

淀川水系のセレンのスペシエーション

中口 讓^{a,b)}、冬野正史^{c)}、山中康平^{c)}
益田晴恵^{d)}、中条武司^{e)}

Selenium speciation in the Yodo River system

Yuzuru Nakaguchi^{a,b)}, Masashi Fuyuno^{c)}

Kohei Yamanaka^{a)}, Harue Masuda^{d)}

and Takeshi Nakajo^{e)}

^{a)} *School of Science and Engineering, Kinki University*

^{b)} *Research Institute for Science and Technology, Kinki University*

^{c)} *Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Kinki University*

^{d)} *Department of Geosciences, Graduate School of Science, Osaka City University*

^{e)} *Osaka Museum of Natural History*

(Received 1, December, 2010)

Abstract

Selenium was chemically specified at 90 stations in the Yodo River system. The concentration of total selenium ranged from 0.034 to 0.339 $\mu\text{g/L}$. These values were below the regulatory limit (10 $\mu\text{g/L}$). The concentrations of selenite, selenate and organic selenium in the Yodo River system ranged from 0.000 to 0.107 $\mu\text{g/L}$, from 0.000 to 0.076 $\mu\text{g/L}$ and 0.014 to 0.198 $\mu\text{g/L}$, respectively.

Keywords: *Yodo River, Selenium, Speciation*

1. 緒言

淀川水系とは琵琶湖および琵琶湖への流入河川、琵琶湖から流れ出た淀川（瀬田川、宇治川）、桂川、木津川、猪名川、神崎川および淀川に流入する大小河川を指す。この中で淀川は琵琶湖南湖より瀬田川として流出し、山崎で京都府を流下した桂川と奈良県を流下した木津川と合流し、大小合わせて7本の支流と合流しながら大阪府北部を南西に流れ、大阪湾に注ぎ込む、全長 75km、流域面積 8528km² の自然状態の排水河川である。一方、猪名川は、川辺群猪名川町を水源とし、溪谷を南流して、屏風岩の狭窄部を通過して、

流下し、大小合わせて 42 本の支流と合流しながら大阪府・兵庫県を流下し、大阪湾に注ぎ込む、幹川流路延長 43.2km、流域面積 383km² の都市河川であり、淀川および猪名川は大阪府民の生活用水の供給源として重要な役割を果たしている。この淀川の水質については昭和 45 年から平成 18 年にかけて生物学的酸素消費量 (BOD) の経年変化が報告されているが、年々減少する傾向を示しており、平成 18 年度にはすべての測定点で 1.0mg/L にまで減少した[1]。このように淀川水系においては、BOD に代表される有機物汚染についてみると改善されていることが分かる。水質

汚濁を表す指標としてはpHやBODなどの“生活環境の保全に関する項目”の他に、重金属、農薬などの“人の健康の保護に関する水質基準”が設けられている。その中でセレンの環境基準は0.01mg/L以下と定められている。生体内においてセレンはグルタチオンペルオキシダーゼ、ギ酸デヒドロゲナーゼ、グリシンレダクターゼなどの酵素に含まれ、生体内代謝過程において重要な役割を担っている[2]、一方で、セレノシスと呼ばれる過剰症も報告されており、環境中の濃度の監視が必要とされている。このようなセレンの海洋における化学形については無機態の亜セレン酸(SeO_3^{2-})、セレン酸(SeO_4^{2-})、そして-2価の有機態(Org.Se)として存在すると考えられている。この中でも亜セレン酸は選択的に植物プランクトンに取り込まれ、その成長と増殖に大きく関わっていると考えられている[3-5]。それに対し河川水中におけるセレンのスペシエーション(化学形態別分析)については中口ら[6]やCutterら[7]の報告例のみで、ほとんど報告例がない。

そこで本研究では大阪市立自然史博物館を中心に行われた市民調査“淀川広域調査・プロジェクトY”[8]の一環として行った水質調査の際、淀川水系のセレンのスペシエーションも同時に実施した。ここでは2009年6月に採取した河川水試料中のセレンの化学形態別分布の結果について報告する。

