

一般の食品に含まれるセレンの分子種

吉田 宗弘[†], 王 婷婷

(関西大学化学生命工学部食品栄養化学研究室*)

(受付 2023年8月26日, 受理 2023年9月22日)

Molecular species of selenium contained in general foods

Munehiro YOSHIDA, Tingting WANG

*Laboratory of Food and Nutritional Sciences, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering,
Kansai University*

Summary

This short review describes the molecular species of selenium that the Japanese intaked from general foods. Before the widespread use of HPLC-ICPMS as a means of identifying selenium molecular species, selenomethionine was known to be the selenium molecular species in both high-selenium wheat and soybean protein. After the dissemination of HPLC-ICPMS, *Se*-methylselenocysteine, γ -glutamyl-*Se*-methylselenocysteine, and selenohomolanthionine in selenium-exposed plants, selenosugar, trimethylselenonium, and selenocyanate in animal urine and tissues, and selenoneine in dark muscle of tuna were identified. The authors analyzed protease hydrolysates of general fish, shellfish, and meat by HPLC-ICPMS and confirmed that selenomethionine was the selenium molecule species in fish and shellfish, and selenomethionine and selenocystine in meat. In summary, the selenium molecular species in cereals, soybeans, and seafood, which are the major sources of selenium in Japanese people, are mostly selenomethionine, while selenomethionine and selenocystine are the selenium molecular species in meat. It is considered that selenomethionine accounts for nearly 90% of the selenium intaked by the Japanese, with selenocystine making up the remainder.

セレンはヒトを含む高等動物にとって必須の微量元素であり、生体内ではグルタチオンペルオキシダーゼをはじめとするセレノプロテインとして機能している。セレノプロテインにおいて、セレンはペプチド鎖の中のセレノシステイン残基として存在している。経口的に摂取されたセレン化合物は、セレン化物に代謝され、さらにセレノリン酸、セレノシステニル tRNA を経た後 (Fig. 1), きわめて巧妙なメカニズムによってペプチド鎖中の特定の位置にセレノシステイン残基として組み込まれていく¹⁾。

セレンを多く含む食品は、魚介類、畜産物、北米産小麦および大豆であり、日本人は平均的に約 100 μ g/日のセレンを摂取している²⁾。本稿では、主要なセレン供給源となっているこれらの食品中のセレンの分子種について解説する。

1980年代まで

誘導結合プラズマ質量分析計を検出器として用いる高速

液体クロマトグラフィー (HPLC-ICPMS) が登場するまで、天然物中のセレンの分子種を同定することは至難の業であった。実際、1970年代において、天然物中のセレン分子種の同定は、高セレン土壌に生育するセレン蓄積植物を試料としたものであり、同定されるセレン分子種は特殊なセレノアミノ酸であった。

1970年にOlsonらは、米国サウスダコタ州の高セレン土壌より得られた高セレン小麦 (セレン濃度, 31 ppm) のプロテアーゼ加水分解物をイオン交換クロマトグラフィーによって分析し、含有されるセレンの大半がセレノメチオニンの溶出位置に回収されることを認めた³⁾。プロテアーゼ加水分解を行わない場合、セレノメチオニンが検出されないことから、このセレノメチオニンはタンパク質に組み込まれているものと考えられた。この報告は、用いた小麦こそ高セレン濃度のものであったが、穀物中のセレンがタンパク質に結合したセレノメチオニンであることを初めて示したものであった。

著者らは、1980年代にカゼインと大豆タンパク質のプ

[†]連絡先 (Corresponding author) : Tel: +81-90-9990-1853 E-mail: gshpx44@xb3.so-net.ne.jp

*所在地 : 大阪府吹田市山手町3-3-35 (〒564-8680)

