

海洋におけるセレンの酸化状態と分布—I^{*1}

インド洋表層水におけるセレンの酸化状態とその鉛直分布

甲斐徳久^{*2}・上田 正^{*2}・長友洪太^{*3}The Oxidation State and Its Distribution of Selenium in the Ocean—I
The Oxidation State and Its Vertical Distribution of Selenium in Surface Waters
of the Indian OceanNori-hisa Kai^{*2}, Tadashi Ueda^{*2}, and Kōta Nagatomo^{*3}

The oxidation state and its vertical distribution of selenium in surface waters of the east Indian Ocean was discussed by determining different oxidation states of dissolved selenium species by a gas chromatography with an electron-capture detector.

In the surface waters, the hexavalent selenium concentration {Se(VI)} was predominant with about 80% of total selenium concentration (T-Se). Moreover, there was a positive correlation between Se(VI) and T-Se, suggesting that the variation of Se(VI) relates closely to that of T-Se in the surface water. The organic selenium concentration (Org. Se) was below the detection limit. On the other hand, the tetravalent selenium concentration {Se(IV)} increased gradually with depth.

1 緒 言

セレンは、動物にとって必須微量元素であることはよく知られている¹⁾。しかしながら、海洋生態系におけるセレンの代謝および循環に関する研究があまり行われていないことから、その地球化学的循環は部分的にしか知られていない²⁾。特に、海洋におけるセレンの分布は詳細に研究されてきてはいるが、セレン化学種の酸化状態別同時定量に関する研究は極めて少ない³⁾。このことは、天然水中のセレン濃度が生物試料中のそれ⁴⁾と比較して著しく低いこ

とに起因するかもしれない。天然には、セレンは酸化状態として-2, 0, 4および6価の状態が存在することが知られている。

しかしながら、セレン化物(-2価のセレン)や元素状セレン(0価のセレン)は著しく嫌気的な環境条件でのみ安定に存在する化学種である^{5,6)}ことから、これらの化学種は水圏ではほとんど存在しないと考えられる。すなわち、海水中に溶存するセレンの酸化状態は、主に亜セレン酸イオンとしての4価およびセレン酸イオンとしての6価であり、これに加えて有機態セレンの存在が指摘されている³⁾。

水産大学校研究業績 第1434号, 1992年8月18日受付。

Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No. 1434. Received Aug. 18, 1992.

*1 平成2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 水産大学校練習船天鷹丸 (Training Ship Ten'yo-Maru, Shimonoseki University of Fisheries)。

しかし、これらの化学種のいずれが優位かということについては定かでない。一方、すでに魚類については、筋肉および血液中で4価および有機態セレンが優位であることが報告されている^{7,8)}。そこで、海洋生態系におけるセレンの循環を明らかにするためには、食物連鎖の第一段階となる海水、特にほとんどの水棲生物が棲息する表層水あるいは浮遊懸濁物（プランクトン）中のセレンの分布を詳細に知る必要がある。

本研究では、最近市販化された1,2-ジアミノ-3,5-ジプロモベンゼンをセレンの反応試薬として用いたガスクロマトグラフィーにより⁹⁾、インド洋表層水中の溶存態セレンを酸化状態別に定量し、表層におけるセレンの酸化状態と鉛直分布について考察した。

2 試料および実験方法

2.1 試料

1989年5月12日から17日にかけて、本校練習船「天鷹丸」により、東部インド洋においてナンセン転倒採水器を用いて採取された海水を試料とした。試料数は、6か所のステーション（以下、それぞれ Stn. 1, Stn. 2, Stn. 3, Stn. 4, Stn. 5 および Stn. 6 と略記する）を定めて水深約200mまでの6層（Stn. 3については5層）から採水した計

29試料であった。なお、採水海域は表1に示した。

採水後、直ちに海水をポリエチレン製の瓶に移し、濃塩酸（海水1ℓあたり1ml）を加えた。さらに、可能なかぎり浮遊懸濁物を除去するため、孔径0.45μmのミリポアフィルターでろ過した。得られたろ過海水を、室温で約4週間保存したのち分析に供した。保存期間中、セレン化学種のいかなる変化も認められなかった⁹⁾。なお、海水の保存に用いたポリエチレン製の瓶およびろ過に用いたミリポアフィルターはあらかじめ濃塩酸で洗浄したものを使用した。