2. 試料採取および分析

2.1 試料採取

試料採取地点をFig.1およびTable 1に示したが、本研究では2009年6月にポリエチレンバケツにて採取した河川水を用いた。採水後の試料は直ちにDISMIC (ADVANTEC 0.45 μm PTFE)を用いてろ過を行い、濃塩酸を加えて0.1M塩酸酸性として研究室に持ち帰った。

2.2 セレンの分析方法

亜セレン酸はpH=1において2,3-ジアミノナフタレン(DAN)と反応し、4,5-ベンゾピアセレンオールを形成する。生成した4,5-ベンゾピアセレンオールの蛍光波長375nm/励起波長520nmにおける蛍光強度を測定すること

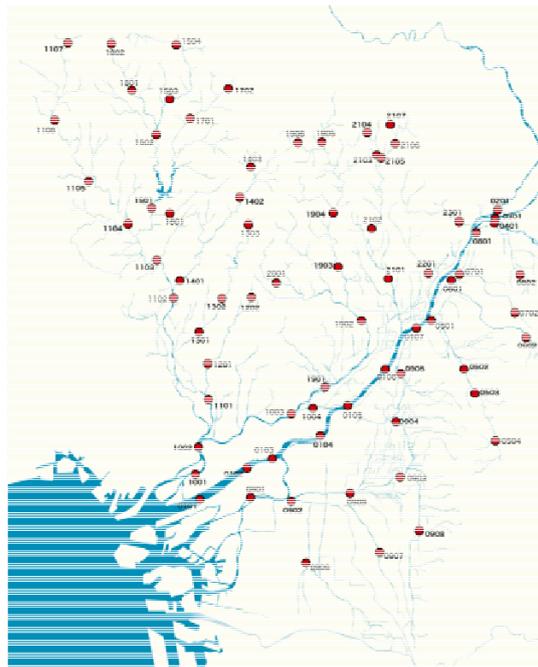


Fig.1 Sampling station in the Yodo River system

Table 1 採水地点番号、河川名、土地利用

採水地点番号	河川名	土地利用	採水地点番号	河川名	土地利用
0101	淀川	住宅地/工業地帯	1001	神崎川	工業地帯
0102	淀川	住宅地/工業地帯	1002	神崎川	住宅地/工業地帯
0103	淀川	住宅地/工業地帯	1003	神崎川	住宅地/工業地帯
0104	淀川	住宅地/工業地帯	1004	神崎川	住宅地/工業地帯
0105	淀川	住宅地/工業地帯	1101	猪名川	工業地帯
0106	淀川	住宅地/工業地帯	1102	猪名川	住宅地
0107	淀川	住宅地・林	1103	猪名川	住宅地
0201	桂川	住宅地・林	1104	猪名川	水田・畑・林・ゴルフ場
0202	桂川	住宅地	1105	猪名川	住宅地・水田・畑
0203	桂川	住宅地	1106	猪名川	水田
0204	桂川	住宅地・水田	1107	猪名川	林
0205	鴨川	住宅地	1201	千里川	住宅地
0206	高野川	住宅地・林	1202	千里川	住宅地
0301	宇治川	住宅地・林	1301	箕面川	商業地
0302	宇治川	住宅地	1302	箕面川	住宅地
0303	宇治川	林	1303	箕面川	水田・畑
0304	瀬田川	林	1401	余野川	住宅地
0305	瀬田川	住宅地/工業地帯	1402	余野川	水田
0306	大戸川	水田	1403	余野川	水田
0307	大戸川	水田	1501	一車大橋次川	住宅地・水田・畑
0401	木津川	住宅地・林	1502	大路次川	住宅地・林
0402	木津川	住宅地	1503	大路次川	水田
0403	木津川	住宅地・水田	1504	大路次川	住宅地
0404	木津川	住宅地・水田	1601	初谷川	水田・林
0501	天野川	住宅地	1701	田尻川	水田
0502	天野川	住宅地	1702	田尻川	水田・道路隣りて山林
0503	天野川	道路・植物園	1801	山辺川	水田・林
0504	天野川	畑・道路	1802	山辺川	林
0601	徳谷川	住宅地	1901	安威川	住宅地
0602	徳谷川	住宅地・林	1902	安威川	住宅地
0701	船橋川	住宅地	1903	安威川	住宅地・畑
0702	船橋川	畑	1904	安威川	林
0801	大谷川	住宅地	1905	東掛川	林
0802	大谷川	住宅地	1906	榎原川	水田
0901	堂島川	市街地	2001	鶴尾寺川	住宅地
0902	寝屋川	市街地・大阪城	2101	芥川	住宅地/工業地帯
0903	寝屋川	住宅地	2102	芥川	住宅地・水田・林
0904	寝屋川	住宅地	2103	田能川	水田・林・住宅地
0905	寝屋川	住宅地	2104	田能川	水田
0906	平野川	住宅地	2105	出次川	林
0907	第二寝屋川	工業地帯	2106	出次川	水田
0908	思智川	公園	2107	出次川	住宅地
0909	寝屋川	住宅地	2201	榎尾川	水田
			2301	水無瀬川	住宅地

