

## 海洋におけるセレンの酸化状態と分布—Ⅲ

### 南太平洋におけるセレンの酸化状態とその鉛直分布<sup>\*1</sup>

甲斐徳久<sup>\*2</sup>・津田友秀<sup>\*3</sup>・貞包弘之<sup>\*4</sup>

### The Oxidation State and Its Distribution of Selenium in the Ocean —Ⅲ

#### The Oxidation State and Its Vertical Distribution of Selenium in the South Pacific Ocean

Norihisa Kai,<sup>\*2</sup> Tomohide Tsuda,<sup>\*3</sup> and Hiroyuki Sadakane<sup>\*4</sup>

The oxidation state of dissolved selenium and its vertical distribution up to a depth of 1000m in the South Pacific Ocean are presented in relation to the phosphate concentration ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) as a nutrient salt.

In the surface waters (up to a depth of 200m), the hexavalent selenium concentration [Se (VI)] was predominant, but the total selenium concentration (T-Se) and tetravalent selenium concentration [Se (IV)] increased gradually with depth. Se (IV) was greatly influenced by T-Se from the surface to deeper waters. Moreover, Se (IV) was proportional to  $\text{PO}_4\text{-P}$  at the same sampling location.

From these results, it was clarified that the increase of Se (IV) resulted from a biological factor in addition to a chemical factor, such as the reduction of  $\text{Se}^{6+}$  to  $\text{Se}^{4+}$ .

---

水産大学校研究業績 第1465号, 1993年9月29日受付.

Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No.1465. Received. Sep. 29, 1993.

\*1 平成4年度日本水産学会秋季大会にて発表.

\*2 水産大学校製造学科食品物理化学講座 (Laboratory of Physical Food Chemistry, Department of Food Science and Technology, Shimonoseki University of Fisheries).

\*3 現所属: 宮崎大学農学部水産増殖学科 (Department of Fisheries, Faculty of Agriculture, Miyazaki University, Gakuen-Kibanadai, Miyazaki 889-21, Japan).

\*4 水産大学校天鷹丸 (Training Ship Ten'yo-Maru, Shimonoseki University of Fisheries).

## 1 緒言

セレンは周期表第34番目の元素で、化学的性質はイオウによく似ており、その酸化状態としては、 $-2$ 、 $0$ 、 $4$ および $6$ 価のものが知られている。地殻には平均して約 $0.1$  ppm含まれると推定されているが、水圏におけるセレンの分布と循環に関する詳細な研究はこれまでほとんど行われていない。<sup>1,2)</sup> 現在まで明らかになっていることは、セレンの酸化還元電位から考えて、著しく還元的な条件下でのみ安定に存在する元素状セレン ( $\text{Se}^0$ ) およびセレン化物 ( $\text{Se}^{2-}$ ) は、ほとんど水圏には存在しない。すなわち、海水中に存在するセレン化学種は、主に $6$ 価のセレン酸イオン ( $\text{SeO}_4^{2-}$ )、 $4$ 価の亜セレン酸イオン ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) および有機態セレンと考えられる。<sup>3)</sup> しかし、これらの化学種のいずれが優位であるかということについては定かでない。そこで、われわれはすでに東部インド洋の表層<sup>4)</sup> および水深 $1000$  mまでの南西部太平洋ならびにベンガル湾<sup>5)</sup> のセレンの分布を明らかにし、さらに、特に $4$ 価のセレン濃度の変動には、生物的要因 (たとえば海水中の微生物による懸濁物の分解にともなう栄養塩の再生) が密接に関与することを予測した。本研究では、このことをさらに裏付けるため、南太平洋の表層から水深 $1000$  mまでの深層におけるセレンの酸化状態およびその鉛直分布を明らかにするとともに、栄養塩としてのリン酸態リンを測定し、各酸化状態のセレンとの相関性を検討した。

## 2 試料および実験方法

### 2.1 試料

1991年5月19日から5月22日にかけて、本校練習船「天鷹丸」により南太平洋においてナンセン転倒採水器を用いて採水 (5つのステーションを定めて水深 $25$  m,  $50$  m,  $100$  m,  $200$  m,  $400$  m,  $600$  m,  $800$  m および $1000$  mの各層から採水) した海水を試料とした。その採水海域および地点は Table 1 に示した。なお、セレン分析用海水の前処理、ろ過法および保存瓶の洗浄については既報<sup>4)</sup> と同様に行った。またリン酸態リン (以下、 $\text{PO}_4\text{-P}$  と略記) 分析用海水は、採水後直ちに約 $-40^\circ\text{C}$ で凍結して研究室に持ち帰り、解凍した後ミリポアフィルター (孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ ) でろ過した試料について分析 (モリブデン比色法) に供した。1試料につき3回分析を行い、その平均値で示した。

