食品中マグネシウムの定量法としてのオキシンの再吟味

The Scruting of the Oxine-Method as Determination of Mg in Food

(昭和 29 年 12 月 22 日受理)

高 野 晃 一
(Koichi Takano)

秋 田 勉
(Tsutomu Akita)

秋 山 典 之
(Noriyuki Akiyama)

1. は し が き

昭和27年3月1日に発表された“規準食品分析法設定報告¹⁾”中マグネシウムの項を分担された永原氏は、マグネシウム定量法の代表的なものとして、ピロ磷酸マグネシウムとして秤る重量法、オキシン・臭素酸カリによる容量法、チアゾールイエローによる比色法、マグネソンによる比色法等を列挙し、精度の点から考えて、ピロ磷酸マグネシウム重量法以外の諸方法はいずれも難点をもっており、更にそれらの一般食品への適用性に問題があるため、十分な検討を必要とするから、基準分析法として古法ではあるが確実性のあるピロ磷酸マグネシウム重量法を採用された。

しかし、この重量法は複雑で多大な時間を要し、又試料中マンガンを定量して補正しなければならない。更に食品中のマグネシウム含有量から推して、高濃度の供試液従つて大量の試料を必要とすることなど、食品分析法としては可成り不利な諸性質を包含している。永原氏も上述の報告中で述べておられるように、本法は“十分な検討の後、簡単且つ迅速な方法”の出現によつて置き換えられるべきものである。で我々は1936年、Javillier²⁾らの発表したオキシン法を吟味してみた。

2. 実 験 の 方 法

(1) Javillier らの操作法

簡単に紹介すると

灰化供試液を遠心管にとり、醋酸、醋酸ソーダ及びメチルレッド指示薬を夫々添加し、薄い苛性ソーダで pH5 に調整後、沸騰水浴中に1時間以上入れ、温い間に遠心、上清液を別の遠心管に移す。沈澱物は熱湯で洗滌、遠心後洗滌液を上述の主液に加える。これに充分量の5%オキシナルコール液を加え強く混和後フェノールレッド指示薬と苛性ソーダで pH8.4 に調整する。次いで沈澱物が次第に集まつて溶液が透明になる迄苛性ソーダを滴下する。これを水浴中で10分間加熱後冷却し少量のアンモニヤ加アルコールを注加し、遠心、濾過する。一方沈澱物にアンモニヤ加アルコ

ルを加えて攪拌し水浴中で沸騰迄至らしめ、冷却後濾過。必要な場合にはこの操作段階を1~2度繰返す。濾過残留物は塩酸に溶解させる。これに臭素酸カリ・臭化カリ混液の一定過剰量を加え暫次放置後沃化カリを加え、遊離した沃素をチオ硫酸ソーダで澱粉指示薬を用いて滴定する。計算は 0.1N-KBrO₃ 標準溶液の 1 ml=0.000304g Mg から求められる。

食品を分析定量する際、共存するいろいろの元素の影響が十分に吟味される必要があるが、代表的な元素として Ca⁺⁺, Cu⁺⁺, Mn⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Al³⁺ の5種を選び、これらを種々の濃度で或は組合せのもとに Javillier の方法を検討したところ、程度の差こそあれ Mg と同濃度のところで既にこれら物質の影響を明らかに認めることが出来た。第1表はこれらの成績の一部を示すものである。

第1表 Mg 0.20mg 時に於ける各妨害物質同時添加の影響(原法による)

Ca, Fe, Cu, Al, Mn 各添加量 (mg)	実 測 値 (mg)	理 論 値 と の 差 (mg)
0	0.20	0
0	0.20	0
0	0.19	-0.01
0.200	0.23	+0.03
0.200	0.23	+0.03
0.200	0.24	+0.04

多量の妨害物質が共存するような時、アンモニヤ加アルコール洗滌液のみでこれらの影響を除去しようとする当該方法は甚だ不充分であることが分つたので、除去方法の改善を試みた。

従来金属オキシン塩の完全沈澱時の最小 pH は Pb, Ca, Mg 以外は殆ど凡てが pH5.9 より酸性側にあるとされているので³⁾、醋酸とオキシンとを加えて pH を 5 附近に調整して沈澱分離すれば Pb, Mn 以外の金属は完全に分離することが出来る。Mn は pH 6 附近で分離出来、Pb は完全沈澱の pH 範囲が 8.4~12.3 間にあるので分離は困難であるが Pb は食品分析上左程重要とは考えられないので吟味は省略した。