により、亜セレン酸を定量することができる。この原理に基づくセレンの状態分析方法は既法[9]に従い行った。分析方法の概略を以下に示す。

亜セレン酸の分析：試料30mlを100mlビーカーに入れ、0.1%2,3-ジアミノナフタレン(DAN)溶液5ml、0.1Mエチレンジアミンジアン四酢酸-フッ化ナトリウム溶液(EDTA-NaF)溶液0.5mlを加えた。6M塩酸でpH=1に調整し、時計皿で蓋をし、50°Cの湯浴上にて20分間加温した。冷却後、分液

ロートに移し、シクロヘキサン 5ml を加え 10 分間振とうした。この操作により生成した 4,5-ベンゾピアセレンオールをシクロヘキサン中に抽出する。有機層を 10ml のガラス製遠心管にとり、3000r.p.m. で 5 分間遠心分離を行い脱水した。この抽出溶液 20 μ l をループインジェクターにより HPLC に注入した。クロマトグラム上に現れた 4,5-ベンゾピアセレンオールのピーク面積を計算し、同様の操作を行ったセレン標準溶液と比較し、検量線法により濃度を求めた。なお、空試料についても同様の操作を行い濃度計算に用いた。亜セレン酸の検出限界は、S/N=2 で 5ml シクロヘキサン中に 2pg、海水濃度に換算すると 1pM である。なお、測定値の変動係数は 3% 以内である。

セレン酸の分析：試料 20ml を 100ml ビーカーに入れ、濃塩酸 2.2ml を加えて 1.2M 塩酸酸性溶液とし、さらに臭化カリウム 2.0g を加えた。時計皿で蓋をし、85~90 $^{\circ}$ C の湯浴上で 20 分間加温した。この操作によってセレン酸の亜セレン酸へ還元した。放冷後 6M アンモニア水にて pH=1 に調整した。この後は先に示した亜セレン酸の分析を行い全無機態セレンとして定量し、その濃度から先に求めた亜セレン酸量を差し引きセレン酸濃度をもとめた。

有機態セレンの分析：試料 10ml を 100ml ビーカーに移し、濃硝酸 10ml を加え、時計皿で蓋をし、ホットプレート上で加熱分解を行い、1~2ml になるまで濃縮した。その後さらに濃硝酸 5ml と 60% 過塩素酸 1ml を加え、同様に加熱し 1~2ml になるまで濃縮した。これに 60% 過塩素酸 1ml を加え白煙が生じるまで加熱した。放冷後、6M 塩酸 5ml と 30% 過酸化水素水約 2 滴加え 5 分間煮沸した。放冷後、6M アンモニア水で pH=1 に調整し、DAN-HPLC 法を用いて全セレンの定量を行った。全セレン量として求めた分析値から先に求めた全無機態セレン量を差し引くことにより有機態セレン濃度を求めた。

