

微量必須元素に関する生物地球化学的研究

中 口 譲*

1. はじめに

海水中で微量元素とはその濃度が 1 mg/L 以下で存在する元素とされ、これら微量元素の多くは生物の機能を維持するために必須のものもある。また微量必須元素の多くは生体内において酵素の活性中心として働くことが知られており、例えばセレンはグルタチオンペルオキシダーゼ、亜鉛はペプチダーゼ、アルコール脱水素酵素、銅はモノアミンオキシダーゼ、マンガンはピルビン酸カルボキシラーゼ、ニッケルは血清中のニッケルプラスミン酵などが知られている。また鉄は赤血球に含まれるタンパク質のヘモグロビンに含まれており、ヘモグロビンは酵素の運搬に関与していると考えられている。これら微量必須元素の海水中濃度は塩素やナトリウムなどの主要成分とは異なり、世界の海洋で大きく異なっており、さらに水深によっても濃度差があるため、その分析は困難されてきた。1980 年代からクリーン採水技術の進歩、分析装置の進歩に伴う検出限界濃度の向上、脱塩と濃縮操作の進歩に伴い確からしい分析値が報告されるようになった。ここでは 3 つの分子種で存在するセレン、GEOTRACES 研究計画のキーパラメータのアルミニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、銅、カドミウム、鉛の海洋における分布とその支配する要因に関して述べる。

2. 海水中のセレンの分析方法

セレンを検出する方法としては吸光光度法、蛍光光度法、原子吸光法、誘導結合プラズマ発光分

析法、マイクロ波プラズマ発光分析法、誘導結合プラズマ質量分析法などがある。吸光光度法では、亜セレン酸をビスムチオール II, 3, 3'-ジアミノベンジジン（北里と佐伯, 1959）などと錯形成させ、有機溶媒に抽出して吸光度を測定する方法が用いられてきた。蛍光光度法では、亜セレン酸を 2, 3 ジアミノナフタレンと錯形成させ、生成した 4, 5 ベンゾピアセレンールの蛍光を測定する方法（平木ら, 1973；玉利ら, 1979）がある。原子吸光分析法ではセレンは塩酸酸性化で水素化ホウ素ナトリウムと反応させると水素化セレンを生成し、それを加熱した石英管に導く水素化物原子吸光法（玉利ら, 1992）が用いられている。ICP 発光分析においても水素化物発生法を併用した方法（Welna et al., 2017）、ICP 質量分析法では高速液体クロマトグラフィーを併用した方法（Sathrugnan and Hirata, 2004）も用いられている。電気分析によってもセレンは分析することができる（Locatelli and Torsi, 2000）。

海水中のセレンの分析に関しては、まずその濃度が nmol/kg オーダーであることから濃縮法が、さらに溶存種が 3 つ（亜セレン酸、セレン酸、有機態セレン）あることから、状態別分析法（スペシエーション）が必要である。海水中のセレンのスペシエーションとしては、Measures らは電子捕獲ガスクロマトグラフィー法で GEOSECS I のステーションで亜セレン酸とセレン酸の鉛直分布を報告している（Measures et al., 1980）。また Cutter は水素化物発生原子吸光分析法で亜セレ

*近畿大学理工学部教授

ン酸, セレン酸, 総セレン濃度から亜セレン酸+セレン酸濃度を差し引くことにより有機態セレン(-II)の濃度を求めている(Cutter, 1985). 近畿大学では蛍光法を用いた方法(Nakaguchi et al., 1985)を確立し, さらにその方法を発展させて蛍光検出-高速液体クロマトグラフ法へと発展させた(Hattori et al., 2001). 分析法の概略を以下に示す. 亜セレン酸は海水試料のpHを1に調整して, 2,3-ジアミノナフタレン(DAN)を加え加温することにより蛍光性錯体の4,5-ベンゾピアセレンオールを生成させる. 生成したこの錯体をシクロヘキサンに抽出し, HPLCに導入しコスモシール5SLカラムで夾雑物から分離した後, 励起波長375 nm/ 蛍光波長520 nmにおける蛍光強度を測定することにより亜セレン酸の濃度を求める. セレン酸は直制定量ができないので, 海水試料中のセレン酸を塩酸酸性下で臭化カリウムを用いて亜セレン酸に還元する. 還元操作の後, 先に示した亜セレン酸の分析操作を行い, 亜セレン酸+セレン酸の含量である全無機態セレン濃度が求められる. 全無機態セレン濃度から先に求めた亜セレン酸濃度を差し引くことによりセレン酸濃度が計算できる. 有機態セレン濃度は海水試料に濃硝酸と過塩素酸を加えて加熱分解した後, 還元操作を行い, 試料中のセレンを全て亜セレン酸とする. 先の亜セレン酸の分析操作を行い, 全セレン量を求める. 全セレン濃度から先に求めた全無機態セレン濃度を差し引くことにより有機態セレン濃度が計算できる.

3. スールー海, セレベス海, 南シナ海のセレン

試料採取点を図1に示したが, 海水試料は白鳳丸KH96-5次およびKH-02-4次研究航海にてレバーアクション・ニスキ採水器で採取した. スールー海は北に南シナ海, 南にセレベス海があり, 南シナ海の海水は太平洋を起源としており, 南シナ海からスールー海に海水が流れ込んでいる. スールー海のポテンシャル水温は南シナ海やセレベス海よりも高い値を示すユニークな水塊特性を