Mg とオキシンの分子内錯塩の沈澱は Mg が単独に溶液中に存在する場合は pH6.7 が酸性側では沈澱しない限界 pH であるが、 Cu^{++} 、 Mn^{++} 、 Fe^{++} が共存する溶液の場合は pH6.7 より酸性側でも沈澱するようになる。これは Moyer et al¹⁴⁾ により見出された共沈現象に基くもので、田中氏ら¹⁵⁾の研究によると、 Cu^{++} 、 Mn^{++} 、 Fe^{++} によつて Mg は共沈を起し、Cu-Mg、Mn-Mg、Fe-Mg 各系に於ける Mg の沈澱開始 pH は夫々 6.5、6.7、6.4 である。従つてオキシンの各系金属イオンの分離される pH は第2表の通りである。表中 2.7、5.9、2.8 といった値は、 Cu^{++} 、 Mn^{++} 、 Fe^{+++} が沈澱を完結する最小 pH である。

第2表 オキシンの各系金属イオンの分離される pH
(田中氏等の文献中より引用)。

	分離される pH
Cu^{++} -Mg 系	2.7~6.5
Mn^{++} -Mg 系	5.9~6.7
Fe^{+++} -Mg 系	2.8~6.4

かように Cu^{++} 、 Mn^{++} 、 Fe^{++} の各々の場合によつて Mg の共沈現象をおこす pH は異つているから、例えば Fe が共存する場合 pH6.4 から既に Mg 共沈が生ずるため、妨害物質の除去は pH6.4 より酸性側で行われねばならない。又 Mn の完全沈澱最小 pH は 5.9 であるから、Mn と Mg の分離出来る pH 範囲は 6.0~6.4 の間である。

以上の事柄を基礎にして新たな除去法を試みてみた。

(iv) 改変した操作法

(1) 約 40ml の遠心管に食品灰化溶液 (Mg 濃度 200 γ ~ 400 γ になるように) を入れ、飽和醋酸アンモン溶液 2ml、N-醋酸 5 滴を加え、約 0.25 N-苛性ソーダを用いメチールレッドにて pH6.0 附近にする。

(2) 次に 5% オキシナルアルコール溶液 (95% アルコール) 1 ml を加え、よく振とう混和する。振とう後沸騰する水浴中に 30 分以上入れ 1 時間以上放置後次の操作に移る。(Cu^{++} 、 Mn^{++} 、 Fe^{+++} 、 Al^{+++} 等の妨害共存イオンはオキシン化合物及び醋酸 Ca の沈澱となる)

(3) 沈澱物を遠心除去し上清液に更に 5% オキシナルアルコール溶液 0.5ml を加え、0.25 N-苛性ソーダを用いてチモールクタレインにて pH10.5 附近 (溶液が透明になる) に調整後、沸騰する水浴中に 10 分以上入れる。

(4) 冷却後少量のアンモニア加アルコール溶液 (1 l の 96% アルコールに比重 0.921 のアンモニア水 8ml を加える) を加え、遠心し硝子フィルター (No. 3) にて濾過する。

(5) 沈澱物には更にアンモニア加アルコール溶液を加え、よく攪拌し水浴中にて沸騰せしめ、冷却後濾過し、沈澱物に就いて 2~3 回同様操作を繰返す。(妨害物質の残存オキシン化合物を洗滌除去するため)

(6) 残つた Mg オキシン化合物は約 10ml の塩酸 (1 : 4) に溶かし常法に従い 0.1N 臭素酸カリ・臭化カリ溶液の一定過剰量を加え更に 20% 沃化をカリを加え遊離した沃素を 0.1N-チオ硫酸ソーダにより澱粉指示薬の下に滴定する。

この際 0.1N-臭素酸カリ標準溶液 1 ml は上述のように 0.000304g の Mg に相当するものとして計算した。

本実験に使用した Mg 標準液は $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ より調製した。

3. 我々が改変した方法での実験成績

(i) 妨害物質の影響

妨害物質として Fe^{+++} 、 Al^{+++} 、 Cu^{++} 、 Mn^{++} 、 Ca^{++} をそれぞれ単独及び同時に添加しその影響を観察した。(第3表、第4表)

第3表 Mg 0.20mg 時に於ける各妨害物質単独添加時の影響

	添加量 (mg)	実測値 (mg)	理論値との差 (mg)
Mg	0	0.20	0
	0	0.20	0
	0	0.19	-0.01
	0.30	0.20	0
	0.40	0.19	-0.01
	0.50	0.20	0
Cu^{++}	0.15	0.20	0
	0.20	0.20	0
	0.30	0.20	0
Al^{+++}	0.15	0.21	+0.01
	0.20	0.20	0
	0.30	0.20	0
Mn^{++}	0.15	0.20	0
	0.20	0.20	0
	0.30	0.22	+0.02
Ca^{++}	2.00	0.20	0
	3.00	0.19	-0.01

