

40. セレン

[物質名] セレン; Se

CAS=7782-49-2

40.1 物理化学的性状

金属セレンは灰色の光沢のある固体。室温で安定。硫黄に性質が似ているが、硫黄よりは非金属性に乏しい。主な原子価は、-2価、+4価、+6価。多くの金属元素、非金属元素と化合してセレン化物をつくる。セレン化合物の中では4価が最も安定である。

名称	セレン	亜セレン酸ナトリウム	セレン酸ナトリウム	セレン化水素
化学式	Se	Na ₂ SeO ₃	Na ₂ SeO ₄	H ₂ Se
原子/分子量	78.96	172.9	189.0	80.98
比重	4.80		3.10	2.12(-42)
融点	217.4/0.043mm			-65.7
沸点	736			-41.3
溶解度	--	68g/100g(20°C)	83.4g/100ml(35°C)	377cc/100g(4°C)

参考文献

化学大辞典(1964)共立出版。

40.2 生産量及び用途

平成元年のセレンの生産量は470tで、輸出・輸入量はそれぞれ374t、58tであった。セレンは古くからガラス、窯業方面で使用されていたが、それに加えて近年は半導体材料、光電池、コピー感光体などの用途がある。銅合金、アルミ合金などへの添加も行われている。

参考文献

11691の化学商品(1991)化学工業日報社。

40.3 分析方法

3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法が工場排水試験の公定法となっている(JISK0102-67)が、感度は十分でない。現在セレンの主な分析法として、蛍光光度法、原子吸光法、中性子放射化分析法の3つがあげられる。

蛍光光度法としては、2,3-ジアミノナフタレン(DAN)を用いたWatkinsonの方法¹⁾が一般的である。この方法での検出下限は30pgといわれるが、試薬の純度や汚染に注意を払うことで、1~2ヶタ下限を下げるのが可能である。DANは4価のセレンのみと反応するため、試料中のセレンを完全に4価にする必要がある。逆にこの特性を生かして、酸化数の異なるセレンを別々に分析することも可能である。

原子吸光法の場合、フレーム法は感度の点でほとんど実用的でないが、水素化物発生法により試料中セレンをセレン化水素にしてフレーム中に導入すると高い感度がえられる。この場合も試

料中セレンを4価にそろえる必要がある。10mlの検水を用いると0.5μg/Lの検出下限をえられる²⁾。フレームレス原子吸光法をセレン分析に適用する試みが続けられており、ゼーマン効果によるバックグラウンド補正、マトリクス修飾剤による感度の増加などさまざまな工夫により、煩雑な試料の前処理を必要とせず、簡便にμg/Lオーダーの分析ができるようになってきている³⁾。

中性子放射化分析法は、正確さ、精密さ、および多元素同時分析能の点ですぐれているといわれている。しかし分析に原子炉と長い時間を必要とする点で一般的な方法とはならない。

上記以外の分析法としてICP質量分析法も適用可能で、セレンの検出下限として0.05μg/L程度がえられる。

参考文献

- 1) Watkinson, J.H. (1966) Fluorometric determination of selenium in biological materials with 2,3-diaminonaphthalene, Anal. Chem., 38, 92-97.
- 2) Draft presented for WHO drinking water quality guideline for selenium, 1990.
- 3) Carnrick, G.R., Manning, D.C., and Slavin, W. (1983) Determination of selenium in biological materials with platform furnace atomic absorption spectroscopy and Zeeman background correction, Analyst, 108, 1297-1312.