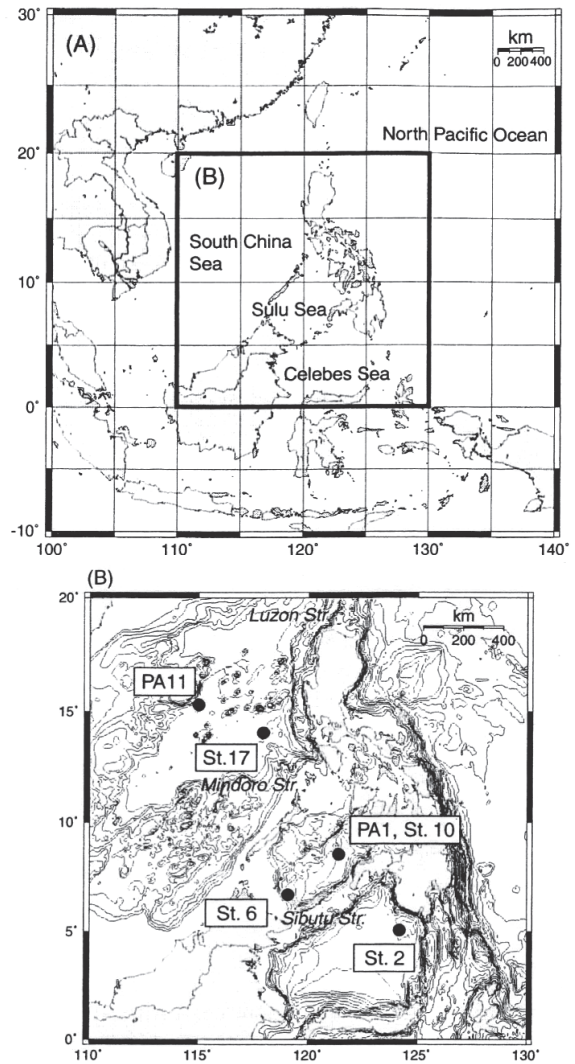


図1. スールー海, セレベス海, 南シナ海の試料採取点 (PA: KH-96-5 St: KH-02-4)

示している. 代表例として図2に南シナ海の総セレン, 亜セレン酸, セレン酸, 有機態セレン濃度の鉛直分布を示した(Nakaguchi et al., 2004). 総セレン, 亜セレン酸, セレン酸の鉛直分布は表層で少なく水深が深くなるにつれて増加するリサイクル型分布を示した. セレン分子種の中でも特に亜セレン酸は栄養塩のケイ酸と有意な高い正の相関性を示した. また, この研究ではFDOM(蛍光性有機化合物)の分析を行った. Cobleらによると海水中のFDOMの中には大きく分けて腐植様蛍光物質(励起波長310 nm/ 蛍光波長420 nm)とタンパク様蛍光物質(励起波長270 nm/ 蛍光波長330 nm)が見出されている. スールー海, セレベス海, 南シナ海の海水試料中のFDOMの

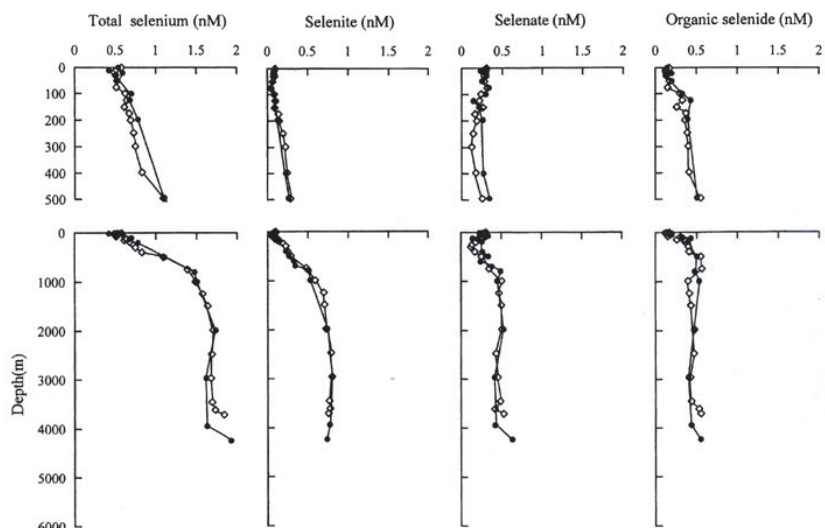


図2. 南シナ海の総セレン, 亜セレン酸, セレン酸, 有機態セレン濃度の鉛直分布 (●: KH-96-5 ◇: KH-02-4)

分析を行った。その結果、励起波長 300–330 nm, 蛍光波長 380–420 nm に蛍光極大ピークが認められた。この FDOM の蛍光強度の鉛直分布を図 3 (A) に示したが、表層で低く、水深 1000 m にかけて増加し、水深 1000 m 以深では蛍光強度に変化は無く一定の値を示した。FDOM と有機態セレンの関係を図 3 (B) に示したが、南シナ海 (St.17) において有意な高い相関関係 ($r = 0.89$, $n = 19$) を示し、スルー海においても有意な正の相関関係 ($r = 0.70$, $n = 16$) を示したことから、これら海域において有機態セレンは腐植様 (フルボ酸) として存在する可能性が示唆された。

4. 海水中の生物活性微量重金属の同時定量法

海水中の生物活性微量金属の中でも Al, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Cd, Pb は GEOTRACE 研究計画にキーパラメータに位置付けられており、全世界の海洋でその分布挙動の解明が求められている (SCOR, 2007)。検出に用いる分析装置としては検出限界から考えると誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) が有効である。しかしこの ICP-MS を用いても共存する Na や Cl の干渉により海水を直接導入することはできない。宗林, 南らは日立ハイテクノロジーズが開発したキレート樹脂 NOBIAS PA-1 を用いて海水中の Al, Mn, Fe, Co,