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は、それぞれ T-Se, Se(IV), Se(VI) および Org. Se と略記し、ガスクロマトグラフィーにより測定した⁹⁾。

3 結果ならびに考察

インド洋表層で採水した海水29試料における Se(IV), Se(VI) および T-Se の濃度範囲および平均値は表1に示した。なお、Org. Se は本法の検出限界（セレン濃度に換算して0.001μg/ℓ）以下であった。このことは、表層に存

Table 1. The distribution of selenium in surface waters of the Indian Ocean

Location	Concentration	Se (IV)	Se (VI) (μg/l)	T-Se
Stn. 1	(02° 52' 7 N, 90° 40' 1 E)	0.00 ₉ ~0.02 ₅ (0.01 ₃)*	0.04 ₈ ~0.09 ₅ (0.07 ₀)	0.06 ₉ ~0.10 ₅ (0.08 ₃)
Stn. 2	(02° 49' 7 N, 91° 04' 7 E)	0.01 ₃ ~0.03 ₂ (0.02 ₀)	0.02 ₇ ~0.08 ₅ (0.05 ₄)	0.04 ₀ ~0.10 ₀ (0.07 ₄)
Stn. 3	(01° 18' 0 N, 90° 34' 0 E)	0.01 ₂ ~0.02 ₂ (0.01 ₅)	0.05 ₀ ~0.09 ₄ (0.07 ₁)	0.06 ₄ ~0.10 ₆ (0.08 ₅)
Stn. 4	(01° 00' 9 N, 91° 08' 2 E)	0.01 ₂ ~0.03 ₁ (0.01 ₇)	0.02 ₂ ~0.06 ₈ (0.04 ₃)	0.05 ₀ ~0.08 ₀ (0.06 ₅)
Stn. 5	(01° 19' 3 N, 90° 57' 3 E)	0.01 ₁ ~0.02 ₆ (0.01 ₅)	0.03 ₃ ~0.06 ₈ (0.04 ₉)	0.04 ₄ ~0.09 ₃ (0.06 ₄)
Stn. 6	(03° 23' 2 N, 90° 57' 5 E)	0.01 ₃ ~0.02 ₄ (0.01 ₆)	0.05 ₅ ~0.07 ₂ (0.06 ₅)	0.07 ₃ ~0.09 ₂ (0.08 ₁)
Total Stations		0.00 ₉ ~0.03 ₂ (0.01 ₆)	0.02 ₂ ~0.09 ₅ (0.05 ₉)	0.04 ₀ ~0.10 ₆ (0.07 ₅)

*: Each figure in parenthesis shows mean concentration.

在する微生物によって生成されるアルキルセレナイド (たとえば $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$) のような簡単な化学構造をもつ有機態セレンは、水に不溶性でかつ揮発性である¹⁰⁾ことから、海水中に認められにくいことを示唆しているかもしれない。また、タンパク質と結合したようなより複雑な構造をもつ有機態セレンは、浮遊懸濁物中あるいはより深い層に存在する沈降粒子中に認められる可能性がある。

本海域で得られた T-Se の濃度範囲および平均値は、これまでの海洋におけるセレンの分布に関する報告¹¹⁾とはほぼ一致した。さらに、表層では Se(VI) が優位であり、T-Se の約80%を占めることがわかった。この結果は、魚類について得られた結果^{7,8)}とは異なり、非常に興味深い。すなわち、このことは、海水中のセレンが直接あるいはプランクトンを介して魚類中に取り込まれる際あるいは取り込まれたのち、セレンに何らかの化学変化が起きていることを意味している。このことをさらに明らかにするためにはプランクトン中のセレンの酸化状態を調べる必要がある。

3.1 Se(IV), Se(VI) および T-Se の鉛直分布

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濃度分布およびその平均値に有意差が認められなかった。また、各ステーションで採水深度が異なるた

