

海洋におけるセレンの酸化状態と分布—Ⅱ*¹

太平洋およびベンガル湾におけるセレンの鉛直分布

甲斐徳久*²・上田 正*²・長友洪太*³・武田靖昭*⁴

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

The Vertical Distribution of Selenium in the Pacific Ocean and the Bay of Bengal

Norihisa Kai*², Tadashi Ueda*², Kōta Nagatomo*³, and Yasuaki Takeda*⁴

The vertical distribution of selenium up to the depth of 1000m in the Pacific Ocean and the Bay of Bengal was discussed by determining different oxidation states of dissolved selenium by gas chromatography with an electron—capture detector.

In both sampling locations, total selenium concentration (T-Se) and tetravalent selenium concentration {Se(IV)} tended to increase gradually with depth. Moreover, the variation of Se(IV) was influenced greatly upon that of T-Se from in surface to in deeper waters. On the other hand, organic selenium concentration (Org.Se) was considerably low and nearly constant also at both locations.

From these results, it was expected that the variation of Se(IV) would result from some biological factors.

1 緒 言

水圏におけるセレンの代謝に関する研究はこれまであまり行われていない。したがって、セレンの生物地球化学的循環は部分的にしか知られていない¹⁾。海水中に存在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最近になってわかってきた²⁾。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、われわれはすでに前報³⁾でほとんどすべての水棲生物が棲息する表層海水のセレンを酸化状態別に定量し、その分布を明らかにした。

本研究では、海洋生態系におけるセレンの循環を明らかにするための研究の一貫として、太平洋およびベンガル湾の表層から水深1000mまでの深層にわたる溶存態セレンを前報と同法で酸化状態別に定量し、両海域におけるセレン

水産大学校研究業績 第1435号, 1992年10月29日受付.

Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No. 1435. Received Oct. 29, 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-Marū, Shimonoseki University of Fisheries).

*4 現所属: 北海道釧路市桂恋116

北海道区水産研究所調査船 北光丸.

の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

太平洋およびベンガル湾においてナンセン転倒採水器を用いて採取した海水を試料とした。

太平洋については、1989年11月29日から12月2日にかけて本校練習船「耕洋丸」により、採水（4つのステーションを定めて水深100m, 200m, 400m, 600m, 800mおよび1000mの各層から採水）した海水を試料とした。ベンガル湾については、1990年5月15日から5月19日にかけて本校練習船「天鷹丸」により採水（5つのステーションを定めて太平洋の場合と同様に各層から採水）した海水を試料とした。それぞれの採水海域は表1および表2に示した。

なお、海水の前処理、ろ過法および保存瓶の洗浄については前報と同様に行った³⁾。

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（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⁴⁾。

3 結果ならびに考察

太平洋およびベンガル湾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それぞれ表1および表2に示した。これより、両海域における T-Se の分布範囲および平均は、Measures と Burton らの報告⁵⁾ とほぼ一致した。さらに Org. Se はきわめて低く、ほぼ一定であることがわかった。

次に、両海域の各水深における平均セレン濃度の分布を図1および図2に示した。両図からわかるように、特に Se(VI) の分布プロファイルが両海域間でやや異なっているが、採水時期も異なることから一概にこれを海域間の差とは考えにくい。一方、両海域とも T-Se および Se(IV) は水深とともに増加傾向を示している。そこで、両海域において T-Se の変動に Se(IV) がどのように関与するかを検討するため、T-Se と Se(IV) との一次相関を検討し、その結果をそれぞれ図3および図4に示した。これより、太平洋の試料については相関係数 $r_0 = 0.74$ 、ベンガル湾の試料については $r_0 = 0.83$ となり、いずれも有意水準 1% 以内で有意な正の相関が認められた。このことは、表

Table 1. The vertical distribution of selenium in the Pacific Ocean

Location Conc.*1 Depth (m)	12° 00' 3~15° 00' 4N, 160° 00' 1~160° 00' 6W			
	Org. Se	Se (IV) ($\mu\text{g/l}$)	Se (VI)	T-Se
100	0.00 ₀ ~0.01 ₇ (0.00 ₇) *2	0.00 ₁ ~0.01 ₅ (0.00 ₆)	0.03 ₃ ~0.04 ₈ (0.04 ₂)	0.03 ₇ ~0.08 ₀ (0.05 ₅)
200	0.00 ₂ ~0.01 ₇ (0.00 ₇)	0.00 ₄ ~0.03 ₄ (0.01 ₄)	0.03 ₄ ~0.06 ₄ (0.04 ₄)	0.04 ₃ ~0.08 ₈ (0.06 ₇)
400	0.00 ₀ ~0.00 ₇ (0.00 ₃)	0.01 ₈ ~0.06 ₅ (0.03 ₃)	0.02 ₉ ~0.07 ₁ (0.05 ₀)	0.07 ₂ ~0.10 ₆ (0.08 ₆)
600	0.00 ₀ ~0.01 ₅ (0.00 ₉)	0.01 ₁ ~0.06 ₂ (0.03 ₃)	0.03 ₆ ~0.07 ₅ (0.05 ₆)	0.05 ₅ ~0.12 ₃ (0.09 ₈)
800	0.00 ₀ ~0.01 ₄ (0.00 ₇)	0.02 ₁ ~0.08 ₀ (0.03 ₉)	0.04 ₅ ~0.08 ₄ (0.06 ₆)	0.07 ₆ ~0.16 ₉ (0.09 ₄)
1000	0.00 ₃ ~0.01 ₄ (0.00 ₈)	0.01 ₉ ~0.08 ₀ (0.04 ₂)	0.02 ₃ ~0.10 ₀ (0.07 ₀)	0.09 ₀ ~0.14 ₃ (0.11 ₉)