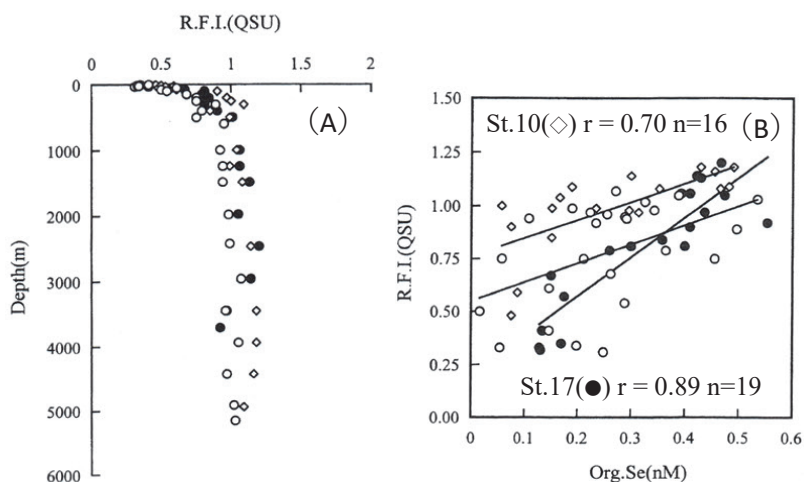


図3. セレベス海 (○ St.2), スルー海 (◇ St.10), 南シナ海 (● St.17) の蛍光性有機物の蛍光強度の鉛直分布 (A) と蛍光性有機物の蛍光強度と有機態セレン濃度との関係 (B)

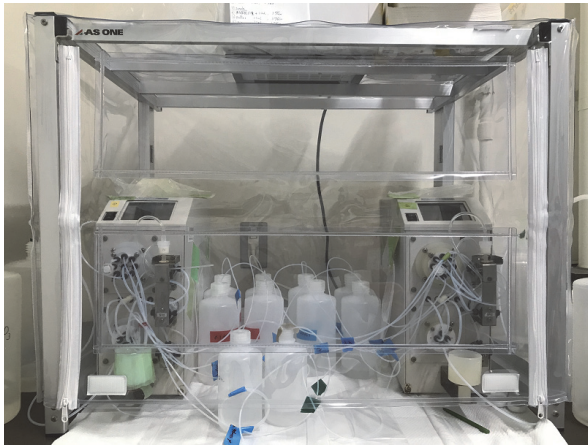


図 4. 自動固相抽出装置

Ni, Zn, Cu, Cd, Pb を半自動で脱塩・濃縮し、ICP-MS で検出する方法を確立した (Sohrin et al., 2008; Minami et al., 2012). 濃縮装置図を図 4 に示した. この方法を用いて東シナ海, 日本海, オホーツク海の生物活性微量元素を分析した.

5. 東シナ海の生物活性微量元素の分布

東シナ海の生物活性微量元素の分布挙動について調査した (Nakaguchi et al., 2021). 東シナ海の海水試料は白鳳丸 KH-15-3 次研究航海で採取した. 試料採取点を図 5 に示したが, T-S ダイアグラムの結果からは AND26 は大陸棚上にあり, 長江希釈水 (CDW) の影響を受けていることがわかった. それ以外の採水点 (AND06, 22, 31, 34) は北太平洋を起源とする黒潮水である. 分析した成分は海水試料を 0.22 μm 孔径のフィルターでろ過した溶存成分 (Dissolved metals: dMs), 海水試料をろ過せず pH が 2.2 となるよう塩酸を添加して長期間保存した後 0.22 μm 孔径のフィルターでろ過した全可溶性成分 (Total dissolvable trace metals: TdMs) である.

溶存態微量元素 (dMs) の表層から 1500 m にかけての鉛直断面図を図 6 に示したが, CDW を起源とする dMs は dAl, dMn, dCo, dNi, dCu, dPb であった. スキャベンジ型といわれる dAl, dMn は表層で濃度が高く深度とともに濃度は減少するが, dMn は AND31 (AND22) の底層で濃度が急激に上昇している. dFe や dCo は水深

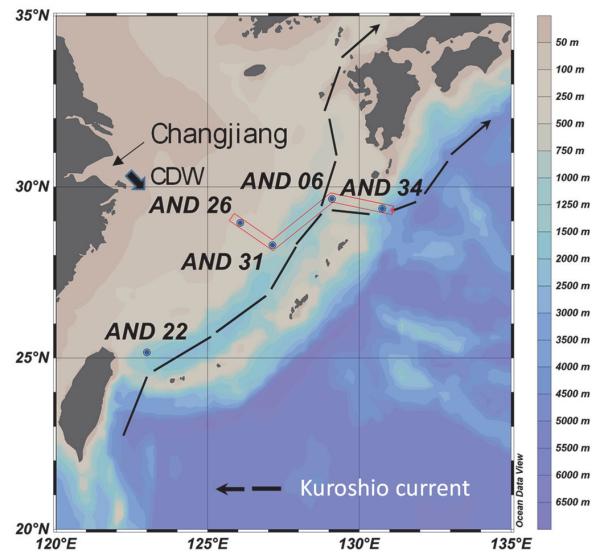


図 5. 東シナ海の試料採取点

500 m に高濃度域が認められた. dNi, dCu, dZn, dCd はほとんど同じ分布傾向を示し, 表層で濃度が低く, 深度が深くなるにつれて濃度が増加するルサイクル型分布を示した. dPb は水深 200~300 m 付近に高濃度ピークが認められた.

lpMs の表層から 1500 m にかけての鉛直断面図を図 7 に示したが, lpAl, lpMn, lpFe, lpCo, lpPb は大陸棚 (AND26) の底層で高濃度をしめした. これら成分の中で lpAl と lpFe はいずれの採水点においても似た分布を示した.

