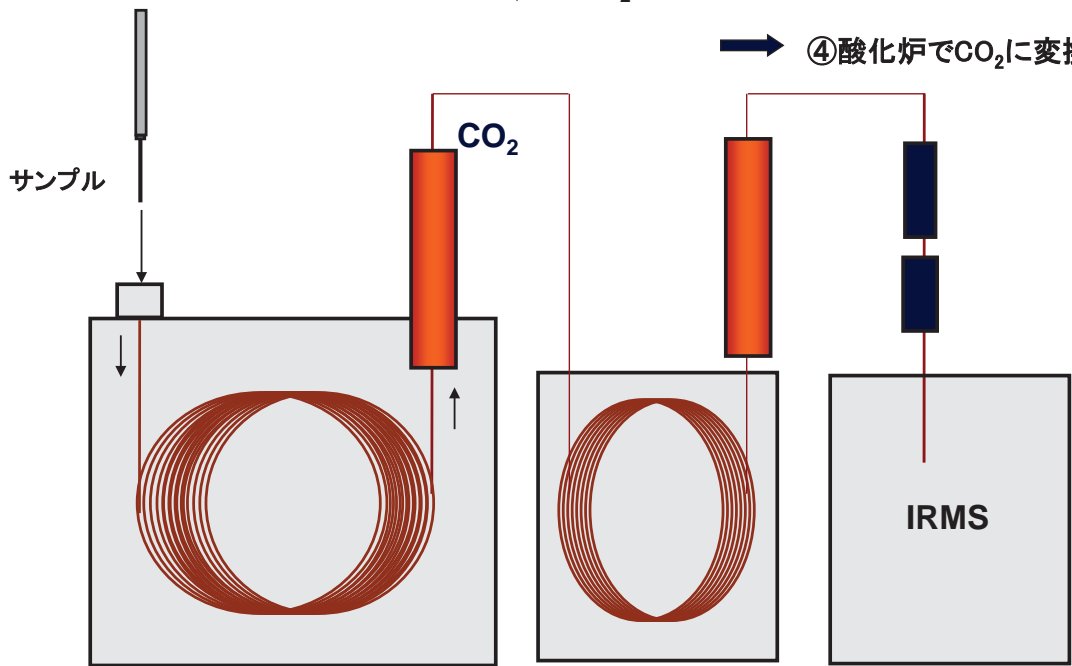
エタノールの分子内炭素安定同位体比分析

①エタノールを酢酸に酸化後をGCで分離

➡ ②酢酸を熱分解炉で分解

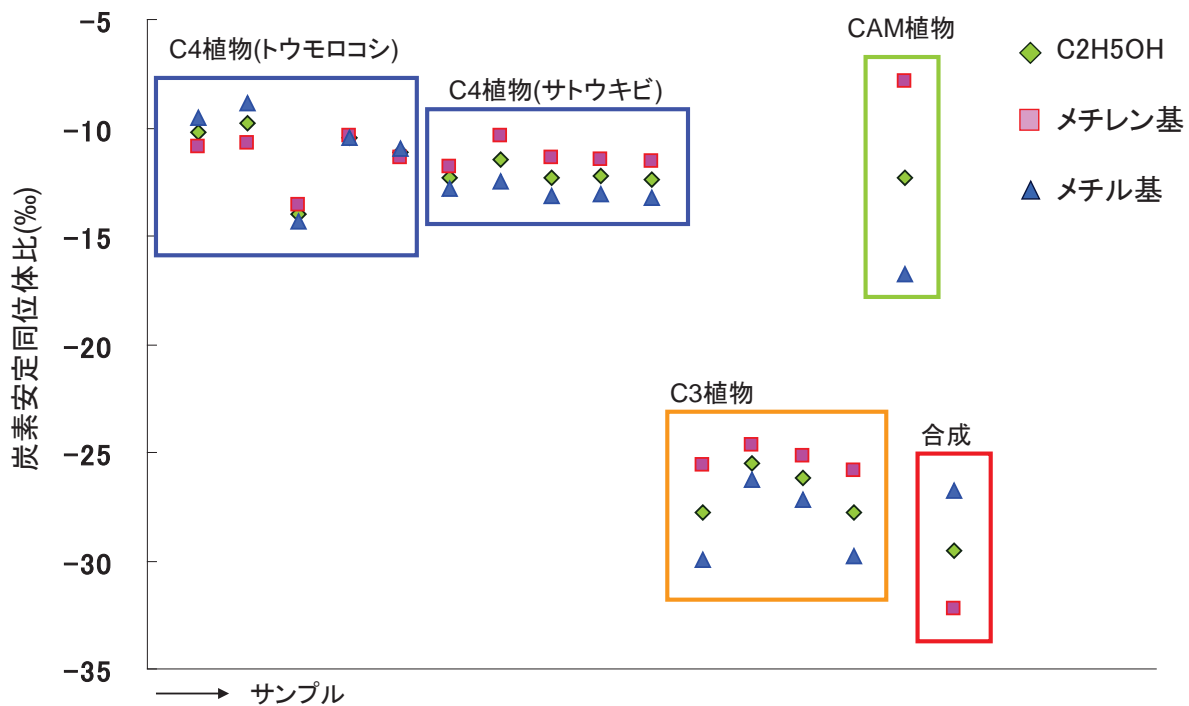
➡ ③CO₂を分離

➡ ④酸化炉でCO₂に変換



11

エタノールの分子内炭素安定同位体比分析結果



更に詳細な原料植物推定の可能性

12

● HS-SPME-GC-C - IRMSを用いたエタノール炭素・水素安定同位体比分析法

- 炭素安定同位体比によってC3植物とC4(CAM)植物を分けることができる。
- 水素安定同位体比によって、植物由来と合成エタノールを区別することができる。

● エタノール分子内炭素安定同位体比分析法

- CAM植物とC4植物を区別することができる。
- 更に詳細な植物種を区別できる可能性がある。

謝辞

本分析法の開発にあたって、ご協力いただいた東京工業大学 吉田尚弘教授、山田桂太准教授、Alex Gilbert博士に深く感謝いたします。

Reference

- (1) Ryota Hattori, Keita Yamada, Kaori Hasegawa, Yumi Ishikawa, Yuji Ito, Yuji Sakamoto and Naohiro Yoshida, An improved method for the measurement of the isotope ratio of ethanol in various samples, including alcoholic and non-alcoholic beverages, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2008**, 22, 3410
- (2) Ryota Hattori, Keita Yamada, Makiko Kikuchi, Satoshi Hirano and Naohiro Yoshida, Intramolecular Carbon Isotope Distribution of Acetic Acid in Vinegar, *J. Agric. Food Chem.*, **2011**, 59, (17), 9049
- (3) Alexis Gilbert, Ryota Hattori, Virginie Silvestre, Nariaki Wasano, Serge Akoka, Satoshi Hirano, Keita Yamada, Naohiro Yoshida, Gérald S. Remaud, Comparison of IRMS and NMR spectrometry for the determination of intramolecular ¹³C isotope composition : Application to ethanol, *Talanta*, **2012**, 99, 1035