40.4 環境中での挙動

セレンの平均地殻存在量は0.05mg/kgである。土壌中セレン濃度は地域的な変動が大きく、中国での調査によると、0.06~10.7mg/kgの幅があった¹⁾。世界的にみても土壌中セレン含量が低い国(北欧の一部、ニュージーランド、アメリカの一部など)と高い国(アメリカの一部、中南米の一部など)があることが知られている。北欧では、土壌中セレン濃度を高くするために、セレンを含む肥料を用いている国もある。

陸水のセレン含量は、概ね0.002~0.003mg/Lレベルである²⁾。非汚染地域でも9mg/Lという高濃度のセレンが検出されることもあるが、多くの場合、0.5mg/Lを越えることはない。河川は年間7×10⁶kgのセレンを海洋へ運ぶという試算がある³⁾。飲料水に関しては、0.01mg/Lを越えることはなく、ブルガリアで<0.002mg/L⁴⁾、スウェーデンで0.00006mg/L⁵⁾、ドイツで0.0016~0.0053mg/L⁶⁾といった値が報告されている。アメリカでは25万人が0.01mg/Lを越えるセレンを含む飲料水を使用している⁷⁾。中国の高セレン地域では、0.05~0.16mg/Lの飲料水が使用されている¹⁾。

大気中セレンの起源として、粒子状のものは土壌のまきあげや火山活動が考えられ、土壌や水中のセレンが、微生物の活動の結果、揮発性セレン化合物となってガス状で存在しているものと考えられている。銅の精錬場などは人為的なセレン発生源である。大気中セレンのバックグラウンド値は極域や大西洋上でえられた0.04ng/m³以下というレベルである¹⁾。

参考文献

- 1) WHO (1987) Environmental Health Criteria 58 Selenium, WHO, Geneva.
- 2) US NAS/NRC (1976) Selenium, Washington DC, National Academy of Science, National Research Council, Assembly of Life Sciences, Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants.
- 3) Bertine, K.K. and Goldberg, E.D. (1971) Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle, Science, 173, 233-235.
- 4) Gitsova, S. (1973) Presence of selenium in drinking waters in Bulgaria, Khig Zdraveopazvane., 16, 557-561.
- 5) Lindberg, P. (1968) Selenium determination in plant and animal material, and in water. A methodological study, Acta Vet. Scand., suppl. 23, 48.

- 6) Oelschlager, W. and Menke, K.H. (1969) Concerning the selenium content of plant, animal, and other materials. II The selenium and sulfur content of foods, Z. Ernahrungswiss., 9, 216-222.
- 7) ICAIR Life Systems, Inc. (1985) Final draft for the drinking water criteria document on selenium, Health Effects Branch, Criteria and Standards Division, Office of Drinking Water, US EPA, Washington.

40.5 人の健康への影響

(1) 吸収・分布・代謝・排泄

水溶性セレン化合物の多くはよく吸収される。セレン(IV)はげっ歯類などに比べて、反すう動物、ヒトでは吸収効率が悪い。セレノメチニン、セレノシステインなどはヒトで75~97%、ラットで80%以上吸収される。肺からの吸収も一般的によい。吸収されたセレンはセレン(IV)もセレン(VI)も、セレナイドに還元されて、その後の代謝をうける。セレンの血中運搬には、ラットの場合セレノプロテインPとよばれるタンパクが関与する。セレンの一部はアミノ酸と結合し、グルタチオンパーオキシダーゼそのほかのタンパクに取り込まれる。吸収されたセレンはすみやかに各臓器に分布する。濃度が高い順に列挙すると、腎>肝>脾>精巣>心>肺>脳である。

セレンは摂取量の50~70%が尿中に排泄される。その化学形態として、ジメチルセレンやトリメチルセレノニウムがある。メチル化はセレンの無毒化に大きな役割を果たしていると考えられている。なお大量にセレンが投与された場合、おそらくジメチルセレンとして呼気中にも排泄される。実験によると、セレン(IV)の体内からの排泄は、3つの段階を経て行われ、第1、2、3段階の生物学的半減期はそれぞれ1日、8~20日、100日である。セレノメチオニンの形で摂取した場合、第3段階の半減期は230日となる。