3. 結果および考察

3.1 総セレンの濃度分布

総セレンの濃度分布を棒グラフにして Fig.2 に示した。総セレン濃度は亜セレン酸、

セレン酸、有機態セレン濃度を合計した濃度であり、通常環境基準として定められているのはこの濃度を指す。採水地点により濃度は大きく異なっているが、濃度が最も低かったのは大路次川上流の St.1504 で 0.034 μ g/L であった。また、最も濃度が高かったのは平野川の St.0906 で 0.339 μ g/L であった。平均濃度は 0.097 μ g/L であった。環境基準は 0.01mg/L (10 μ g/L) であり、今回分析を行った河川水試料の中に環境基準を上回るものはなかった。0.150 μ g/L 以上を示す地点は 6 地点あった。その中の 4 地点が淀川本流東側にあり、さらにその中の 2 地点が 0.200 μ g/L 以上であった。淀川本流西側の総セレン濃度の平均は 0.091 μ g/L であったのに対し、東側は 0.124 μ g/L であった。これらのことから淀川本流東側で比較的高い濃度を示す傾向があると考えられる。神崎川(St.1001-1002)、大路次川(St.1501 - 1504) 等の支流で下流に行くほど総セレン濃度が高くなる傾向が見られる。しかしこれは支流に限ったもので淀川本流ではその傾向は見られなかった。

3.2 亜セレン酸の濃度分布

亜セレン酸の濃度分布を棒グラフにして Fig.3 に示した。亜セレン酸は全体的に低い濃度を示している。最も低い濃度は検出限界以下であり、地点は 29 地点もあった。最も高い濃度は平野川(St.0906)で 0.107 μ g/L であった。平均濃度は 0.009 μ g/L であった。淀川本流西側の平均濃度は 0.009 μ g/L である。東側の平均濃度は 0.014 μ g/L であるが、最も高い値(St.0906)を除くと平均濃度は 0.009 μ g/L であり西側と東側に濃度の偏りがないことが分かる。亜セレン酸は SeO_3^{2-} の形で存在している。構造は正四面体構造の中心にセレンが位置し、3つの頂点に酸素が結合する形となっている。残りの 1 頂点に 2 つの対電子を持っているため反応性に富んでおり水酸化鉄や水酸化アルミニウムなどの除掃担体に化学的に吸着し水中から取り除かれやすい。また、海洋においては植物プランクトンなどの水棲微生物に取り込まれることが知られている。河川においても同様に生物活動により消費されている可能性は高い。そのため亜セレン酸は水系全体で低い濃度を示したものと考えられる。

