

縁辺海及び沿岸域におけるコバルトの分布と存在状態

2020 年 3 月 海洋物質循環学分野 47-186614 許嘉芮

指導教員 教授 小畑元

キーワード：コバルト、存在状態、有機配位子

1. はじめに

海水中の微量元素はエアロゾルの沈降、河川水の流入、海水循環、生物活動などの影響を受けて、様々な分布を示す (Sohrin, 2016)。微量元素の中で特に鉄、カドミウム、銅、亜鉛、コバルトは生物の体内で代謝に関する金属酵素の中心として働くため、生物活性微量元素と呼ばれている。コバルトはビタミン B₁₂ の中心金属として様々な役割を果たしている。ビタミン B₁₂ は海洋のプランクトンの成長と種組成に影響するため、コバルトは海洋生態系において非常に重要な微量元素である (Baars and Croot, 2015)。そこで、本研究では、海水中のコバルトに注目した。

有明海は九州の最大の湾で、満潮と干潮の潮位の差が 5 メートル以上になる (Yamaguchi et al, 2019)。また、筑後川を始め、数多くの流入河川がある。また、ベンガル湾周辺域は夏季に赤道から吹き込まれる南風がベンガル湾に大量の雨をもたらす。そのために、河川と雨により大量の微量元素と栄養塩が流入する (Murakami and Wang, 1992)。一方、東シナ海は中国大陸側の大陸棚—斜面域に位置し、中国の長江、黄河、韓国の漢江などの河川から大量の陸上物質が供給されている (Tong et al, 2017)。このような特徴を持つ縁辺海や沿岸域において、海水中のコバルトについてのデータはほとんど得られていなかった。そこで、本研究ではコバルトの濃度分布と存在状態を調べることを目的とした。

2. 試料採取と分析法

本研究では、縁辺海の東シナ海、インド洋北部に位置するベンガル湾、日本沿岸の内湾である有明海において採取した海水サンプルを分析した。東シナ海のサンプルは 2015 年 10 月 14 日～11 月 2 日に行われた白鳳丸 KH-15-3 次研究航海により 5 観測点から採取されたものを用いた。インド洋のベンガル湾の海水サンプルは 2018 年 11 月 6 日～12 月 3 日に行われた白鳳丸 KH-18-6 次研究航海において採取した。有明海のサンプルは 2018 年 5 月 7～9 日と 2017 年 5 月に行われた長崎大学水産学部鶴洋丸航海により採取した。

海水中のコバルトの測定にはカソーディックストリピンゲールボルタンメトリー (CSV) を用いた。海水中の全溶存コバルト濃度を測定するために、一時間 UV 照射を行った。その後、サンプル 10 ml をピペットで取り、CSV のセルに注入し、0.25 M アンモニア水を添加して酸性で保存された海水サンプルを中和した。次に 4 M アンモニア緩衝溶液を添加し、pH を 9.1 に調節した。さらに、0.1 M のニオキシムを添加しコバルトを錯生成させた。最後に、5 M NaNO₂ を添加し、電位を -0.9 V から -1.3 V に掃引しコバルトを測定した。-1.2 V 付近にピーク電流が見られた。

コバルトスペシエーション測定は配位子滴定 (Reverse Titration, Nuester and van den Berg, 2005) で測定を行った。方法としては、まず、冷凍されたサンプルを室温において解凍した。サンプルを UV 照射せずに、10 ml ずつ 8 本の洗浄されたテフロン容器に注入した。ここに、80 mM のアンモニア緩衝溶液を添加し、さらに既知濃度の競争リガンドニオキシムを 0～20 μM (0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20) となるように添加して一晩静置した。テフロン材料は多孔性であり、有機リガン

ドがテフロンバイアルの表面に吸着しやすい。そこで、最初の準備として、テフロン表面に有機リガンドが吸着して飽和するように調整する必要がある。そのため、一回目の溶液を廃棄し、二回目に準備されたサンプルを測定に使う。翌日に、5 M NaNO₂ を添加してから測定を始めた。 -1.2 V 付近のピーク電流を検出し、計算に用いた。