(2) ヒトへの健康影響

二酸化セレンの職業的蒸気曝露により粘膜の過敏化、気管支炎、高熱、嘔吐、肺炎などがみられた。セレン化水素(0.7mg/m³)の場合は上記に加え、極度の倦怠感、めまいなどがみられる。二酸化セレンの場合、汗と反応して皮膚に重度の火傷を起こすことがある。

1160mgのセレン(VI)を誤飲した15歳の少女は、20分後に胃洗浄をした。刺激感・心電図の変化・肝機能障害・痛み・ニンニク臭の呼気など、いずれも軽度の症状があった。当初血清セレン濃度は3.1μg/ml、2日後は0.21μg/mlだった。

1.8%の量不明の亜セレン酸を誤飲した3歳の少年、セレン酸爆発事故で曝露した44歳の男性(血清セレン18.4μg/ml、尿2.11μg/ml)はいずれも死亡した。

量不明のセレン(IV)を摂取した5人の男性は食欲不振・下痢・腹痛・振せんなどの症状を呈し、その時の血清セレンは0.4~0.8μg/ml、尿中排泄量は1175~4365μg/日だった。12mg/gのセレン(IV)および23mg/gの形態不明セレンをふくむ穀類食10gを食べたところ嘔吐・下痢・けいれん・上腕のしびれがあり、数日で回復したが、その後も不整出血・脱毛がみられた。健康食品として25mgセレン(IV)を摂取した12人は食欲不振・嘔吐・爪の変形・毛髪の乾燥および脱毛がみられた。

土壌のセレン濃度が高い地域でみられる障害として、アメリカ・サウスダコタ(尿中セレン0.2~1.98μg/ml)では胃腸障害・皮膚の脱色が、ベネズエラでは子供に爪の変形・脱毛・皮膚炎が、中国では爪の異常・手足の皮膚炎がみられ、重症例では胃腸障害・神経症状がみられた。中国の場合、セレン摂取量は5mg/日と見積られ、毛髪セレンは32.2μg/g、血中3.2μg/ml、尿2.68μg

/mlであり、調査の結果1mg/日が毒性の臨界量と見積られている。

(3) 短期毒性

多くの実験動物で、セレン(IV)、(VI)、セレノメチオニン、セレノシステインを投与すると、1.5~6mg Se/kgの投与量で死亡する。標的臓器は中枢神経系で、肝毒性も顕著であった。

(4) 長期毒性及び発がん性

ラットにおける実験で、5mg/kg dietで成長阻害、6.4mg/kgで肝障害・巨脾症、8mg/kgで貧血、脾臓肥大、死亡率の上昇がみられた。3~5mg Se/Lの飲料水で、成長ホルモン産生および循環量低下がみられた。

家畜類で、blind staggers、およびアルカリ病とよばれるセレン中毒症が古くから知られている。前者は視覚異常・食欲低下・まひを、後者は食欲不振・るいそう・脱毛・蹄の異常・肝硬変をひきおこす。

ラットでは、セレン化合物により肝がん、肉腫の発生を示す実験があるが、実験デザインなどの点で信頼性がない。

マウスでは3mg/lのセレン(VI)、2mg/lの酸化セレン含有飲料水摂取による発がんの増加は確認されていない。26mg/kg dietと10mg/kg bwのセレンの強制経口投与(3週間)により、ある1系統の雄マウスにのみ肝がん発生した。3~15mg/kg/日の硫化セレン投与により14/49(雄)、21/50(雌)、20~100mg/kg/日で22/49(雌)に肝細胞がんが、後者の投与量で12/49(雌)に肺胞/気管支がんが発生した。

(4) 生殖及び胎仔毒性

鳥・魚・羊・豚においてセレン(IV)、(VI)、セレノメチオニン、セレノシステインによる生殖毒性が知られている。げっ歯類ではセレン(VI)3mg/l飲料水で生殖毒性がみられたが、セレン(IV)ではみられなかった。