め、すべてのステーションをひとまとめにしたセレン濃度の鉛直分布を図1に示した。これより、Se(IV) は水深の増大とともに徐々に増加する傾向を示したが、Se(VI) および T-Se についてはその傾向が認められなかった。このことは、亜セレン酸イオンには酸化鉄(III)のような金属酸化物に吸着して沈降しやすい性質がある¹²⁾ことによるかもしれない。一方、図1に認められる Se(IV) のプロファイルは、栄養塩のそれ¹³⁾ともよく類似していることから、Se(IV) の増加はプランクトンからの溶出によることも予測される。いずれにせよ、このような推定は、表層から深層にわたる Se(IV) と栄養塩との相関性を検討することにより、明らかになるものと思われる。

3.2 T-Se と Se(IV) および Se(VI) との一次相関

表層における T-Se の変動に Se(IV) および Se(VI) がどのように関与するかを検討するため、T-Se と Se(IV) および Se(VI) との一次相関を検討し、その結果を図2および3に示した。これより、T-Se と Se(VI) との間のみ有意水準1%以内で有意な正の相関 (相関係数 $r_0 = 0.94$) が認められた。このことは、表層では Se(VI) の変動が T-Se のそれに密接に関与することを意味する。海洋環境は異なるが、類似した傾向が山口県西部の沿岸海水に

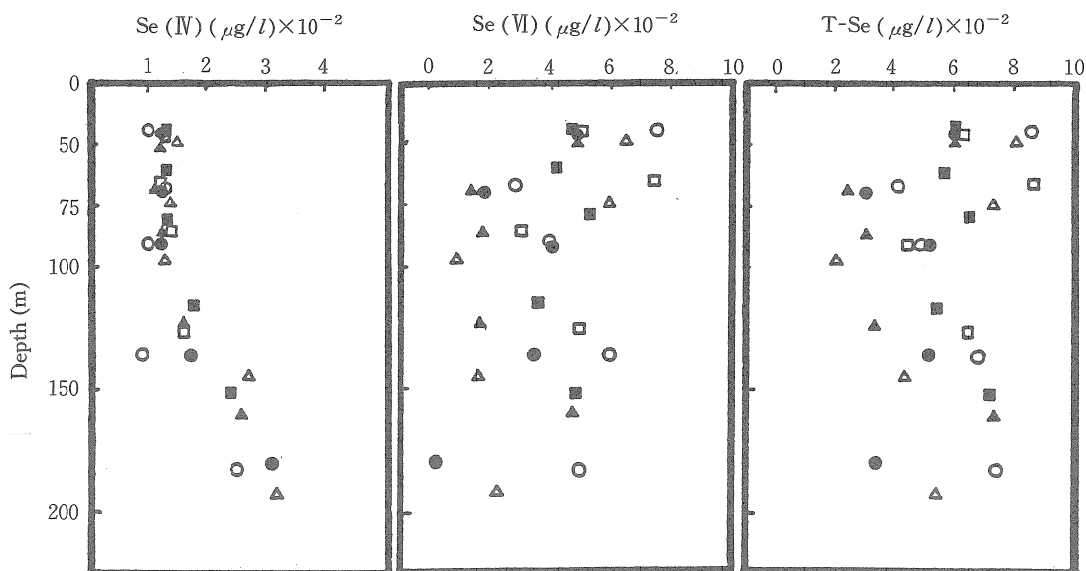


Fig. 1. The vertical distribution of Se(IV), Se(VI) and T-Se in the east Indian Ocean (○: Stn. 1; △: Stn. 2; □: Stn. 3; ●: Stn. 4; ▲: Stn. 5; ■: Stn. 6).