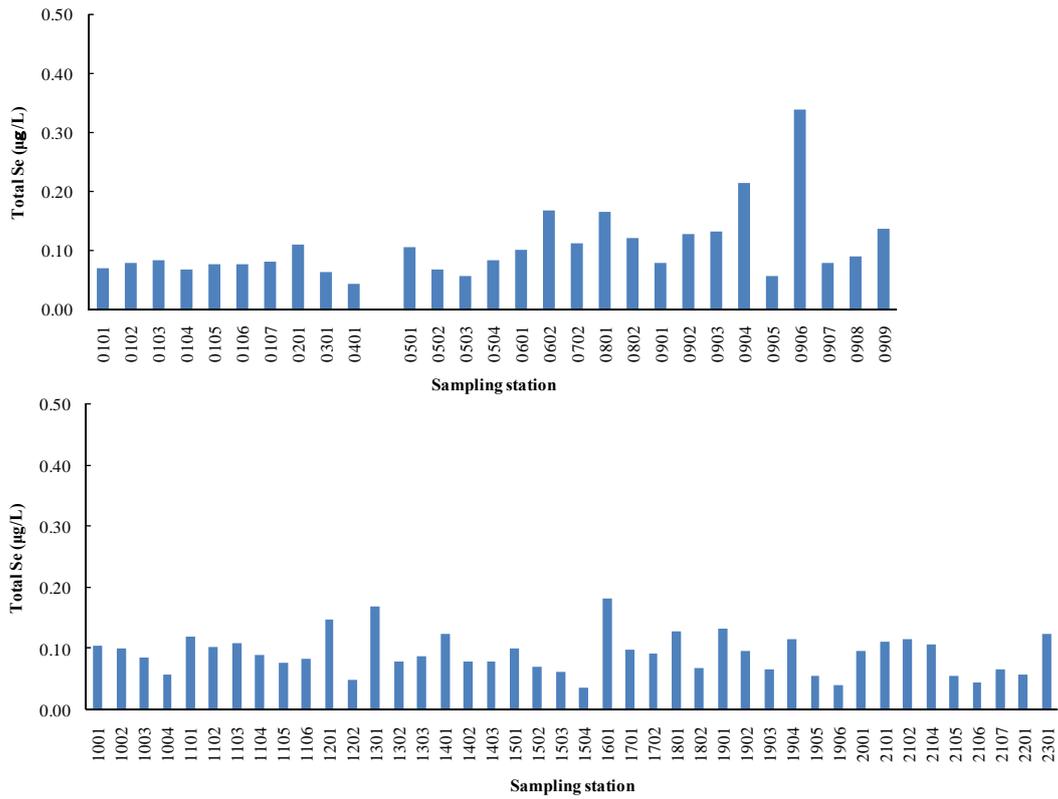


Fig. 2 Horizontal distribution of total selenium in the Yodo River system

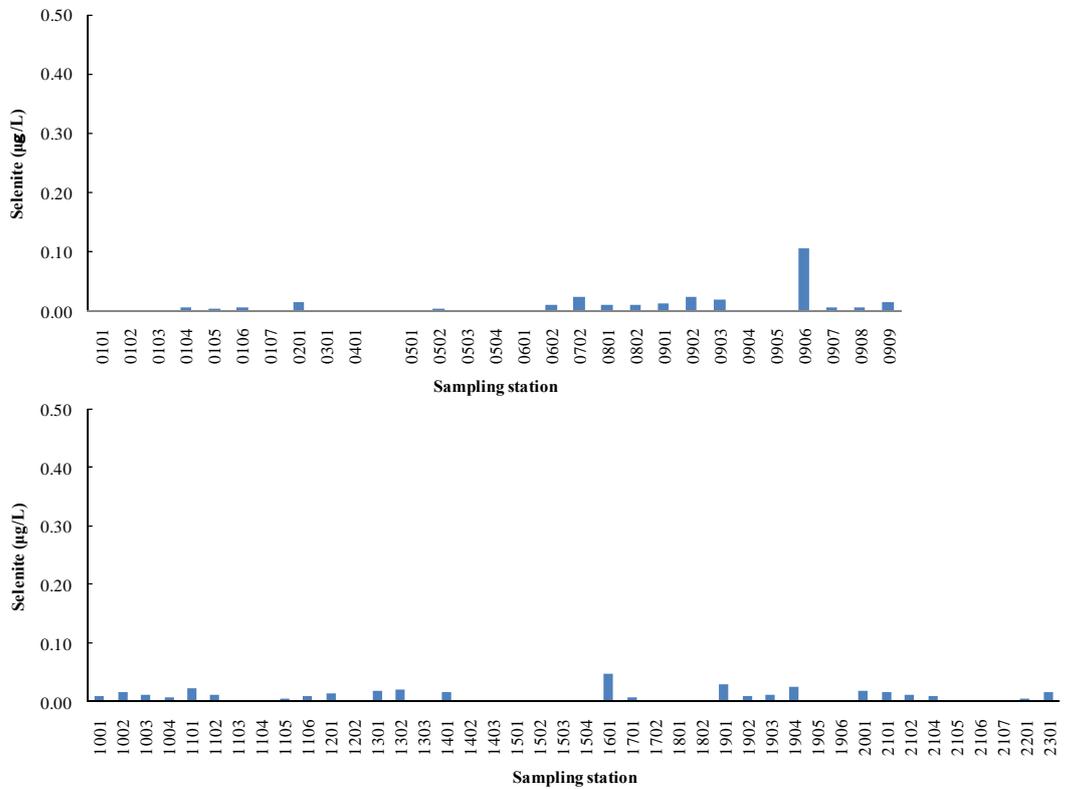


Fig. 3 Horizontal distribution of selenite in the Yodo River system

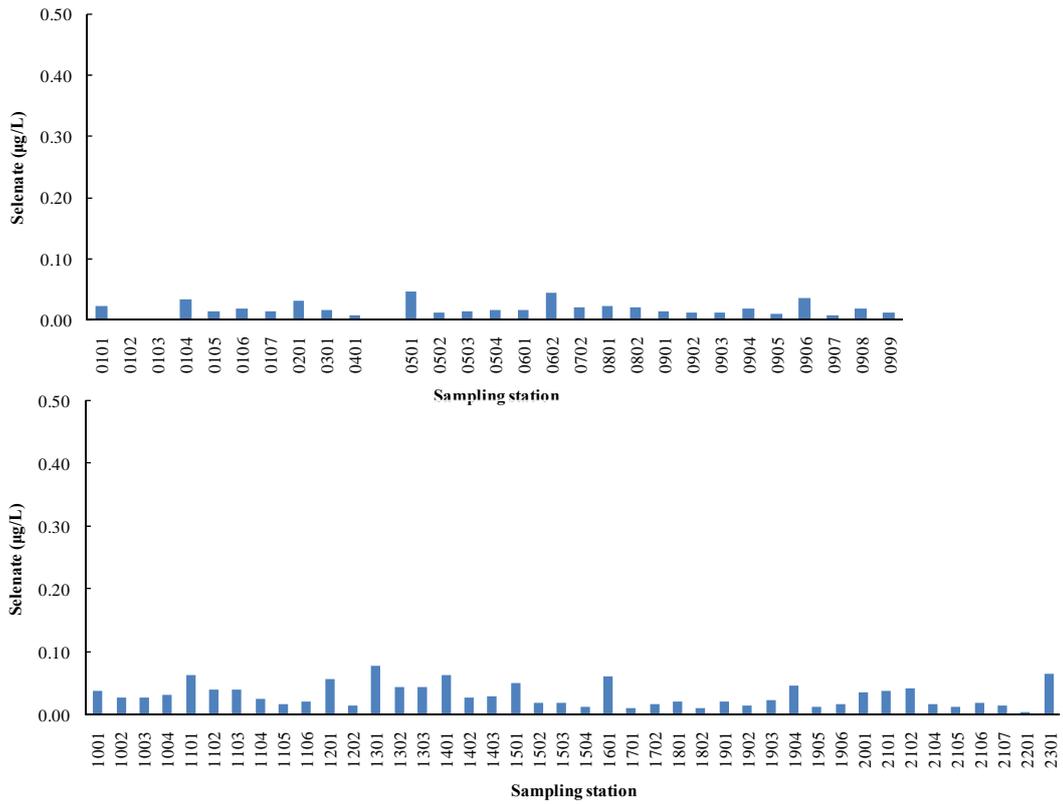


Fig. 4 Horizontal distribution of selenate in the Yodo River system

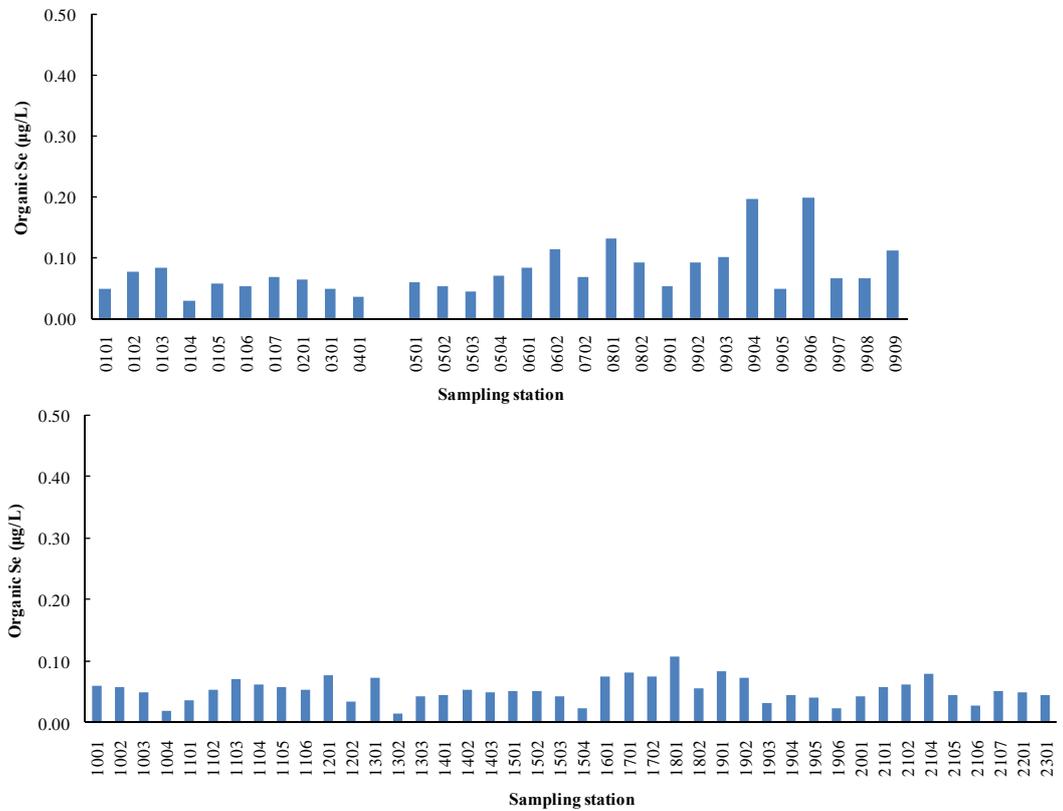


Fig. 5 Horizontal distribution of organic selenium in the Yodo River system

3.3 セレン酸の濃度分布