第4表 Mg0.20mg時に於ける全妨害物質
(Fe³⁺, Cu, Al, Mn)同時添加時
の影響

各妨害物質添加量 (mg)	実 測 値 (mg)	理 論 値 と の 差 (mg)
0	0.20	0
0	0.19	-0.01
0	0.20	0
0.200	0.21	+0.01
0.200	0.20	0
0.200	0.20	0
0.300	0.22	+0.02
0.300	0.23	+0.03
0.300	0.23	+0.03

第4表の成績から、Fe⁺⁺⁺, Cu⁺⁺, Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺の各元素が Mg の 1.5~2.5 倍の濃度に共存しても影響はみられない。Mn の場合は Mg と同濃度の時は影響はないが、1.5 倍量の Mn が共存する時は影響を受ける。この事は Mg と Mn の分離出来る pH 範囲が非常に狭いことと、多量の金属オキシ塩が存在する時はメチルレッド指示薬の変色をやや弁じ難いことから、pH 調整がやや不十分になることに基因するものと考えられる。第4表は全妨害物質同時添加時の成績であるが、300rの添加では明らかに影響が認めれた。この主因は Mn 分離の不充分さによるものと推察出来る。しかしながら本定量法を食品に応用する場合、従来の成績をみると、食品中の Mn 量が Mg 含有量の 1.5 倍に達する例は極めて稀であり又一般に食品中 Mn 含有量は少ないので、これら Mn に関する過去の報告を信用するなら食品分析上支障はないものと考えられる。

(v) 回 収 実 験

3種の食品につき同一試料を3回繰返し定量を行い、更にこれらの試料に既知濃度の MgSO₄・7H₂O 溶液を添加し同様繰返し定量を行い回収率を求めた。(第5表)

第5表 試料についての回収試験

試 料 (試 料 中 の Mg 量(mg))	Mg 添加量 (mg)	実 測 値 (mg)	回 収 率 (%)
大 豆 (0.188) (0.176) (0.181)	0.050	0.230	95
	0.050	0.225	
	0.050	0.231	
	0.100	0.292	103
	0.100	0.279	
	0.100	0.282	
	0.200	0.383	101
	0.200	0.392	
	0.200	0.379	

そ ら 豆 (0.251) (0.249) (0.250)	0.050	0.295	98
	0.050	0.302	
	0.050	0.301	
	0.100	0.351	102
	0.100	0.351	
	0.100	0.354	
馬 鈴 薯 (0.197) (0.210) (0.210)	0.200	0.466	106
	0.200	0.459	
	0.200	0.461	
	0.050	0.261	100
	0.050	0.257	
	0.050	0.247	
	0.100	0.298	96
	0.100	0.302	
	0.100	0.303	
	0.200	0.409	104
	0.200	0.411	
	0.200	0.419	

第5表をみると回収率は95~106%の間を動揺しており、このことから本定量法は±5%程度の誤差をもつものと考えられる。

なお、本法にかけられる Mg 濃度には上下の限界がみられ、至適濃度は200~400rの狭い範囲内であつてこの範囲外では定量誤差は大きくなることを知つた。

(v) 食品の Mg 含有量

日常よく使用される食品28種に就いて Mg の定量を行い第6表の成績を得た。

第 6 表

食品名	100g 中 のMg量 (mg)	過去の成 績(文献) (mg)	食品名	100g 中 のMg量 (mg)	過去の成 績(文献) (mg)
玄 米	115	(A)118	鯨	25	
白 米	47	(A) 33	かまぼ	11	
小麦粉	26		こ 牛 肉	18	(A) 24
そば粉	29		玉 葱	9	
きつま	25		ほうれ	78	
いも			ん 草		
馬鈴薯	13	(A) 28	人 参	19	(A) 21
豆 腐	53		き っ べ	11	(A) 15
味 噌	160		大 根	9	
大 豆	191	(B)224	かぶら	6	(A) 17
そら豆	125	(B)180	かんぴ	83	
小 豆	132		よ う		
落花生	220	(B)180	鶏 卵	14	(A) 11
鯖	34		林 檎	4	(A) 8
鰯	17	(A)	白砂糖	2	
		鯨肉22	食 塩	450	

註 (A)―(7)文献引用

(B)―(8)文献引用

第6表の成績を見ると従来の成績と比較してみて近似値を示すものであるが、あるものでは相当な開きがある。この差異の原因に就いては試料の産地及び成長時期等の条件の相異もあるであろうが、定量法の精度による事も度外視出来ない。

