食品中のセレンウムの定量法とその含有量

On the Selenium Content in Foods and Its Analysis

(昭和 42 年 6 月 14 日 受理)

後 藤 た へ 藤 野 正 子
(Tae Goto) (Masako Fujino)

The selenium content in foods was determined by fluorescent analysis, involving the wet decomposition of organic compounds at low temperature avoiding the vaporization loss of selenium.

The correction for the reagent blank was necessary.

The selenium contents obtained were 1.807 ppm in dried garlic, 1.481 ppm in green onion, and 0.945 ppm in tangle.

緒 言

セレンウム (以下 Se とす) は V.E 欠症状の一部に予防効果があり幼ラッテ¹⁾ ヒヨコ²⁾ の V.E および Se 欠乏食餌に Se または V.E を投与すると成長がよくなり¹⁾²⁾, 肺および肝臓障害がのぞかれ¹⁾, また serum albumin levels を増加するという²⁾。ヒヨコの成長に必要な Se の量についてもくわしく報じられている³⁾ しヒナに 1 ppm 以下の Se 投与は間接に筋萎縮症を防止し, V.E 効力を増強するという³⁾。

また Zaekin ら⁴⁾は Se-methionin, Se-cystein など Se の有機結合物が Antioxidant の働きを有すると報じている。これらに関する報告は外国に多数見受けられるが日本にはあまりみられない。しかも近時 V.E の生理的効果およびその体内での機作についての報告が多くなったのでそれらと関係する Se についてその定量法および日本の一部食品中の含有量をしらべたのでここに報告する。

実 験 方 法

1. 試料: ニンニク, 日本ネギ, ニラ, 玉ネギ, 昆布, フキノトウ, フキ, ウド, ホウレン草, ナス, ウルイ, シドケ, シブ柿
2. 試薬⁵⁾ならびに装置:
 - ・試薬 3,3'-ジアミノベンゼン, ジンクジチオール, エチルアルコール, 硝酸, 過酸化水素, 塩酸, エチレンクロライド, 四塩化炭素, 過塩素酸, 蟻酸, メタクレゾールブザーブル, アンモニヤ,

トルエン, 無水酸化カルシウム, 亜セレン酸,
・製置 送風乾燥機, 湿式分解用サンドバス (図 1 参照) 蛍光測定機 (Fluorophotometer F-PL-2 型)

図 1. 湿式分解用サンドバス

3. 食品中の Se の定量法

J.H. Watkinson 法⁶⁾によったが, 食品の乾燥および

分解は特に Se の散逸をふせぐことに苦心した。また処理後の最終におけるセレナチアゾールの蛍光測定は 436 m μ の光をあて、470 m μ の band で行なった。さらに各試薬の盲蛍光も厳密にしらべた。用いた試薬の量もい

くらか異なる。

次に Se の定量法をくわしくのべる。

食品を 50°C 以下で送風乾燥し のち粉末試料とする (原著には 40°C 以下とあるが乾燥しにくい。50°C 以下で Se は散逸しない)。Se 0.02 ppm 以上含む試料を 3×25 cm の硬質試験管に移す。それに 10 ml の濃硝酸を加え室温に一夜放置する。のちその試料入り試験管を図 1 に示すごとくさし込み、弱火で加熱する。試験管の上にロートをのせて蒸気の散逸を防ぐと共に逆流冷却装置と同じ働きをして、硝酸が減少しないまで分解が続行される。(この方法は食品の有機物分解に際し常に便利なので Se 以外の定量時にも用いている。)半分解後、放冷して 70% 過酸化水素を 5 ml 加える。試料が完全に酸化すると中の溶液が無色透明になる。後ロートを除去して加熱をつづける。白煙の出るまで加熱してこの白煙をすっかり除去する。次に放冷し試験管の器壁を洗う (硝酸をよくおとすため)。再び白煙の出るまで加熱しさらに硝酸を追出す。(硝酸はジチオールと反応するから完全に除去しなければならない。)のち水 15 ml を加えさらに 96% エチルアルコールの 4 ml を加えて温める。のち塩素酸カリウムの結晶放出をみとめるまで室温で冷す。それを 100 ml の分液ロートに汙過する。その時汙紙を水でよく洗い最後の容積を 35 ml にする。この 35 ml に濃塩酸の 50 ml とジメチルジチオールのサスペンション (1% サスペンション 96% エチルアルコール) 4 ml を加える。15 分後セレンウムコンプレックスを 10 ml の次の液→50% ずつ混合したエチレンクロライドと四塩化炭素←中に抽出する。その有機層を前と同じ試験管に集める。さらに 5 ml の同溶剤で抽出してさきの 10 ml 抽出液と混合する。これに 70% の過塩素酸 1 ml を加え 10 滴の硝酸を入れロートでふたをして静かに加熱し (ウォーターバス中で) 有機層を蒸発させると同時に前と同じに白煙の出るまで分解する。のち 20 ml の水を加える。次に 2.5 M の蟻酸溶液の 2 ml とメタクレゾールブルー溶液の 1 滴を加える。それに 7 M のアンモニア溶液を指示薬が黄色になるまで (約 15~16 滴) 滴下する。次にジアミノベンジン 0.5% 水溶液 (使用の都度つくる) を 2.3 ml 加える。45 ml にうすめて 30~40 分室温に放置する。次に 7 M アンモニア水を紫色になるまで滴下する (約 10 滴)。これを 50 ml にうすめる。次にこの液を分液ロートに取り 10 ml のトルエンを加え、セレンジアゾールを抽出する。ふたつき試