6. 日本海およびオホーツク海の生物活性微量元素の分布

日本海およびオホーツク海の生物活性微量元素の分布挙動について調査した (Nakaguchi et al., 2022). 日本海およびオホーツク海の海水試料は白鳳丸 KH-10-2 次研究航海で採取した. 試料採取点を図 8 に示した. 日本海は水温が表層から 300 m にかけて急激に減少し 1000 m 以深では 0.3 $^{\circ}\text{C}$ 以下の日本海固有水 (Japan Sea Proper Water: JSPW) が存在している. 採水点 CR34, 41, 47, 58 線上の溶存態生物活性微量元素の表層から 4000 m の鉛直断面図を図 9 に示した. dAl は東シナ海とは異なり表層で濃度は低く, 水深が深くなるにつれて濃度が増加するリサイクル型分布を示した. dMn, dCo や dPb は表層で濃度が高

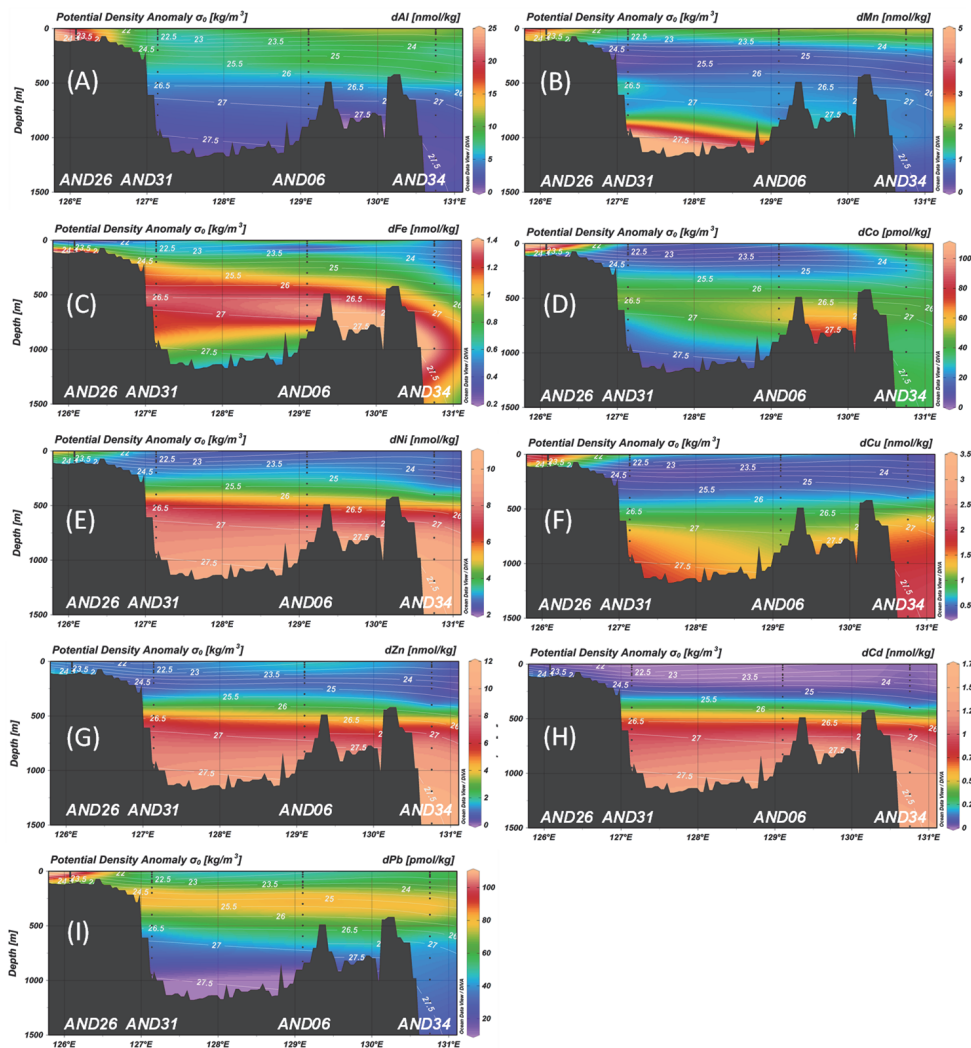


図 6. 東シナ海における生物活性微量元素の鉛直断面図

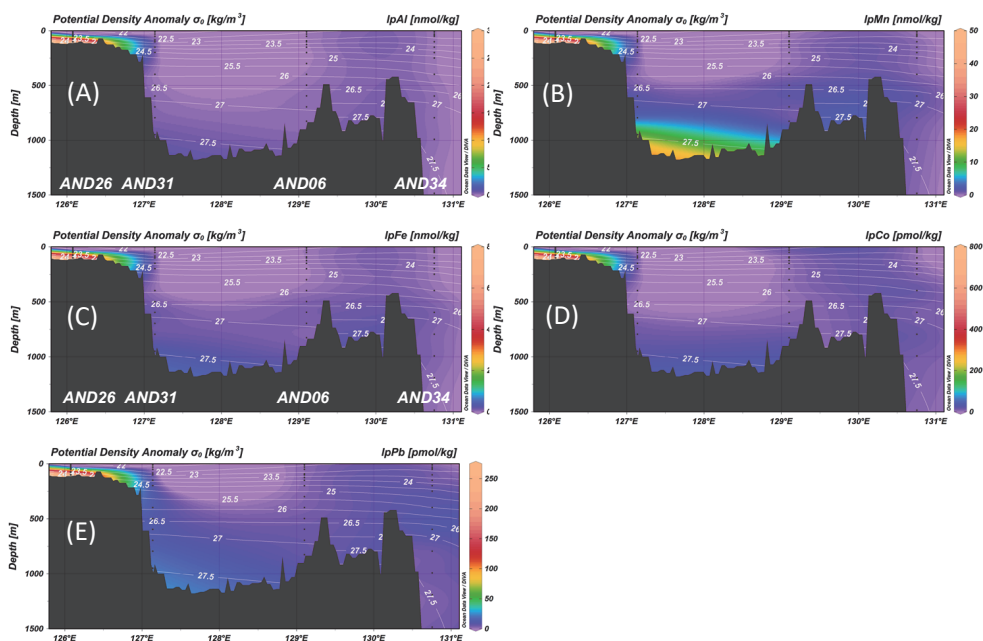


図 7. 東シナ海における置換活性粒子態 (IPMs) の鉛直断面図

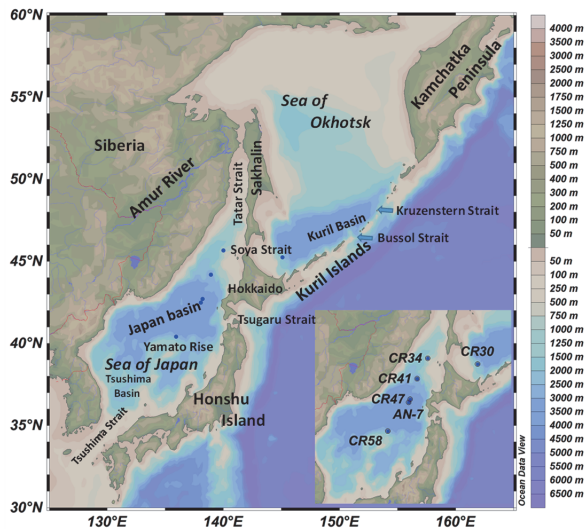


図 8. 日本海およびオホーツク海における試料採取点

く、水深が深くなるにつれて濃度が減少するスカベンジ型分布を示した。dFe, dNi, dCu, dCd は濃度が小さく、水深が深くなるにつれて濃度が

増加するリサイクル型分布を示した。dZn は外洋ではリサイクル型分布を示すことが知られているが、日本海においては表層から 500 m までは濃度が増加するが、500 m 以深では濃度が減少する傾向を示した。

7. lpAl と lpFe の関係

tdMs から dMs を差し引いた濃度 lpMs (Labile particulate metals) は置換活性粒子態金属と定義され、主に (1) 金属酸化物、水酸化物、硫酸塩、炭酸塩、(2) 金属表面に吸着している金属イオン、(3) 有機物と錯形成している金属イオン、などと考えられている。今回分析した微量金属の中で lpMs の存在が確認された元素は Al, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Pb でその中でも lpAl と lpFe の間には有意な正の相関関係が認められた。日本海とオホー