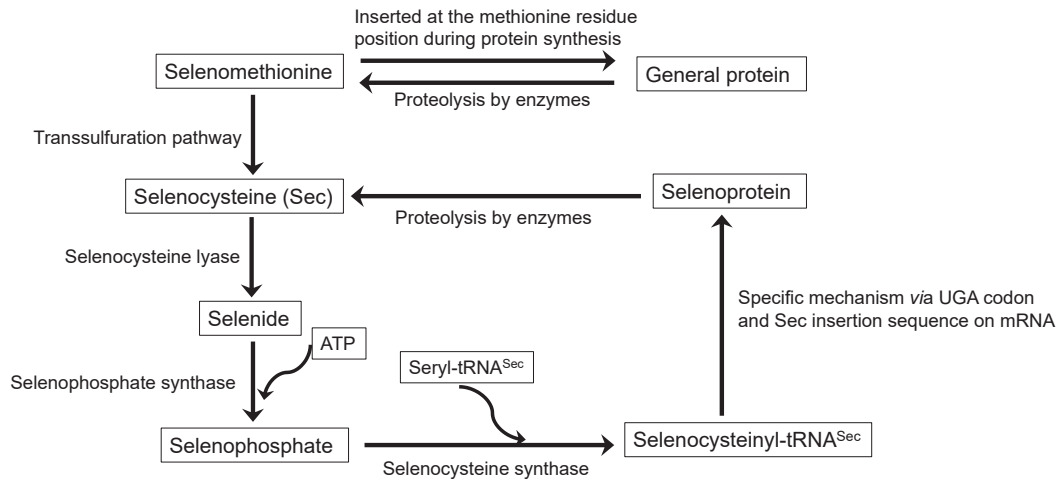


Fig. 1 Selenium metabolism in vertebrates

ロテアーゼ加水分解物中のセレン含有画分濃縮物をペーパークロマトグラフィーで分析し、カゼイン加水分解物中のセレンがセレノシスチン、大豆タンパク質加水分解物中のセレンがセレノメチオニンと同じRf値を示すことを認めた⁴⁾。さらに、大豆タンパク質加水分解物のセレン含有画分濃縮物を薄層クロマトグラフィーで分離し、セレノメチオニンと同じRf値の画分を回収してトリメチルシリル化した上で、ガスクロマトグラフィー-質量分析(GC-MS)にアプライすることで、大豆タンパク質加水分解物中にセレノメチオニンが存在することを確認した⁵⁾。この報告は、一般レベルのセレン濃度の食品に含まれるセレンの分子種を初めて同定したものである。

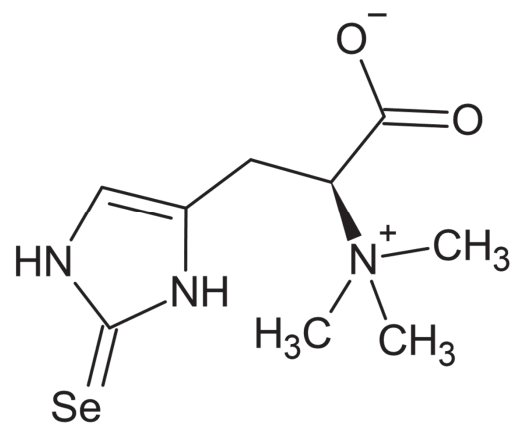


Fig. 2 Chemical structure of selenoneine

1990年代以降

1990年代以降にHPLC-ICPMSが登場すると、天然物中のセレンの分子種の同定は飛躍的に進展した。その結果、亜セレン酸もしくはセレン酸を曝露した植物からは、遊離のSe-メチルセレノシスチン、セレノホモランチオニン、 γ -グルタミル-Se-メチルセレノシスチン⁶⁻⁹⁾、セレンを投与した実験動物の尿や組織からはトリメチルセレノニウム、セレン糖、セレノシアン酸が同定された¹⁰⁻¹²⁾。なお、これらセレン化合物の同定において、千葉大学の小椋らの業績は際立っている。

一方、われわれが日常的に食している通常水準のセレン濃度(おおむね0.5 ppm未満)の食品中のセレンの分子種の同定はあまり進展していなかった。穀物や豆類中のセレンの分子種については、Olsonらの報告³⁾や著者らの報告⁵⁾を根拠に、セレノメチオニンであるということが共通認識であったが、魚介類や畜産物といった動物性食品中のセレンに関しては、セレノプロテイン由来のセレノシスチンではないかと想像されていた。

魚介類中のセレンの分子種

著者らはセレンを高濃度に含むマグロ血合肉の塩酸抽出物中に、未知のセレン化合物の存在することを認めたが、分子種の同定には至らなかった¹³⁾。そのような中、山下と山下は、マグロ血合肉や血液中にセレノネイン(Fig. 2)という特殊な化合物の存在することを示した¹⁴⁾。

しかし、著者らはマグロを含む多種類の魚介類のプロテアーゼ加水分解物をHPLC-ICPMSで分析した結果、Fig. 3に示すように、これらの加水分解物中のセレンの分子種は圧倒的にセレノメチオニンであり、セレノシスチンやセレノネインはマグロでわずかに検出される程度であることを示した¹⁵⁾。この結果は、一般の魚介類の筋肉部に含まれるセレンの分子種のほとんどがセレノメチオニンであって、セレノネインは血合肉や肝臓などのように血液を含むような特殊な部位にしか存在していないことを示している。すなわち、魚介類を食することによって摂取できるセレンのほとんども、穀物や豆類と同様に、セレノメチオニンなのである。