4. む す び

食品中の Mg 定量法としてオキシソ法を吟味した結果、妨害物質として Fe^{+++} , Al^{+++} , Cu^{++} , Ca^{++} , Mn^{++} のうち Mn^{++} を除けばこれらの影響は認められなかったが Mn^{++} は Mg の 1.5 倍量以上共存する場合は影響を除くことは困難である。しかし 5 % 程度の定量誤差をもち、供試液中の Mg 濃度の至適範囲が狭いこと、又操作法も重量法にくらべそれ程迅速簡単とはいえないことなどを考えれば本法の食品中マグネシウムの定量法としての応用は余り良好とはいえない。

参 考 文 献

- 1) 児玉等, 規準食品分析設定報告, 昭27
- 2) Javillier, M. u. J. Lavollay, Z. Analyt. Chem., 104: 441, 1936
- 3) 石橋雅義, 基礎容量分析法, 中巻, p. 416, 昭24
- 4) Moyer, H. V. u. M. J. Remington, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10: 212, 1938
- 5) 田中敏夫, 林勝己, 日化, 73: 44, 昭27
- 6) Skinner, J. T. & W. H. Peterson, J. Biol. Chem., 79: 679, 1928
- 7) 桜井芳人, 栄養化学 p. 229 昭26
- 8) McCollum, E. V., 栄養新説 (訳) p. 202, 1941

稿を終るに臨み終始御懇篤なる御指導を賜つた山崎教授に満腔の謝意を表します。

(金沢大学医学部公衆衛生)

蛋白質欠乏と絶食時の腸内葡萄糖吸収

下痢, 嘔吐, 腸粘液の衰弱, 消化不良等の胃腸疾患に於いて, 胃腸の運動力が如何に変化するか, 又このような缺乏状態で, 食物成分の吸収率が如何に影響を受けるかを知ることは, 興味のあることのように思われる。これらの問題を, 実験的に試みるため, 蛋白質缺乏と絶食時の葡萄糖の腸内吸収状態, 並びにその際の腸の組織学的変化を, 3 種の蛋白質缺乏食餌を給与した白鼠と, 48 時間及び 96 時間それぞれ絶食させた白鼠を使用し, Cori (1925) の方法に従つて実験を行つた。白鼠は, 体重 110 ~ 361g の雄 332 匹を使用し, 蛋白質缺乏食餌としては, 低カゼイン高炭水化物食餌 (BA) と植物性低蛋白質食餌 (TT) 及び, 湿漉紙食餌 (TC) の 3 種を用い, 上記試験食餌給与前少なくとも 4 週間は, Heller & Blackmore (1953) の平常食餌 (SS) を与えた。食餌 BA 区, 及び TT 区の体重は漸次減少するに反し, 对照食餌 (SE) 区は漸次増加した。食餌 TC 区の体重曲線は食餌 TT 区と類似していた。

一定期間中に, 胃腸部から消失する葡萄糖の平均量は, 蛋白質缺乏白鼠に於いて減少した。胃及び腸から消失する葡萄糖を別々に測定すると, 蛋白質缺乏区では, 胃から腸への葡萄糖の移行は遅延し, 腸からの吸収量は減少する。

48 時間絶食区の葡萄糖の胃から腸への移行は, 对照区と殆んど差がなく, 96 時間絶食区は, 对照区より速やかであつたが, 腸で吸収される葡萄糖量は, それぞれ对照

区より減少した。即ち吸収率として比較すると, 对照区 $85.5 \pm 1.01\%$, 48 時間絶食区 $78.0 \pm 1.76\%$, 96 時間絶食区 $78.1 \pm 2.03\%$ であつた。絶食動物の吸収率が減少することは, 腸の蠕動の変化が, 葡萄糖の移動の変化によるものか, 腸壁の葡萄糖利用のためか, 又は此等の要素の組合せによるかは現在の結果からでは, 結論を出すことは出来ない。血漿蛋白質濃度は, 各区に於いて殆んど同一であつた。

蛋白質缺乏食餌区の葡萄糖トレランス曲線は, 对照区と実質的には差が認められず, 又絶食 48 時間区も对照区と同一であつたが, 96 時間絶食区では, 最初の急激な上昇と, 著しく過大な Hyperglycaemic response を示した。

腸壁の水分含量は, TT 区と SE 区との差は無視してもよい ($t=0.12$, $P>0.9$) が, SE 区と BA 区との差は, 明らかに有意であつた ($t=3.34$, $P<0.01$)。

小腸の組織学的に証明し得る変化は, 蛋白質缺乏食餌区又は, 48 時間絶食区では, 見出すことは出来なかつた。

Intestinal Absorption of Glucose in Protein deficient and in Starving Rats.

By H. HELLER

Brit. J. Nutr., 8, (4) 370~379 (1954)

(佐 藤)