*1: Concentration.

*2: Each figure in parenthesis shows mean concentration.

Table 2. The vertical distribution of selenium in the Bay of Bengal

Location	9° 55' 9~10° 11' 1N, 87° 06' 3~87° 56' 8W			
Conc. *1	Org. Se	Se (IV)	Se (VI)	T-Se
Depth (m)	(μg/l)			
100	0.00 ₀ ~0.01 ₀ (0.00 ₈) *2	0.03 ₁ ~0.04 ₉ (0.03 ₉)	0.03 ₃ ~0.05 ₄ (0.04 ₃)	0.08 ₃ ~0.09 ₈ (0.09 ₆)
200	0.00 ₂ ~0.01 ₁ (0.00 ₆)	0.04 ₉ ~0.07 ₃ (0.06 ₁)	0.02 ₇ ~0.04 ₄ (0.03 ₅)	0.09 ₈ ~0.10 ₉ (0.10 ₂)
400	0.00 ₁ ~0.00 ₇ (0.00 ₇)	0.04 ₇ ~0.08 ₇ (0.06 ₅)	0.03 ₃ ~0.03 ₉ (0.03 ₇)	0.09 ₁ ~0.12 ₇ (0.10 ₆)
600	0.00 ₃ ~0.01 ₀ (0.00 ₆)	0.06 ₁ ~0.07 ₇ (0.07 ₂)	0.02 ₅ ~0.06 ₁ (0.04 ₀)	0.10 ₇ ~0.13 ₉ (0.11 ₈)
800	0.00 ₀ ~0.00 ₆ (0.00 ₃)	0.06 ₂ ~0.08 ₇ (0.07 ₇)	0.02 ₆ ~0.03 ₆ (0.03 ₁)	0.10 ₄ ~0.11 ₅ (0.11 ₀)
1000	0.00 ₁ ~0.00 ₉ (0.00 ₅)	0.06 ₈ ~0.08 ₃ (0.07 ₈)	0.02 ₇ ~0.03 ₇ (0.03 ₃)	0.10 ₉ ~0.11 ₈ (0.11 ₅)

*1: Concentration.

*2: Each figure in parenthesis shows mean concentration.

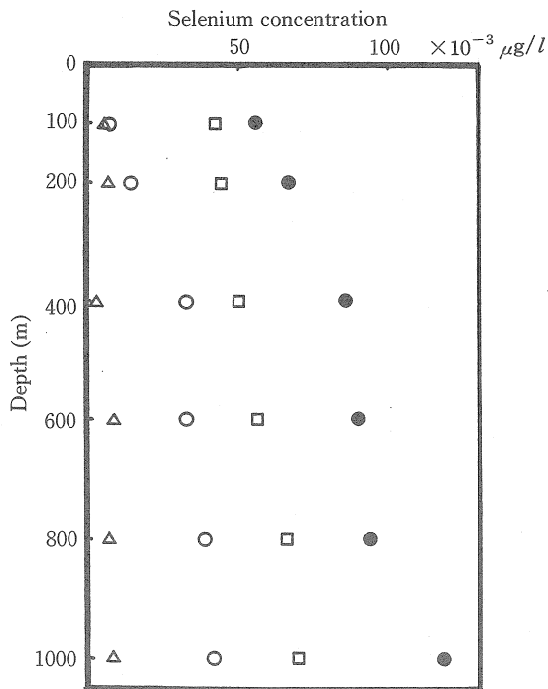


Fig. 1. The vertical profile of mean selenium concentration in the Pacific Ocean (△: Org. Se; ○: Se (IV); □: Se (VI); ●: T-Se).