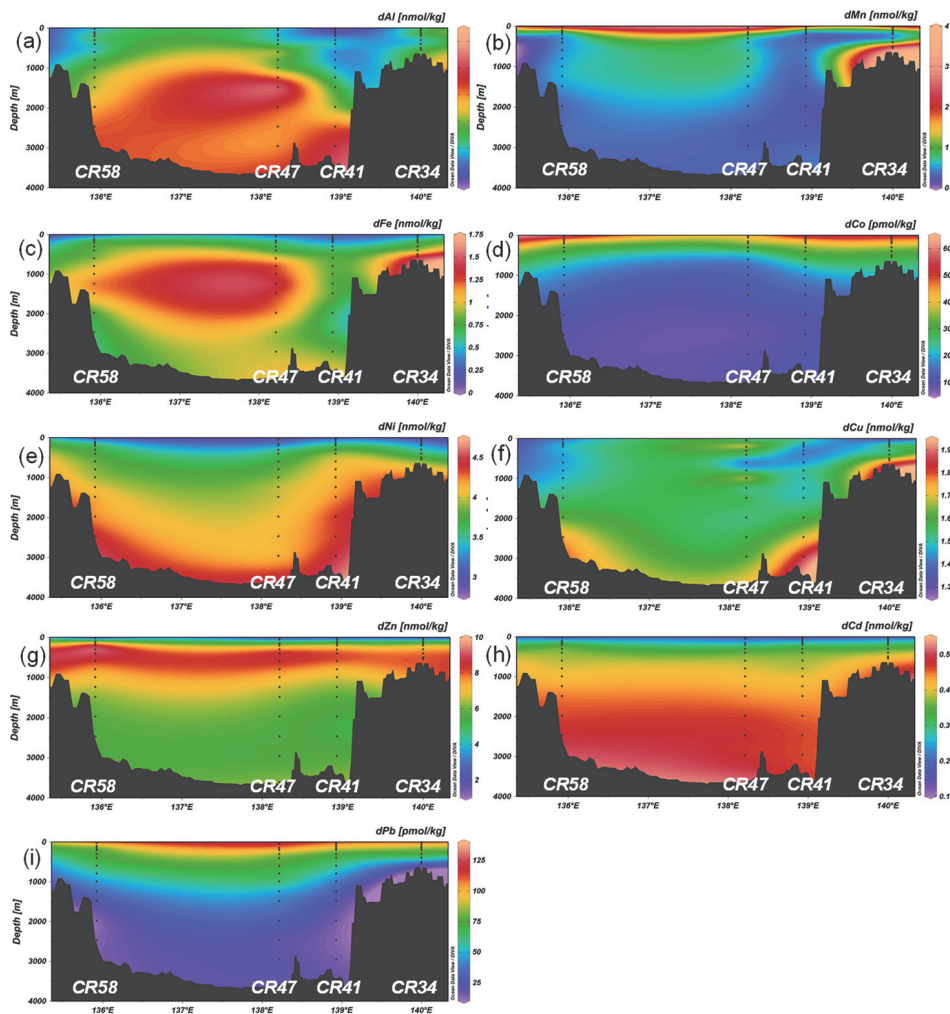


図 9. 日本海における生物活性微量金属の鉛直断面図

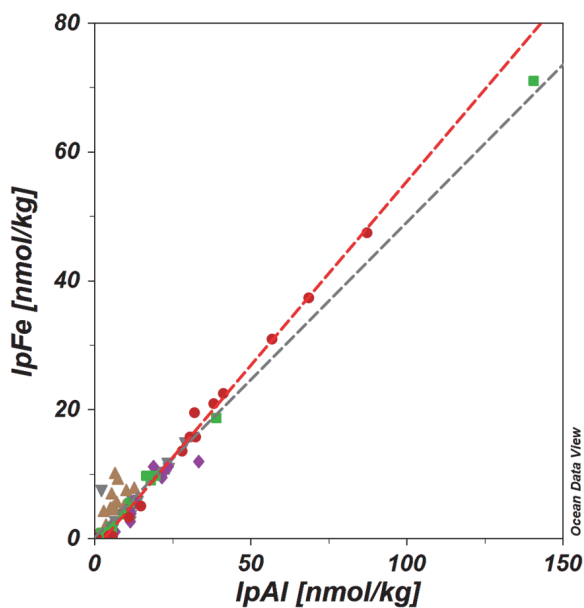


図 10. 日本海およびオホーツク海の lpAl と lpFe の関係

ツク海の結果を図 10 に示したが、同様な傾向は東シナ海や北太平洋においても認められた。Al と Fe は tdMs に占める lpMs の割合は大きく、日本海における lpAl/tdAl は 0.87 ± 0.08 ($n = 55$)、lpFe/tdFe は 0.85 ± 0.13 ($n = 54$)、オホーツク海では lpAl/tdAl は 0.94 ± 0.07 ($n = 13$)、lpFe/tdFe は 0.77 ± 0.23 ($n = 13$) であり、総濃度に占める lpMs の割合が大きいことが分かる。この原因としては Al と Fe は地殻上部の主成分であるため、陸地から大気や河川を介して日本海やオホーツク海に大量に供給されたためと考えられる。また、日本海とオホーツクの平均 lpFe/lpAl 比は、それぞれ 0.57 ± 0.47 ($n = 53$) と 0.43 ± 0.18 ($n = 13$) で オホーツク海の大陸棚水

(DSW) から収集された浮遊粒子の Fe/Al 比は 0.18~0.52 と近い値であり (Shigemitsu et al., 2013)。これらの値は、地殻の平均 Fe/Al 比 0.33 (Taylor, 1964) や日本海の島々で収集されたエアロゾルの平均 Fe/Al 比 0.32~0.36 (Kang et al., 2011; Mukai et al., 1990) とも近い値を示し、これらの結果から lpAl と lpFe が岩石生成源によって支配されていることが示唆された。

8. 東シナ海、日本海およびオホーツク海の生物活性微量元素の起源

EF_{crust} は大気中の元素の起源推定に用いられる手法 (Rahn, 1976; Nriagu and Pacyna, 1988) で、以下の式で表される。

$$EF(dM) = (dM/dAl)_{\text{seawater}} / (M/Al)_{\text{upper crust}}$$

地殻中の (M/Al)_{crust} は Rudnick と Gao (2005) の値を用いて計算した。東シナ海、日本海、オホーツク海の結果を表 1 に示したが、東シナ海、日本海、オホーツク海の EF (dFe) はそれぞれ 0.24, 2.1, 2.8 と 1 に近く、dFe が地殻起源であることがわかった。dFe 以外の元素の EF 値は $10^2 \sim 10^6$ であり、これら元素が地殻以外の人為起源に由来する可能を指摘した。