ハムスターでは、0.9mgセレン、1回静注で、催奇形性・胎児に対する毒性共に確認できなかった。0.9~1.8mg/lの飲料水、マウスでは胎児成長遅延のみみられ、催奇形性はなかった。25~300μg/kg bw/日のセレノメチニン曝露により、サルの母胎に毒性が発現したが、催奇形性は確認できなかった。

ヒトの場合、亜セレン酸に曝露した5人の妊娠女性のうち、1人のみ出産に至り、両側性内反足であった。5人の女性の尿中セレン濃度に上昇はみられなかった。

(5) 遺伝毒性

Salmonella typhimurium TA100を用いた系では、セレン(VI)には塩基対置換がみられたが、セレン(IV)ではみられなかった。

ヒト繊維芽細胞系を用いた実験ではセレン(IV)単独ではDNA修復の増加がみられなかったが、GSH1mM存在下、10μMセレン(IV)では陽性であった。セレノシステイン100μMでもDNA修復が増加した。

リンパ球ではセレン(IV)(7.9μM)とGSHの同時曝露でSCE増加がみられた。ハムスターV79で、セレン(IV)でSCE増加、セレン(VI)では陰性だった。ハムスター骨髄細胞ではセレン(IV)で染色体切断、SCEとも上昇する。

40.6 水生生物への影響

無機セレンに関する急性毒性データは13種の淡水動物に対して得られており、340μg/Lから42.

400 μg/Lまでの範囲にある。10種の生物に対しては、連続流れ系で測定されたものである。多くのデータは亜セレン酸化合物についてのもので、セレン酸化合物よりも若干毒性が高い可能性がある。亜セレン酸化合物は、魚類や無脊椎動物に対して蓄積性の毒性を示し、致死を伴う。亜セレン酸化合物の慢性毒性データは2種の甲殻類（ミジンコ）と2種の魚類についてのものがある。藻類に対する毒性データから、緑藻類は動物よりも感受性が高い可能性が示唆される。最も低い藻類の毒性濃度は50 μg/Lである。魚の筋肉や魚全体の濃縮係数は8から78の値が報告されている。

無機セレンに関する海水生物に対する急性毒性濃度はタラ（haddock）の599 μg/Lからシープヘッドミノウ（sheepshead minnow）の67,100 μg/Lまでの範囲が得られている。無脊椎動物は、魚類よりも一般的に感受性が高く、急性毒性濃度は600 μg/Lから4,600 μg/Lの範囲にある。亜セレン酸化合物に対する慢性毒性濃度は、シープヘッドミノウ（sheepshead minnow）とオキアミ（mysid shrimp）に対して、それぞれ676??（印刷が不鮮明）μg/L、135 μg/Lが報告されている。急性/慢性毒性濃度の比は、感受性が低いシープヘッドミノウ（sheepshead minnow）が11でオキアミの4.4に比べ（mysid shrimp）大きい。藻類に対する毒性は8,200 μg/Lで観察される。カキの胚（Pacific oyster embryos）に対する急性毒性は10,000 μg/Lを越えて現れ、亜セレン酸化合物に対して最も感受性が低い。体内での蓄積データや亜セレン酸の毒性に関連する環境因子を示すデータはない。

クライテリア

淡水水生生物の保全を図るための全量無機亜セレン酸に対するクライテリアは、24時間平均値として35 μg/Lで、いかなるときも越えてはならない濃度が260 μg/Lである。

全量無機亜セレン酸の海水水生生物に対するクライテリアは、24時間平均値として54 μg/Lで、いかなるときも越えてはならない濃度が410 μg/Lである。

無機セレン酸の淡水生物に対する急性毒性影響は760 μg/Lで現れるデータがあるが、試験された生物種より感受性の高い生物ではもっと低い濃度でその影響が現れると考えられる。感受性の高い生物種に対する無機セレン酸の慢性毒性データが得られていない。

さらに、海水水生生物に対する無機セレン酸の毒性データはない。

参考文献

U.S. EPA (1980) Ambient water quality criteria for Cadmium. PB81-117814.