セレン酸の濃度分布を棒グラフにして Fig.4 に示した。最もセレン酸濃度が低かったのは淀川下流の St.0102、St.0103 の 2 地点で検出限界以下であった。最も濃度が高かったのは箕面川下流(St.1301)で $0.076 \mu\text{g/L}$ であった。平均濃度は $0.024 \mu\text{g/L}$ であった。濃度が $0.050 \mu\text{g/L}$ を超える地点はいくつかあるがそれらはすべて淀川本流西側に存在している。西側の平均濃度は $0.029 \mu\text{g/L}$ であるのに対し、東側は $0.019 \mu\text{g/L}$ であった。これらのことからセレン酸は淀川本流西側で比較的高い濃度を示す傾向があることがわかった。セレン酸は SeO_4^{2-} の形で存在していることが知られており、亜セレン酸と同様に正四面体構造をとるが、亜セレン酸とは異なり、酸素が 4 配位であるため不対電子を持たず亜セレン酸よりも安定に存在すると考えられている。従って、亜セレン酸に比べてセレン酸の方が安定に存在するため淀川水中濃度が高くなったと考えられる。

3.4 有機態セレンの濃度分布

有機態セレンの濃度分布を棒グラフにして Fig.5 に示した。最も濃度が低かったのは箕面川中流(St.1302)で $0.014 \mu\text{g/L}$ であった。最も濃度が高かったのは平野川(St.0906)で $0.198 \mu\text{g/L}$ であった。淀川水系全域の平均濃度は $0.063 \mu\text{g/L}$ であった。 $0.100 \mu\text{g/L}$ 以上を示す地点は 7 地点認められたが、そのうち 6 地点が淀川本流東側に存在している。淀川本流西側の平均濃度は $0.053 \mu\text{g/L}$ であるのに対し、東側は $0.091 \mu\text{g/L}$ である。これらのことから有機態セレンは淀川本流東側で高い濃度を示す傾向があると考えられる。また、東側に存在する $0.100 \mu\text{g/L}$ 以上の 6 地点のうち 4 地点が住宅地や工場などが多い地域に存在することから、これら有機態セレンの起源は生活排水の可能性が高い。また海洋において有機態セレンはセレノメチオニンやセレノシステインに代表されるセレノアミノ酸として存在すると考えられている。これらは植物プランクトンなどの生物活動により排出され増加すると考えられており[4]、海洋表層では高い濃度を示すことが知られている。今回分析を行った河川水試料において有機態セレンの占める割合が多いことから活発な