9. 坪田式クリーン採水器と近年のクリーン採水器との比較

1980 年代に文部科学省科学研究費「海洋の動

表 1. 東シナ海、日本海、オホーツク海の水深 60 m 以浅の dMn, dFe, dCo, dNi, dZn, dCd, dPb の EF 値

	East China Sea*	Sea of Japan	Sea of Okhotsk
EF (dMn)	$(2.3-5.0) \times 10$	$(1.5-8.8) \times 10^2$	3.7×10^2
EF (dFe)	0.067-0.57	0.75-2.9	1.4-4.0
EF (dCo)	$(1.1-8.1) \times 10$	$(2.9-8.0) \times 10^2$	$(3.1-9.8) \times 10^2$
EF (dNi)	$(0.59-1.9) \times 10^3$	$(0.69-1.9) \times 10^4$	
EF (dCu)	$(3.0-6.9) \times 10^2$	$(0.61-1.6) \times 10^4$	$(0.47-1.1) \times 10^4$
EF (dZn)	$(0.81-6.9) \times 10^2$	$(0.40-1.9) \times 10^4$	$(0.10-1.0) \times 10^4$
EF (dCd)	$(0.53-2.3) \times 10^4$	$(0.47-1.3) \times 10^6$	$(2.3-3.0) \times 10^5$
EF (dPb)	$(1.4-3.5) \times 10^2$	$(2.8-7.3) \times 10^3$	$(0.62-1.6) \times 10^3$

*Nakaguchi et al. 2020

的構造に関する基礎的研究」(研究代表者 金森悟先生 名大・水圏研)が行われ, その中の重金属のワーキンググループが行った研究の中に「新しい無汚染採水器の開発」があった. この無汚染採水器の開発は坪田博行(広大・総合化学), 室住正世(室蘭工大), 金森悟(名大水圏研)により行われた. これまでの採水では, 採水器はワイヤーに直に取り付けられていたことからワイヤー(鉄や鉛)の影響を受け, 鉄を含む多くの微量元素の正確な値を得ることができなかった. 海外ではPattersonらが無汚染採水器の開発を試みており, 日本においても無汚染採水器の開発が必須となった. 坪田らが開発した無汚染採水器の写真を図11に示したが, この採水器はアクリル製の筒の中に純水の詰まったジャバラ式のポリエチレンバックがセットされ, 採水はメッセンジャーでカットされたパイプがワイヤーから離れた場所で海水試料の採取を開始するとともに, バックの下に取り付けられたおもりにより, バックが下方に伸びた際に試料を吸引するシステムとなっている. 1984年に実施された白鳳丸KH-84-3次航海において当時広島大学の大学院生だった下島公紀