3. 結果と考察

本研究では、東シナ海の縁辺海におけるコバルトは表層において濃度が低く (15~26 pM)、深さとともに増大して、中層 (400~500 メートル) において最大値 (39~63 pM) となることが明らかになった。この分布を示す原因は生物による取り込みと沈降粒子によるスキヤベンジが存在することが考えられる。一方、ベンガル湾におけるコバルトの濃度分布は表層で高く、深さとともに減少するスキヤベンジ型分布となった。塩分の低下に伴うコバルト濃度の上昇は見られず、観測点においては河川水の直接的影響を観測できなかった。

内湾の有明海におけるコバルト濃度は陸に近づくほど増大し、鉛直分布では表層で濃度が高く、深さに対して一定の傾向を示さない非保存的な分布となった。この理由としては河川水中の溶存態コバルトの流入、河川由来懸濁粒子からの脱着 (Takata et al, 2010)、堆積物からの溶出によりコバルトが供給されているためと考えられる。

一方、本研究は配位子滴定法 (Reverse titration) を使った初めての結果になった。東シナ海におけるコバルトのリガンド濃度は 14.5~45.9 pM の範囲であった。条件安定定数は 16.4~17.5 になった。東シナ海におけるコバルトの有機リガンドの鉛直濃度分布はコバルト濃度の鉛直分布と同じような形になった。

4. 参考文献

- Baars, O. and Croot, P. L., 2015. Dissolved cobalt speciation and reactivity in the eastern tropical North Atlantic. *Marine Chemistry* 173, 310-319.
- Murakami, T., Wang, B. and Lyons, S. W., 1992. Contrasts between Summer Monsoons over the Bay of Bengal and the Eastern North Pacific. *Journal of the Meteorological Society of Japan* 70, 191-210.
- Nuester, J., and van den Berg, C. M. G., 2005. Determination of Metal Speciation by Reverse Titrations. *Analytic Chemistry* 77, 11-19.
- Sohrin, Y., 2016. 微量元素の高精度分析法の開発と海洋化学への応用. *Oceanography in Japan* 2, 145-155.
- Takata, H., Aono, T., Tagami, K., Uchida, S., 2010. Processes controlling cobalt distribution in two temperate estuaries, Sagami Bay and Wakasa Bay, Japan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 89, 294-305.
- Tong, Y., Bu, X., Chen, J., Zhou, F., Chen, L., Liu, M., Tan, X., Yu, T., Zhang, W., Mi, Z., Ma, L., Wang, X., Ni, J., 2017. Estimation of nutrient discharge from the Yangtze River to the East China Sea and the identification of nutrient sources. *Journal of Hazardous Materials* 321, 728-736.
- Yamaguchi, A., Ota, H. and Mine, T., 2019. Growth environment of diatoms in turbid water in the inner western part of Ariake Bay during winter. *Journal of Oceanography* 75, 463-473.

Distribution and organic complexation of cobalt in the marginal seas and coastal area

Mar. 2020 Marine Biogeochemical Cycles 47-186614 XU JIARUI

Supervisor: Professor Hajime Obata

Keyword: cobalt, speciation, organic ligands

1. Introduction

Distributions of trace metals in seawater are controlled by many factors, such as aerosol deposition, the circulation of seawater and biological activities (Sohrin, 2016). Among all these metals, iron, cadmium, copper, zinc and cobalt, in particular, are called as bioactive trace metals because they serve as centers of metabolic metal enzymes in living bodies. Cobalt plays a very important role in the central metal of vitamin B₁₂, and vitamin B₁₂ affects the growth and species composition of marine plankton (Baars and Croot, 2015). As a result, cobalt is a very important trace metal in marine ecosystems. In this study, I focused on cobalt in seawater.

Ariake Sea is the largest bay in the Kyushu Island, where the difference between high tide and low tide is more than 5 meters (Yamaguchi et al, 2019). Also there are many rivers including Chikugo River inflowing into Ariake Sea. In addition, in the area around the Bay of Bengal, the south wind blown from the equator during the summer brings heavy rainfall in the Bay of Bengal. For this reason, large amounts of trace metals and nutrients flow through rivers and rains (Murakami and Wang, 1992). On the other hands, the East China Sea is located on the eastern side of China, where large amounts of terrestrial material are supplied from rivers such as Yangtze River, the Yellow River, and the Han River in Korea (Tong et al, 2017). However, there are scarce data of trace metals in seawater in these areas. Therefore, the purpose of this study is to investigate the distribution and the speciation of cobalt in seawater.