肉類中のセレンの分子種

次に、われわれは、牛肉、豚肉、鶏肉についても、同様にプロテアーゼ加水分解物を HPLC-ICPMS で分析してみた。その結果、Fig. 4 に示す鶏と豚のもも肉のように、加水分解物中には、セレンシスチンとセレンメチオニンおよび未知のセレン分子種が存在していることが判明した。これらのセレン分子種がプロテアーゼ処理をしないと検出できないこと、および中性付近の pH でセレンシスチンが酸化されやすいことを考えると、未知のセレン分子種はセレンシスチンの酸化物である可能性が高い。ここで検出したセレンシスチンはセレンプロテインに由来するものである。Fig. 3 にある魚肉や貝類においてセレンシスチンが検出できなかったのは、筋肉中のセレンプロテインの存在量が、魚介類では少なく、鳥類や哺乳類では多いためと推測できる。

飼料中セレンのほとんどがミネラル配合に添加されたセ

レン酸である AIN93G 飼料で飼育したラットの肝臓について、プロテアーゼ加水分解物を HPLC-ICPMS で分析したところ、セレンメチオニンは認められずセレンシスチンのみが検出された。このことは、栄養水準の無機セレンを摂取した動物の組織に存在するのはセレンプロテイン中のセレンシスチンのみであり、セレンメチオニンは生成していないことを意味している。従って、一般の魚肉や畜肉に存在するセレンメチオニンは生体内で合成されたものではなく、それぞれの動物の餌に含まれていた植物中のセレンメチオニンに由来すると考えられる。

われわれが食品から摂取している セレン分子種と残された課題

以上に述べたように、日本人におけるセレンの主要な供給源である穀物、大豆、水産物のセレン分子種はほとんどがセレンメチオニン、畜肉類のセレン分子種はセレンメチ

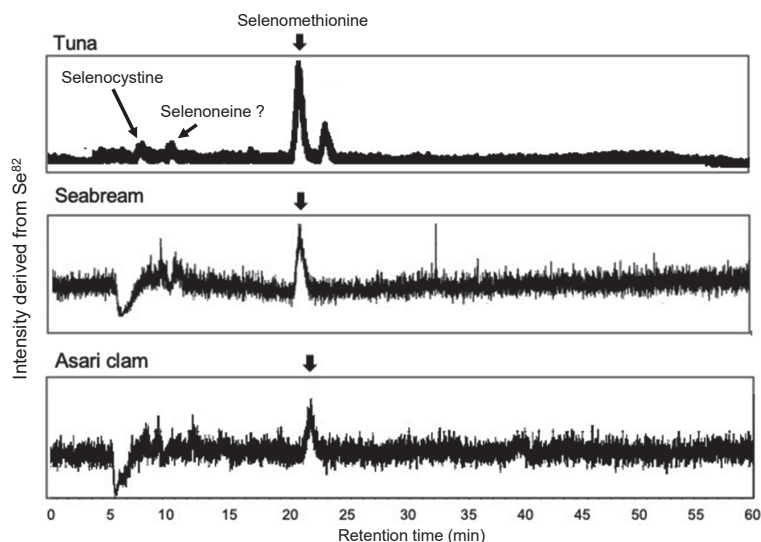


Fig. 3 Chromatogram of HPLC-ICPMS for protease digests of muscle of tuna, seabream and asari clam¹⁵⁾

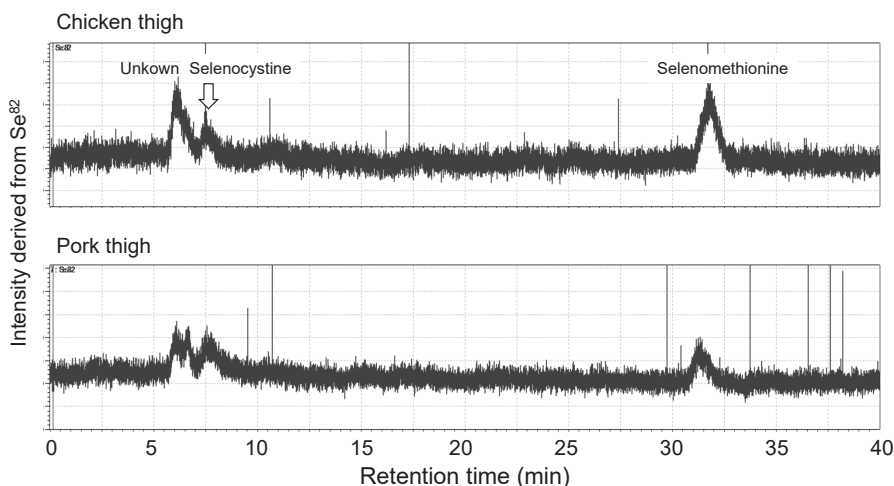


Fig. 4 Chromatogram of HPLC-ICPMS for protease digests of chicken or pork thigh
Details of sample preparation and analysis are the same as in Ref. 15.