### 2.2 セレンの定量

溶存態の総セレン、 $4$ 価のセレン (亜セレン酸イオンとして)、 $6$ 価のセレン (セレン酸イオンとして) および有機態のセレン濃度 (以下、それぞれ T-Se, Se (IV), Se (VI) および Org.Se と略記) は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。<sup>6)</sup> 1試料につき3回分析を行い、その平均値で示した。

## 3 結果ならびに考察

南太平洋で採水した各水深の Org.Se, Se (IV), Se (VI) および T-Se の分布範囲および平均は Table 1 に示した。また、水深 $1000$  mまでの Org.Se, Se (IV), Se (VI) および T-Se の分布範囲は、それぞれ $0.00_0\sim 0.01_7\ \mu\text{g/l}$  (平均 $0.00_6\ \mu\text{g/l}$ )、 $0.01_0\sim 0.08_1\ \mu\text{g/l}$  (平均 $0.04_1\ \mu\text{g/l}$ )、 $0.02_4\sim 0.07_3\ \mu\text{g/l}$  (平均 $0.04_9\ \mu\text{g/l}$ ) および $0.07_0\sim 0.13_3\ \mu\text{g/l}$  (平均 $0.09_6\ \mu\text{g/l}$ ) であった。

これより、試料採水海域における各酸化状態のセレン濃度の分布範囲および平均は、既報の報告値<sup>2,4,5)</sup> とほぼ一致した。また、 $t$ -検定の結果、それぞれのステーション間で各酸化状態のセレンの測定濃度およびその平均値に有意差が認められなかった。そこで、試料採水海域の各水深におけるセレン濃度 (平均値) の分布を Fig. 1 に示した。これより、 $200$  m 以浅の表層では、インド洋表層に認められた結果<sup>4)</sup> と同様、Se (VI) が優位であり、深度低下とともに減少する傾向が認められた。一方、Se (IV) および T-Se は、南西部太平洋およびベンガル湾に認められた結果<sup>5)</sup> と同様、水深の低下にともなって増加した。Org.Se は他のセレン濃度と比べてきわめて低く、測定誤差 (セレン濃度に換算して $\pm 0.001\ \mu\text{g/l}$ ) を考慮すると、この変動については明言できなかった。

次に、試料採水海域の表層から深層にわたる T-Se の変動に各酸化状態のセレン濃度がどのように関連するかを考察するため、T-Se と Se (IV) および Se (VI) との一次相関をそれぞれ検討した。その結果、T-Se と Se (IV) との間に有意水準 $1\%$ 以内で有意な正の相関 (相関係数 $r_0$ は、 $r_0 = 0.92$ ) が認められた。すなわち、水深の低下にともなう T-Se の増加には、既報<sup>5)</sup> 同様 Se (IV) の増加が関与することがわかった。そこで、Se (IV) の増加の要因を次のように考察した。

一般に、海洋環境は特殊な海域を除けば表層にくらべて深層でより嫌氣的になるため、セレンの酸化還元電位<sup>7)</sup> のみから判断すると  $\text{Se}^{6+}$  から  $\text{Se}^{4+}$  への還元が起こる可能性

Table 1. Vertical distribution of selenium at five sampling stations\*<sup>1</sup> in the South Pacific Ocean