生物活動の影響も起源の 1 つと考えることができる。

4. まとめ

本研究では近畿地方を流下する淀川水系におけるセレンの溶存状態別の分布挙動を調査した。その結果、総セレン量は環境基準値を超える地点はなかった。また総セレン濃度は淀川本流東側の方が西側より高い傾向があった。亜セレン酸は枯渇している地点も多く、低い濃度で検出されていた。亜セレン酸はセレンの 3 つの化学種の中で最も反応性に富むため、鉄やアルミニウムなどの除掃担体に化学吸着し水中から取り除かれやすいためと考えられた。さらに、亜セレン酸が海洋と同様に生物活動を行う過程で消費されることも亜セレン酸が淀川水系全体で濃度が低かった原因の一つと考えられる。セレン酸は淀川本流西側で比較的高い濃度を示した。セレン酸は亜セレン酸より安定した構造をしており、生物活動においても亜セレン酸から消費されるためセレン酸が枯渇している地点は認められなかった。有機態セレンは淀川本流東側で高い濃度を示す傾向があった。有機態セレンは三つの状態の中で総セレンに占める割合が最も高かった。有機態セレンは植物プランクトン等の生物活動により排出され増加すると考えられており、淀川水系全域での生物活動が活発であることを示していると考えられた。

謝辞

この研究を実施するに当たり、淀川河川水の試料採取に協力していただいた、大阪市立自然史博物館友の会ならびに琵琶湖博物館・みずかけはしのメンバーの方々に、謝意を表します。

またこの研究は科学研究費補助金(平成 20 年~22 年度基盤研究 C、課題番号 20605021 「市民参加による淀川水系生物環境総合調査とその博物館学的意義(研究代表者:大阪市立自然史博物館・中条武司)」、日本生命財団学術的総合研究助成(平成 19~21 年度)「環境保全と地盤防災のための大阪平野の地下水資源の健全な活用法の構築(研究代表者:

大阪市立大学・益田晴恵) の助成を受けて行われた。

引用文献

[1] 大阪府 (2008) 公共用水域水質等データベース

http://www.epcc.pref.osaka.jp/center_etc/water/data_base/index.html

[2] 木村修一、左右田健治(1987) 微量元素と生体、秀潤社

[3] Hattori, H., Nakaguchi, Y., Kimura, M. and Hiraki, K. (2001) The determination of selenium species in sea water by DAN-HPLC method, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., **55**, 333-339

[4] Cutter, G.A. and Bruland, K.W. (1984) The marine biogeochemistry of selenium: a reevaluation, Limnol.Oceanogr., **29**, 1179 – 1192

[5] Nakaguchi, Y. Takei, M. Hattori, H. Arii, Y. and

Yamaguchi, Y. (2004) Dissolved selenium species in the Sulu Sea, the South China Sea and Celebes Sea, Geochemical J., **38**, 571-580

[6] Nakaguchi, Y. and Hiraki, K. (1993) Selenium(IV), Selenium (VI) and Organic Selenium in Lake Biwa, the Yodo River and Osaka Bay, Geochemical J., **27**, 367-374

[7] Cutter, G.A. and Cutter, L.S.(2004) Selenium biogeochemistry in the San Francisco Bay estuary: changes in water column behavior, Estuarine coastal and shelf science, **61**, 463-476

[8] 大阪市立自然史博物館編、第41回特別展解説書「みんなでつくる淀川大図鑑 山と海をつなぐ生物多様性」(2010)、

[9] Hattori, H., Nakaguchi, Y., Saito Y. and Hiraki K. (2001) The determination of selenium species in sea water by DAN-HPLC method, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., **55**, 333-339.