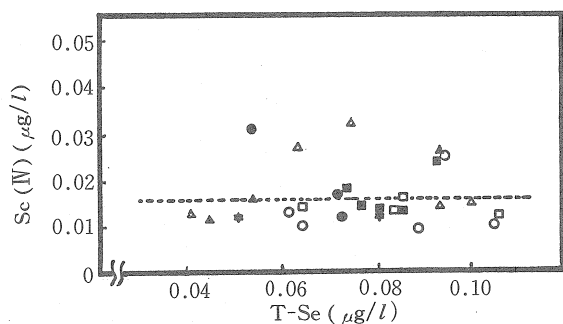


Fig. 2. Relationship between Se (IV) and T-Se in the all stations.

The characterization of each symbol refers to that in Fig. 1, and ★ refers to the overlap of ● and ▲.

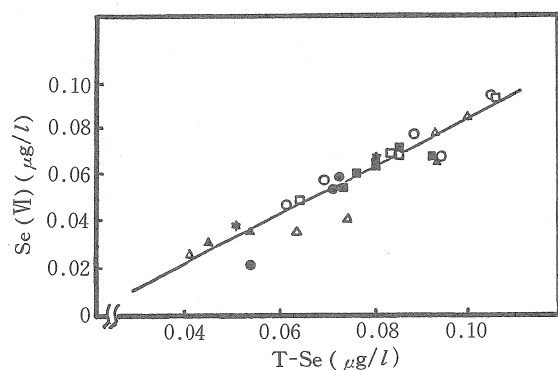


Fig. 3. Relationship between Se (VI) and T-Se in the all stations.

The characterization of each symbol refers to that in Fig. 2.

においてもまた観察された¹⁴⁾。

以上の結果から、海域が異なっても好氣的条件下の表層では、6価のセレン（セレン酸イオンとして）が優位であることが期待されるかもしれない。しかしながら、表層におけるセレンの分布をさらに詳細に議論するには、プランクトンの関与を考慮すると、今後、酸化状態別のセレン濃度の季節変動を観察する必要がある。

4 要 約

東部インド洋（水深約200mまでの）表層水中の溶存態セレンをガスクロマトグラフィーにより、酸化状態別に定量し、表層におけるセレンの酸化状態と鉛直分布について考察した。その結果、表層では6価のセレン濃度が総セレン

濃度の約80%を占め、その変動が総セレン濃度の変動に密接に関係した。また、有機態セレンは観察されなかった。一方、4価のセレン濃度は水深の増大とともに徐々に増加する傾向を示した。

謝 辞

本研究の一部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) D. V. Frost and P. M. Lish: *Ann. Rev. Pharmacol.*, 5, 259-284 (1975).
- 2) J. J. Wrench and C. I. Measures: *Nature*, 299, 431-433 (1982).
- 3) Y. Nakaguchi, K. Hiraki, Y. Tamari, Y. Fukunaga, Y. Nishikawa, and T. Shigematsu: *Anal. Sci.*, 1, 247-252 (1985).
- 4) N. Kai, T. Ueda, Y. Takeda, and A. Kataoka: *Nippon Suisan Gakkaishi*, 54, 1981-1985 (1988).
- 5) H. R. Geering, E. E. Cary, L. H. P. Jones, and W. H. Allaway: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32, 35-40 (1968).
- 6) H. V. Weiss, M. Koide, and E. D. Goldberg: *Science*, 72, 261-263 (1971).
- 7) C. J. Cappon and J. C. Smith: *Arch. Environ. Contam. Toxic.*, 10, 305-311 (1981).
- 8) N. Kai, T. Ueda, and Y. Takeda: *Nippon Suisan Gakkaishi*, 58, 1883-1886 (1992).
- 9) K. Toei and Y. Shimoishi: *Talanta*, 28, 967-972 (1981).
- 10) R. W. Fleming and M. Alexander: *Appl. Microbiol.*, 24, 424-429 (1972).
- 11) C. I. Measures and J. D. Burton: *Earth Planet. Sci. Lett.*, 46, 385-396 (1980).
- 12) O. E. Olsen and C. W. Jensen: *Proc. S. Dakota Acad. Sci.*, 20, 115-121 (1940).
- 13) G. A. Riley: *Bull. Bingham Oceanogr. Coll.*, 12, 1-126 (1951).
- 14) 甲斐徳久：未発表