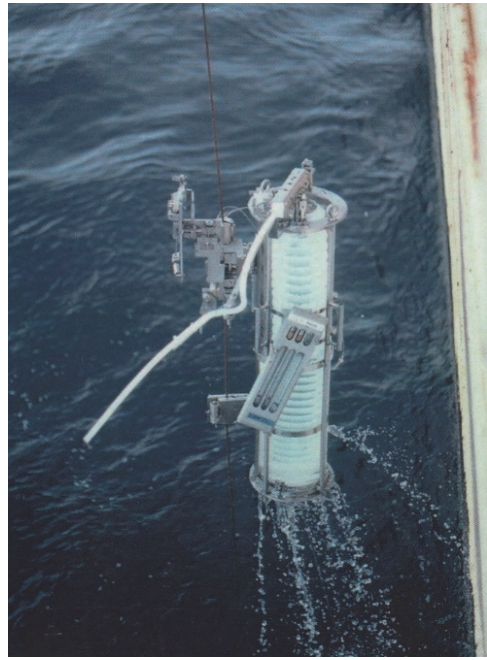


図11. 坪田式クリーンサンプラー(坪田博行先生追悼文集より)

さん(現東京海洋大)が分析し博士論文で発表したデータと白鳳丸KH-10-2次研究航海で採取した海水試料から得られたデータを比較した結果を図12に示した. dMn, dZn, dCdについてはほとんど濃度に変化がないことが分かる. それに対しdFe, dCo, dCuは2010年に比べ1984年が高い

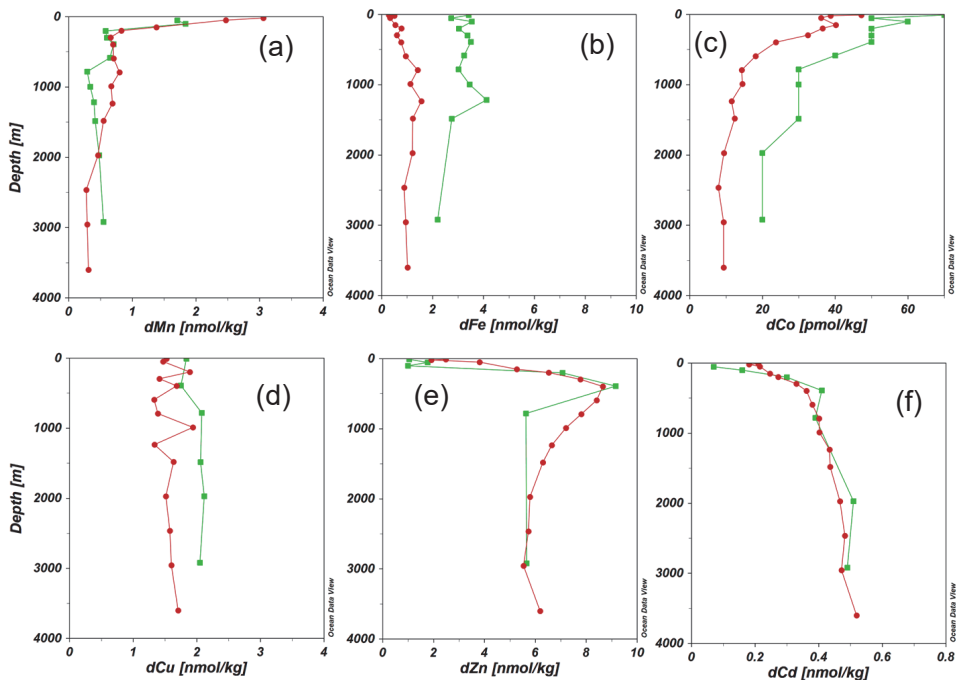


図12. KH-84-3(1984年)とKH-10-2(2010年)のdMn, dFe, dCo, dCu, dZn, dCdの濃度比較

値を示した。これは、試料の汚染というより、試料のろ過にもちいたフィルターの孔径の違いと考えられる。1984年は孔径0.45 μmで2010年は0.22 μmである。これらの結果は1980年代の日本の海洋化学の技術がいかに優れていたかを示す事例の代表例である。

最後に

私は生れたのは東京都ですが、父の仕事の関係で生後間もなく富山に引っ越しました。私は正直言って勉強は得意ではなく、高校受験に失敗しました。失意の中にあつた私を勇気づけるため父は高校1年生の夏休みにアメリカはカリフォルニアへ1カ月間、語学留学させてくれました。その当時は1ドル360円の時代ですから費用負担は大きかったと思います。父は日本電信電話公社（現在のNTT）の高岡支局の勤務医をする傍ら、趣味の考古学に没頭し、自宅の車庫を研究室にして実験を行っていました。現在の大学の様に大学や文科省からの研究費は勿論無く、自分のお小遣いで研究を行なっていましたが、私たち家族が困ることなく生活させてもらいました。その父は私が高校3年生の時に肝硬変を発病し、入退院を繰り返しながらも仕事を続けました。私が近畿大学に進学し4年生の時、就職か？進学か？悩んだときに病床の父に相談したところ「大学ではいい師と巡り合えたなら、大学院の進学し、さらに博士の学位を取得しなさい」とのアドバイスをもらいました。その後私が4年生の12月27日に父は他界しました。私の好きなミュージシャンが「私の人生にとって一番大切なことはご縁とご恩です」。私の人生にとって一番大切なことは近畿大学に進学し、平木敬三先生に出会えたこと、そして博士課程に進学し、研究船白鳳丸に乗船し、全国の海洋化学を研究する研究者、大学院生の方々の出会えたことが“ご縁”だと思います。また“ご恩”とは研究を遂行するに当たり、研究に従事してくれた近畿大学の学生さん、研究費をサポートしてくれた共同研究者の方々です。ありがとうございます。