2. Sampling and analysis methods

In this study, I analyzed seawater samples collected in the East China Sea, the Bay of Bengal and the Ariake Sea. The East China Sea samples were taken from five stations during the R.V. Hakuho Maru KH-15-3 research cruise from October 14 to November 2, 2015. Samples in the Bay of Bengal were taken during R.V. Hakuho Maru KH-18-6 research cruise from November 6 to December 3, 2018. The samples in Ariake Sea were collected during R.V. Kakuyo Maru cruise on May 7-9, 2018 and 2017.

Cathodic stripping voltammetry (CSV) was used to determine picomolar of cobalt in seawater. For the measurement, UV irradiation was performed for one hour, then 10ml sample was pipetted into CSV cell, and 0.25 M aqueous ammonia was added to neutralize the acidified samples. Next, 4 M ammonia buffer solution was added to adjust the pH to 9.1. Furthermore, 0.1 M nioxime was added to form complexes with cobalt. Finally, 5 M NaNO₂ was added, and the potential was swept from -0.9 V to -1.3 V to determine cobalt. A peak current was observed around -1.2 V.

Cobalt speciation was measured by Reverse Titration (Nuester and van den Berg, 2005). 10 ml of samples were poured into 8 Teflon containers without UV irradiation. Then 80 mM ammonia buffer solution and solution of competing ligand, nioxime, was further added to be from 0 to 20 μM. It was left still overnight in order to let the organic ligand adsorbed on the surface of the Teflon vial. Therefore, the first solution is

discarded and the second prepared sample was used for measurement. The next day, 5 M NaNO₂ was added and the measurement was started. The peak current around -1.2 V was detected and used for calculation.

3. Results and Discussion

In this study, concentrations of dissolved cobalt in the marginal sea were low in the surface layer (15-36 pM) and increased with depth, reaching maximum (39-63 pM) at the middle layer (400-500 m). This distribution was controlled by the uptake by microorganisms and particle scavenging. On the other hand, concentrations of cobalt in the Bay of Bengal were high in the surface layer and decreased with depth. There was no clear relationship between cobalt concentration and salinity in the surface water of stations in the Bay of Bengal, where direct effects of river water discharge were not observed.

The surface cobalt concentrations in Ariake Sea increased toward the land, and for the vertical distribution, the concentration was higher in the surface layer, and non-conservative distribution was observed in deeper waters. This is probably because cobalt was supplied by desorption from sediments and/ or suspended particles from rivers (Takata et al, 2010). Therefore, the cobalt concentrations tended to increase towards the bottom.

On the other hand, I applied reverse titration method for cobalt in seawater at the first time. Organic ligand concentrations ranged from 14.5 to 45.9 pM and logK values were between 16.4 to 17.5. The vertical distribution of the organic ligand of cobalt showed the same tendency as that of the dissolved cobalt concentration.

4. References

- Baars, O. and Croot, P. L., 2015. Dissolved cobalt speciation and reactivity in the eastern tropical North Atlantic. *Marine Chemistry* 173, 310-319.
- Murakami, T., Wang, B. and Lyons, S. W., 1992. Contrasts between Summer Monsoons over the Bay of Bengal and the Eastern North Pacific. *Journal of the Meteorological Society of Japan* 70, 191-210.
- Nuester, J., and van den Berg, C. M. G., 2005. Determination of Metal Speciation by Reverse Titrations. *Analytic Chemistry* 77, 11-19.
- Sohrin, Y., 2016. 微量元素の高精度分析法の開発と海洋化学への応用. *Oceanography in Japan* 2, 145-155.
- Takata, H., Aono, T., Tagami, K., Uchida, S., 2010. Processes controlling cobalt distribution in two temperate estuaries, Sagami Bay and Wakasa Bay, Japan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 89, 294-305.
- Tong, Y., Bu, X., Chen, J., Zhou, F., Chen, L., Liu, M., Tan, X., Yu, T., Zhang, W., Mi, Z., Ma, L., Wang, X., Ni, J., 2017. Estimation of nutrient discharge from the Yangtze River to the East China Sea and the identification of nutrient sources. *Journal of Hazardous Materials* 321, 728-736.
- Yamaguchi, A., Ota, H. and Mine, T., 2019. Growth environment of diatoms in turbid water in the inner western part of Ariake Bay during winter. *Journal of Oceanography* 75, 463-473.