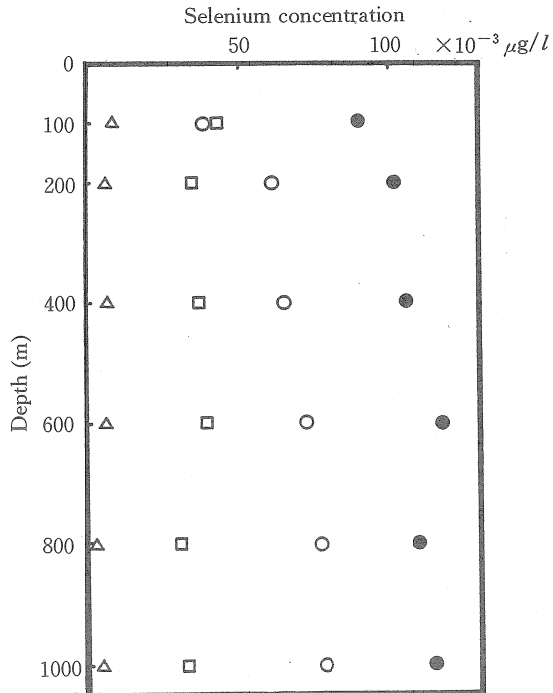


Fig. 2. The vertical profile of mean selenium concentration in the Bay of Bengal. The characterization of each symbol refers to that in Fig. 1.

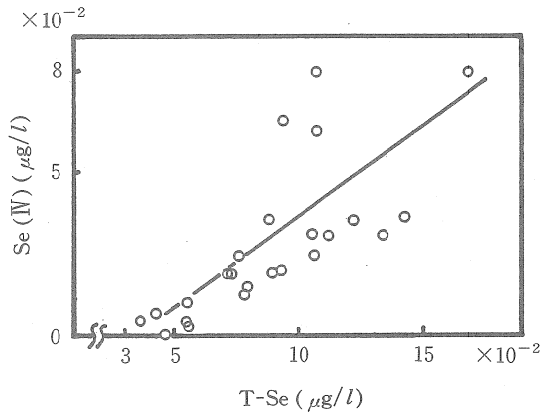


Fig. 3. Relationship between Se (IV) and T-Se at all stations in the Pacific Ocean.

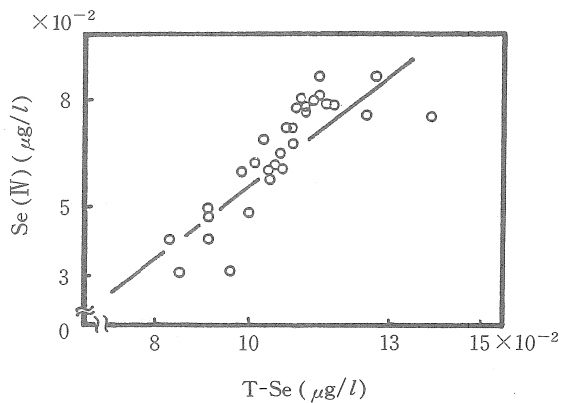


Fig. 4. Relationship between Se (IV) and T-Se at all stations in the Bay of Bengal.

層から深層にわたる T-Se の変動には、表層の場合³⁾と異なり、Se(IV) の変動が密接に関与することを意味する。そこで、Se(IV) の変動の要因として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⁶⁾のみから判断すると6価から4価への還元が起こる可能性がある。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 がきわめて低くほぼ一定であるため T-Se には変動がないと考えられる。しかしながら、T-Se は水深ととも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、たとえばリン酸態リンのような栄養塩のそれ⁷⁾とよく類似している。そこで、4価セレンは、死滅したプランクトンの分解にともなって栄養塩とともに溶出されることが期待されるかもしれない。このような考え方は、今後 Se(IV) と栄養塩との相関あるいはプランクトン中のセレンの酸化状態と分布を観察することにより、より明白となるであろう。

4 要 約

太平洋およびベンガル湾水深1000mまでの海水中の溶解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、両海域におけるセレンの鉛直分布について考察した。その結果、両海域とも総セレン濃度および4価のセレン濃度が水深とともに漸増する傾向を示した。また、4価のセレン濃度の変動は表層から深層にわたる総セレン濃度の変動に大きく影響を及ぼした。一方、有機態のセレン濃度はきわめて低く、ほぼ一定であったことから、この4価のセレン濃度の変動には、生物的要因が密接に関与することが期待された。

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、ここに謝意を表する。

文 献

- 1) D. V. Frost and P. M. Lish: *Ann. Rev. Pharmacol.*, **15**, 259-284 (1975).
- 2) Y. Nakaguchi, K. Hiraki, Y. Tamari, Y. Fukunaga, Y. Nishikawa, and T. Shigematsu: *Anal. Sci.*, **1**, 247-252 (1985).
- 3) 甲斐徳久・上田 正・長友洪太: 水産大研報, **41**, 57-60 (1993).
- 4) K. Tōei and Y. Shimoishi: *Talanta*, **28**, 967-972 (1981).
- 5) C. I. Measures and J. D. Burton: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **46**, 385-396 (1980).
- 6) H. R. Geering, E. E. Cary, L. H. P. Jones, and W. H. Allaway: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **32**, 35-40 (1968).
- 7) G. A. Riley: *Bull. Bingham Oceanogr. Coll.*, **12** 1-126 (1951).