した。

謝辞

この度の海洋化学学術賞受賞に際し、ご推薦を頂いた平木敬三先生、学術賞選考委員の先生方、大学に残り海洋研究を続けるきっかけとなった研究航海で一緒した乗船研究者、船員の皆様、大学での研究をサポートして頂いた近畿大学工学部地球化学研究室の卒業生、大学院生の皆様方に厚く御礼申し上げます。下島公紀博士、宗林由樹博士には特にお礼申し上げます。

引用文献

- Cutter, G.A. and Bruland, K.W. (1984) The marine biogeochemistry of selenium: A reevaluation. *Limnol. Oceanogr.*, 29, 1179–1192.
- Hattori, H., Nakaguchi, Y., Saito, Y., Hiraki, K. (2001) The determination of selenium species in sea water by DAN-HPLC method. *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, 55, 333–339.
- 平木敬三, 由井収, 平山宏, 西川泰治, 重松恒信 (1973), 海水中のセレンのけい光定量, 分析化学, 22(6), 712–718.
- Kang, J., Choi, M.S., Yi, H.I., Song, Y.H., Lee, D., Cho, J.H., 2011. A five-year observation of atmospheric metals on Ulleung Island in the East/Japan Sea: Temporal variability and source identification. *Atmos. Environ.* 45, 4252–4262. [https://doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.04.083](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.083).
- 北里資郎, 佐伯勇次 (1959) 鉍石中の微量セレンの定量法, 分析化学, 8(7), 422–428
- Locatelli, C. and Torsi, G.(2000) Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. *Microchem. J.*,

65(3), 293–303.

- Measures, C.I. and Burton, J.D. (1980) The vertical distribution and oxidation states of dissolved selenium in the Northeast Atlantic Ocean and their relationship to biological processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 46, 385–396.
- Minami, T., Konagaya, W., Zheng, L., Takano, S., Sasaki, M., Murata, R., Nakaguchi, Y., Sohrin, Y., 2015. An off-line automated preconcentration system with ethylenediaminetriacetate chelating resin for the determination of trace metals in seawater by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 854, 183_190. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.11.016>.
- Mukai, H., Ambe, Y., Shibata, K., Muku, T., Takeshita, K., Fukuma, T., Takahashi, J., Mizota, S., 1990. Long-term variation of chemical composition of atmospheric aerosol on the Oki Islands in the Sea of Japan. *Atmos. Environ. Part A General Topics* 24, 1379_1390. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90044-N](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90044-N).
- Nakaguchi, Y., Hiraki, K., Tamari, Y., Fukunaga, Y., Nishikawa, Y., Shigematsu, T. (1985) Fluorometric determination of inorganic selenium (IV), selenium (VI) and organic selenium in natural waters. *Anal. Sci.*, 1, 247–252.
- Nakaguchi, Y., Ikeda, Y., Sakamoto, A., Zheng, L., Minami, T., Sohrin, Y., 2021. Distribution and stoichiometry of Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in the East China Sea. *J. Oceanogr.* 77, 463–485. <https://doi.org/10.1007/s10872-020-00577-z>.
- Nakaguchi, Y., Sakamoto, A., Asatani, T., Minami, T., Shitashima, K., Sohrine, Y. Distribution and stoichiometry of Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in the Seas of Japan and Okhotsk. *Mar. Chem.* 241, 104108, doi.org/10.1016/j.marchem.2022.104108 (2022)
- Nakaguchi, Y., Takei, M., Hattori, H., Aarii, Y., Yamaguchi, Y. (2004) Dissolved selenium species in the Sulu Sea, the South China Sea and the Celebes Sea. *Geochem. J.*, 38(6), 571–580.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134–139.
- Rahn, K.A., 1976. Silicon and aluminum in atmospheric aerosols: crust-air fractionation? *Atmos. Environ.* 10, 597–601.
- Rudnick, R.L., Gao, S. 2005. Composition of the continental crust, in Rudnick R.L. (Ed.) *The Crust Treatise on Geochemistry*, Elsevier-Pergamon, New York pp. 1_64.
- Sathrugnan, K. and Hirata, S. (2004) Determination of inorganic oxyanions of As and Se by HPLC–ICPMS. *Talanta*, 64(1), 237–243.
- SCOR Working Group, 2007. GEOTRACES – An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chem. Erde - Geochem.* 67: 85_131. <https://doi:10.1016/j.chemer.2007.02.001>.
- Shigemitsu, M., Nishioka, J., Watanabe, Y.W., Yamanaka, Y., Nakatsuka, T., Volkov, Y.N., 2013. Fe/Al ratios of suspended particulate matter from intermediate water in the Okhotsk Sea: Implications for long-distance lateral transport of particulate Fe. *Mar. Chem.* 157, 41–48. <https://doi:10.1016/j.marchem.2013.07.003>.
- Sohrin, Y., Urushihara, S., Nakatsuka, S., Kono, T.,

- Higo, E., Minami, T., Norisuye, K., Umetani, S., 2008. Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICPMS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. *Anal. Chem.* 80, 6267-6273. <https://doi.org/10.1021/ac800500f>.
- 玉利祐三, 平木敬三, 西川泰治 (1979) 2,3-ジアミノナフタレンを用いるたい積物中のセレンのけい光定量, *分析化学*, 28(3), 164-169.
- 玉利祐三, 吉田昌子, 高木晋, 茶山健二, 辻治雄, 日下讓 (1992) 水素化物生成原子吸光法による生物試料中のセレンの定量, *分析化学*, 41, T77-T81.
- Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28, 1273-1285.
- Welna, M., Szymczycha-Madeja, A., Pohl, P (2017) Critical evaluation of strategies for single and simultaneous determinations of As, Bi, Sb and Se by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, 167, 217-226.