オニンとセレノシスチンである。各食品のセレン摂取への寄与などを考慮すると、私たちが食しているセレンの90%近くはセレノメチオニンであり、残りはセレノシスチンであるといえる。これらのセレノアミノ酸は、Fig.1に示すように、体内でいずれもセレン化物に変換される有効な形態である。また、セレノメチオニンの一部は体タンパク質中のメチオニン残基の位置に非特異的に取り込まれ、結果的に蓄積することから、セレンの貯蔵形態としても役立っていることになる。

このように、われわれが食品から摂取しているセレンの分子種は、本来、セレノプロテイン合成に有効に利用されるものである。しかし、われわれは食品を生ではなく、加工・調理してから摂取することが多い。Fig.4においてセレノシスチンの酸化物と思われるピークが認められているように、酸素存在下で行われる加工・調理のプロセスにおいて、セレン分子種、とくにセレノシスチンが酸化されている可能性は十分にあり得る。実際、著者らは生の牛肉とローストした牛肉をラットに投与した場合、ロースト牛肉中のセレンの利用性が生牛肉よりもやや低いことを認めている¹⁶⁾。したがって、今後は調理済みの食品について、セレン分子種やセレンの栄養有効性の変化を検討する必要があるだろう。

文 献

- Hong LK, Diamond AM (2020) Selenium. in Present knowledge in nutrition, 11th ed, ed by Marriott BP, Birt DF, Stallings VA, Yates AA, Academic Press, London: pp 443-456.
- 吉田宗弘：日本人のセレン摂取と血中セレン濃度，日本栄養・食糧学会誌，45 (6)，485-494 (1992)
- Olson OE, Novacek EJ, Whitehead EI, Palmer IS (1970) Investigation of selenium in wheat, *Phytochemistry* 9: 1181-1188.
- 安本教博，岩見公和，吉田宗弘 (1983) 大豆たん白質に含まれるセレンの有効性と化学形態，大豆たん白質栄養研究会会誌 4：35-40.
- Yasumoto K, Suzuki T, Yoshida M (1988) Identification of selenomethionine in soybean proteins, *J Agric Food Chem* 36: 463-467.
- Sugihara S, Kondô M, Chihara Y, Yûji M, Hattori H, Yoshida M (2004) Preparation of selenium-enriched sprouts and identification of their selenium species by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Biosci Biotech Biochem* 68: 193-199.
- Yoshida M, Sugihara S, Inoue Y, Chihara Y, Kondô M, Miyamoto S, Sukcharoen B (2005) Composition of chemical species of selenium contained in selenium-enriched shiitake mushroom and vegetables determined by high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry, *J Nutr Sci Vitaminol* 51: 194-199.
- Ogra Y, Kitaguchi T, Ishiwata K, Suzuki N, Iwashita Y, Suzuki KT (2007) Identification of selenohomolanthionine in selenium-enriched Japanese pungent radish, *J Anal At Spectrom* 11: 1390-1396.
- 水谷泰輔，吉田宗弘 (2010) セレン蓄積植物に存在する含セレンアミノ酸のLC-MSによる同定，微量栄養素研究 27：88-91.
- Ogra Y, Ishiwata K, Takayama H, Aimi N, Suzuki KT (2002) Identification of a novel selenium metabolite, Se-methyl-N-acetylselenohexosamine, in rat urine by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry and-electrospray ionization tandem mass spectrometry, *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 767: 301-312.
- Suzuki KT, Kurasaki K, Okazaki N, Ogra Y (2005) Selenosugar and trimethylselenonium among urinary Se metabolites: dose- and age-related changes, *Toxicol Appl Pharmacol* 206: 1-8.
- Anan Y, Kimura M, Hayashi M, Koike R, Ogra Y (2015) Detoxification of selenite to form selenocyanate in mammalian cells, *Chem Res Toxicol* 28: 1803-1814.
- 吉田宗弘，杉原 悟，千原優子，近藤真理子，老川典夫 (2003) マグロ血合肉に含有されるセレンの化学種の同定，微量栄養素研究 20：117-120.
- Yamashita Y, Yamashita M (2010) Identification of a novel selenium-containing compound, selenoneine, as the predominant chemical form of organic selenium in the blood of bluefin tuna, *J Biol Chem* 285: 18134-18138.
- Zhang X, Yoshida M (2020) Identification of molecular species of selenium contained in several animal foods, *Trace Nutr Res* 37: 1-6.
- 由上文子，吉田宗弘，細見亮太，福永健治 (2017) 加熱調理が牛肉中の鉄とセレンの栄養有効性に及ぼす影響，日本健康医学会雑誌 26：17-22.