40.7 処理方法¹⁾

水中のセレンを除去する方法には、凝集沈澱及び活性炭処理等が考えられるが、利用できるデータがない。

参考文献

1) 厚生省水質基準策定除去試験研究班(1976) 通常の浄水処理による重金属等汚染物質の除去に関する研究(II)、水道協会雑誌、No. 496、p. 37-45.

40.8 法規制等

(1) 規制対象物質の指定¹⁾

消防法：貯蔵等の届出を要する物質（第9条の2、政令別表第2）

毒物劇物取締法：毒物（第2条）

危険物船舶運送及び貯蔵規則：毒物（第3条告示別表第4）

航空法：毒物（施行規則第194条告示別表第9）

(2) 労働環境大気許容濃度

日本産業衛生学会²⁾ 時間荷重平均値：- ppm (0.1 mg/m³) 1963年
(セレンおよびセレン化水素以外の無機セレン化合物。セレンとして)

時間荷重平均値：0.05 ppm (0.17 mg/m³) 1963年
(セレン化水素)

米国 ACGIH³⁾ 時間荷重平均値：- ppm (0.2 mg/m³)
(セレン化合物。セレンとして)

時間荷重平均値：0.05 ppm (0.16 mg/m³)
(六フッ化セレン。セレンとして)

OSHA³⁾ 時間荷重平均値：- ppm (0.2 mg/m³)

(セレン化合物。セレンとして)

時間荷重平均値：0.05 ppm (0.4 mg/m³)

(六フッ化セレン。セレンとして)

(3) 環境水水質基準⁴⁾

米国EPA

人の健康保護に関する基準（リスクレベル10⁻⁶）

水生生物及び飲料水経由の暴露：0.01 mg/L

淡水生物に対する基準 急性毒性：0.26 mg/L

慢性毒性：0.035 mg/L

海水生物に対する基準 急性毒性：0.41 mg/L

慢性毒性：0.054 mg/L

(4) 飲料水水質基準

日本 通知⁵⁾ : 0.01 mg/L 1978年

WHO ガイドライン⁶⁾ : 0.01 mg/L 1984年

米国EPA 最大汚染濃度目標値(MCLG)⁷⁾ : 0.05 mg/L 1991年

最大汚染濃度(MCL)⁷⁾ : 0.05 mg/L 1991年

(5) 発がん性評価

IARC⁸⁾ : 3 (発がん性の評価が不可能なもの)

参考文献

- 1) 化学工業日報社(1992) 11892の化学商品。
- 2) 日本産業衛生学会(1990) 許容濃度等の勧告(1990)、平成2年4月5日、産業医学、Vol. 32、p. 381-423。
- 3) American Conference of Governmental Industrial Hygienists and U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration(1989) Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1989-1990, 29 CFR Part 1910, Air Contaminants, Final Rule. Fed. Reg. 54(12):2332-2983, January 19, 1989.

- 4) U.S. EPA(1987) Quality Criteria for Water 1986.
- 5) 水道環境部長通知(1978) 水質基準に関する省令の改正について、昭和53年8月31日.
- 6) World Health Organization(1984) Guidelines for Drinking-Water Quality, Vol.1 Recommendations.
- 7) U.S. EPA(1991) 40 CFR Parts 141, 142, and 143 National Primary Drinking Water Regulations—Synthetic Organic Chemicals and Inorganic Chemicals; Monitoring for Unregulated Contaminants; National Primary Drinking Water Regulations Implementation; National Secondary Drinking Water Regulations; Final Rule. Fed. Reg. 56(20): 3526-3597, January 30, 1991.
- 8) International Agency for Research on Cancer(1987) IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans, Supplement 7.