Location	02° 42.6' ~ 03° 08.8' N, 140° 29.4' ~ 148° 30.0' E			
Conc. * <sup>2</sup>	Org.Se	Se (IV)	Se (VI)	T-Se
Depth (m)	(μg/l)			
25	0.00 <sub>0</sub> ~0.00 <sub>7</sub> * <sup>3</sup> (0.00 <sub>2</sub> )* <sup>4</sup>	0.00 <sub>1</sub> ~0.04 <sub>2</sub> (0.02 <sub>1</sub> )	0.05 <sub>2</sub> ~0.06 <sub>3</sub> (0.05 <sub>6</sub> )	0.07 <sub>2</sub> ~0.09 <sub>4</sub> (0.08 <sub>2</sub> )
50	0.00 <sub>0</sub> ~0.00 <sub>4</sub> (0.00 <sub>1</sub> )	0.01 <sub>0</sub> ~0.03 <sub>3</sub> (0.01 <sub>7</sub> )	0.04 <sub>6</sub> ~0.06 <sub>6</sub> (0.05 <sub>6</sub> )	0.07 <sub>0</sub> ~0.08 <sub>2</sub> (0.07 <sub>6</sub> )
100	0.00 <sub>0</sub> ~0.00 <sub>8</sub> (0.00 <sub>3</sub> )	0.01 <sub>5</sub> ~0.03 <sub>3</sub> (0.02 <sub>1</sub> )	0.03 <sub>9</sub> ~0.06 <sub>2</sub> (0.05 <sub>5</sub> )	0.07 <sub>3</sub> ~0.08 <sub>5</sub> (0.08 <sub>0</sub> )
200	0.00 <sub>1</sub> ~0.01 <sub>0</sub> (0.00 <sub>5</sub> )	0.01 <sub>6</sub> ~0.03 <sub>6</sub> (0.02 <sub>2</sub> )	0.04 <sub>8</sub> ~0.07 <sub>3</sub> (0.05 <sub>8</sub> )	0.07 <sub>8</sub> ~0.09 <sub>2</sub> (0.08 <sub>5</sub> )
400	0.00 <sub>5</sub> ~0.01 <sub>1</sub> (0.00 <sub>8</sub> )	0.04 <sub>1</sub> ~0.06 <sub>0</sub> (0.04 <sub>9</sub> )	0.03 <sub>5</sub> ~0.06 <sub>0</sub> (0.04 <sub>5</sub> )	0.09 <sub>5</sub> ~0.10 <sub>6</sub> (0.10 <sub>2</sub> )
600	0.00 <sub>4</sub> ~0.01 <sub>0</sub> (0.00 <sub>8</sub> )	0.05 <sub>2</sub> ~0.06 <sub>2</sub> (0.05 <sub>6</sub> )	0.03 <sub>5</sub> ~0.05 <sub>7</sub> (0.04 <sub>4</sub> )	0.10 <sub>3</sub> ~0.11 <sub>7</sub> (0.10 <sub>8</sub> )
800	0.00 <sub>7</sub> ~0.01 <sub>2</sub> (0.00 <sub>9</sub> )	0.06 <sub>1</sub> ~0.07 <sub>6</sub> (0.06 <sub>9</sub> )	0.02 <sub>8</sub> ~0.05 <sub>0</sub> (0.03 <sub>6</sub> )	0.10 <sub>7</sub> ~0.12 <sub>8</sub> (0.11 <sub>5</sub> )
1000	0.00 <sub>4</sub> ~0.01 <sub>7</sub> (0.01 <sub>1</sub> )	0.07 <sub>3</sub> ~0.08 <sub>1</sub> (0.07 <sub>6</sub> )	0.02 <sub>4</sub> ~0.04 <sub>2</sub> (0.03 <sub>4</sub> )	0.10 <sub>9</sub> ~0.13 <sub>3</sub> (0.12 <sub>0</sub> )

\*<sup>1</sup> : Stn. 1 : 03°08.8'N, 140°29.4'E ; Stn. 2 : 03°07.7'N, 140°29.4'E ; Stn. 3 : 02°52.0'N, 143.24.0'E ; Stn. 4 : 02°47.4'N, 147°58.9'E ; Stn. 5 : 02°42.6'N, 148°30.0'E

\*<sup>2</sup> : Concentration.

\*<sup>3</sup> : Two figures show minimum and maximum value of analysed data at five stations, respectively.

\*<sup>4</sup> : Each figure in parenthesis shows mean concentration.

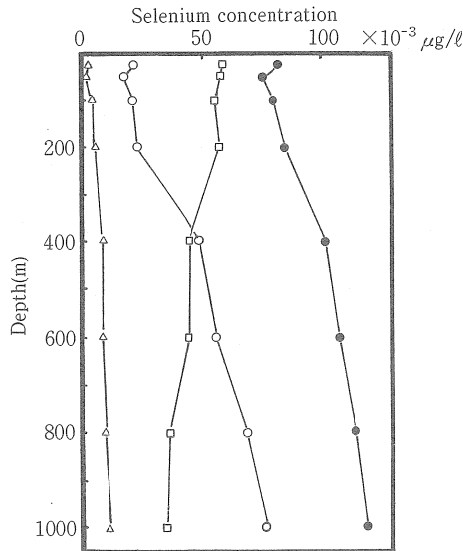


Fig. 1. Vertical distribution of each mean concentration of different oxidation states of selenium in the South Pacific Ocean (—△—: Org.Se; —○—: Se (IV); —□—: Se (VI); —●—: T-Se).