図 2. Se の標準曲線 (0.1ppm—0.8ppm)

図 3. Se の標準曲線 (0.05ppm—0.1ppm)

験管にトルエンをちくびピペットで移し無水塩化カルシウムの少量 (2~3 g) を入れてよく振る。

トルエン中のセレナチアゾールに 436 m μ の光を照射し 470 m μ の band で蛍光を測定する。ブランクテストを行ないこの盲蛍光をさし引く。

4. 標準曲線の作成

上述の分解用試験管に 100 mg の Se をとり濃硝酸 10 滴を加え 1 夜放置後 70% の過塩素酸 1 ml を加え小ロートをのせ上述同様白煙の出るまで加熱する。硝酸を完全に追い出し放冷後水を加えて 1 ml 中 Se が含 1 ppm 有するようにすすめる。これを用いて試料と同様な処理を行ない 0.1 ppm から 0.8 ppm ならびに 0.05 ppm から 0.1 ppm までの蛍光を測定して標準曲線を図 2, および図 3 のごとく作成する。

実 験 結 果

植物性食品中の Se 含有量

上記の実験法によりニンニク, 日本ネギ, ニラ, 玉ネギ, 昆布, フキノトウ, フキ, ウド, ホウレン草, ウルイ, ナス, シドケ, シブ柿中の Se 含有量を測定したところすべて乾燥試料中 ニンニク 1.807 ppm, 日本ネギ 1.481 ppm, ニラ 0.750 ppm, 玉ネギ 0.371 ppm, 昆布 0.945 ppm, フキノトウ 1.737 ppm, フキ 1.533 ppm, ウド 0.240 ppm, ホウレン草 0.392 ppm, ウルイ 0.259

表 1. 植物性食品中の Se 含有量

食 品 名	乾燥物中の含有量 (ppm)	生 100 g 中の含有量 (γ)	備 考
ニンニク	1.807	90.3	市 販
日本ネギ	1.481	30.8	同 上
ニラ	0.750	6.4	同 上
玉ネギ	0.371	3.4	同 上
昆布	0.945	86.9	同 上
フキノトウ	1.737	54.2	野 生
フキ	1.533	19.9	野 生
ウド	0.240	2.5	市 販
ホウレン草	0.392	5.3	同 上
ウルイ	0.259	3.6	同 上
ナス	0.786	6.7	同 上 (皮つき)
シドケ	2.387	44.2	市 販
シブ柿	1.117	29.4	直接採取

注: 含有量は 3 回測定の実値である

ppm, ナス 0.786 ppm, シドケ 2.387 ppm, シブ柿 1.117 ppm であった。詳しく表 1 に示す。

表 1 によるとく Se は生試料の場合ニンニク, 昆布などに多く, フキノトウ, シドケ, 日本ネギおよびシブ柿, フキ中にも比較的多く含まれている。ナス, ニラ, ホウレン草, ウルイ, 玉ネギ, ウドなどの中には少量で約 3~7 γ 含有にすぎない。

要 旨

食品の Se の定量は乾燥および有機物分解特に Se の飛散を防止しなければならない。また蛍光分析にあたっては試薬の盲蛍光を注意しなければならない。食品中ニンニク, 日本ネギ, フキノトウ, シドケ, フキなどに Se が多く含まれ昆布にも特に多く含まれている。それらはいずれも乾燥試料で 2.4 ppm から 0.95 ppm の間の Se 含有量である。

考 察

今回のニラ, 玉ネギなど分析値は文献値⁵⁾の Leek (ニラネギ), Onion bulb に比べてやや多い。しかし品種も異なるだろうし, また生育した土壌にもよることと思う。ただ Se の動きは硫黄の動きと相似であるから硫黄を含むニンニクなどに Se が多いのは何かこの間の関連も考えられる。

本実験の分析法の指導を賜った東北大学金属材料研究所助教授柿田八千代博士に感謝の意を表す。

文 献

- 1) Seward, C. R., Vaughan, G., Hove, E. L.: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **121**, 850 (1966)
- 2) Nesheim, M. C., Scott, M. L.: *J. Nutrition*, **65**, 601 (1958)
- 3) Desai, I. D., Scott, M. L.: *Arch. Biochem. Biophys.*, **110**, 309 (1965)
- 4) Zaekin, H., Tappell, A. L.: *Arch. Biochem. Biophys.*, **91**, 117 (1960)
- 5) Watkinson, J. H.: *Anal. Chem.*, **32**, 981 (1960)

(宮城学院女子大学)