があろう。そこで、このことをさらに明らかにするため、Se (VI) と Se (IV) との一次相関を検討した結果を Fig. 2 に示した。その結果、有意水準 1% 以内で有意な負の相関 ( $r_s = -0.87$ ) が認められた。これより、Se (IV) の増加の要因の一つとして 6 価のセレンの還元によることが考えられた。しかしながら、仮にこの還元反応により Se (IV) が増加しても、Org.Se の変動はきわめて小さいことから、T-Se には増加がほとんど認められないと考えられる。これに反し、T-Se は水深低下とともに一様に増加していることから、Se (IV) の増加は 6 価セレンの還元によるような化学的的要因に加えて何らかの生物的要因によることが考えられる。ここで、Se (IV) の表層から深層にわたる分布プロフィールは、ケイ素やリンのような栄養塩のそれ<sup>3)</sup>とよく類似している。そこで、栄養塩の一つとして PO<sub>4</sub>-P をとりあげ、この測定値と Se (IV) との一次相関を検討した結果を Fig. 3 に示した。その結果、有意水準 1% 以内で有意な正の相関 ( $r_s = 0.89$ ) が認められた。これより、微生物によるプランクトン等の懸濁粒子の分解にともなって再生される栄養塩と 4 価のセレンとの相関性が明らかとなった。すなわち、

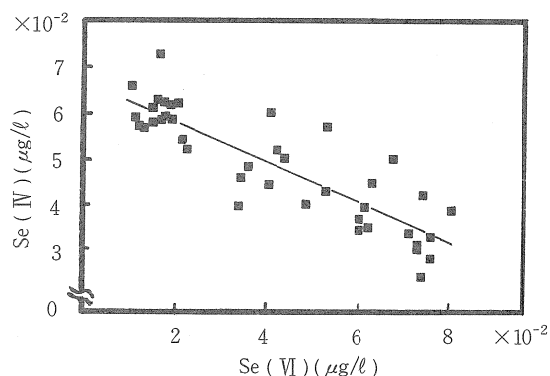


Fig. 2. Relationship between Se (IV) and Se (VI) for all samples collected in the South Pacific Ocean.

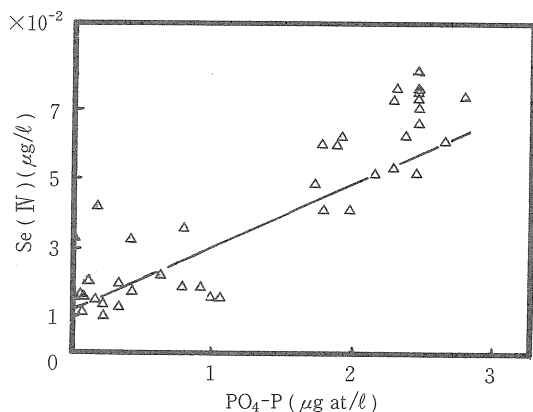


Fig. 3. Relationship between PO<sub>4</sub>-P and Se (IV) for all samples collected in the South Pacific Ocean.

表層でプランクトンが死滅した後、微生物の分解を受けながら深層へと沈降していく際、4価のセレンは栄養塩とともに海水中へ溶出されるものと推測された。このことは、海域こそ異なるが、北海道道東沖水深約1100mで捕集された沈降粒子中の各酸化状態のセレン濃度が、表層の浮遊懸濁物中のその50%以下に減少していたにもかかわらず、いずれも粒子中のセレンの大部分が4価および有機態であったこと<sup>9)</sup>と符合するものと思われる。

#### 4 要 約

南太平洋の表層から水深1000mまでの深層にわたる溶解態セレンの酸化状態とその鉛直分布を明らかにした。さらに、栄養塩としてのリン酸態リンを測定し、各酸化状態のセレンとの相関性を検討した。その結果、表層では6価のセレン濃度が優位である一方、総セレン濃度および4価のセレン濃度は水深とともに漸増した。また、4価のセレン濃度の増加は表層から深層にわたる総セレン濃度の増加と大きく関連した。この4価のセレン濃度の増加には、6価のセレンの還元によるような化学的要因に加え、リン酸態リンとの正相関から、生物的要因が密接に関与することが推測された。

#### 謝 辞

本研究は科学技術庁科学技術振興調整費によって行われたものであり、ここに謝意を表す。

#### 文 献

- 1) Y. K. Chau and J. D. Riley: *Anal. Chim. Acta*, **33**, 36-49(1965).
- 2) C. I. Measures and J. D. Burton: *Nature*, **273**, 293-295 (1978).
- 3) Y. Nakaguchi, K. Hiraki, Y. Tamari, Y. Fukunaga, Y. Nishikawa, and T. Shigematsu: *Anal. Sci.*, **1**, 247-252 (1985).
- 4) 甲斐徳久・上田 正・長友洪太: 水産大研報, **41**, 57-60(1993).
- 5) 甲斐徳久・上田 正・長友洪太・武田靖昭: 水産大研報, **41**, 61-64(1993).
- 6) K. Toei and Y. Shimoishi: *Talanta*, **28**, 967-972(1981).
- 7) H. R. Geering, E. E. Cary, L. H. P. Jones, and W. H. Allaway: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **32**, 35-40(1968).
- 8) G. A. Riley: *Bull. Bingham Oceanogr. Coll.*, **12**, 1-126 (1951).
- 9) 甲斐徳久: 未発表.