

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境学研究系 自然環境学専攻

海洋物質循環学分野

令和1年度修士論文

縁辺海及び沿岸域におけるコバルトの分布と存在状態

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

2020年1月21日提出

2019年度3月修了

指導教員 小畑 元 教授

47-186614 許嘉芮

目次

1. はじめに
 - 1-1. 海水中の微量元素
 - 1-2. 海水中のコバルトの錯体
 - 1-3. 研究の目的
2. 研究の方法
 - 2-1. 洗浄
 - 2-1-1. 洗浄用試薬
 - 2-1-2. 実験器具の洗浄
 - 2-2. 試薬
 - 2-3. 装置
 - 2-3-1. カソーディックストリッピング—ボルタンメトリー (CSV)
 - 2-3-2. UV 照射装置
 - 2-4. 海水中の全溶存コバルト濃度の測定
 - 2-4-1. CSV 測定のパラメータ
 - 2-4-2. UV 照射の時間
 - 2-4-3. コバルト濃度測定手順
 - 2-4-4. 検出限界とブランク
 - 2-4-5. 他の方法との比較
 - 2-5. コバルトスペシエーション測定
 - 2-5-1. 金属滴定法 (Forward titration)
 - 2-5-1-1. 測定原理
 - 2-5-1-2. 測定手順
 - 2-5-2. 配位子滴定法 (Reverse titration)
 - 2-5-2-1. 測定原理
 - 2-5-2-2. 測定手順
3. サンプルング
 - 3-1. サンプルング地点
 - 3-2. サンプルング方法
4. 結果
 - 4-1. 全コバルト濃度の測定結果
 - 4-1-1. 有明海におけるコバルトの鉛直分布
 - 4-1-2. 東シナ海におけるコバルトの鉛直分布
 - 4-1-3. インド洋ベンガル湾におけるコバルトの鉛直分布

- 4-2. コバルトのスペシエーションの測定結果
- 5. 考察
 - 5-1. 全溶存コバルトの分布
 - 5-1-1. 有明海におけるコバルトの分布と挙動
 - 5-1-2. 東シナ海におけるコバルトの分布と挙動
 - 5-1-3. インド洋ベンガル湾におけるコバルトの分布と挙動
 - 5-1-4. 他の海域におけるコバルト濃度との比較
 - 5-2. 海水中のコバルトスペシエーション分析
- 6. 結論
- 7. 引用文献
- 8. 謝辞

1. はじめに

1-1. 海水中の微量元素

海水中の微量元素は、一般的に濃度は 1 mg/kg 未満のものとして定義されている。11 種の主要元素が海水中で均一な分布を示すに対して、微量元素はエアロゾルの沈降、河川から流入、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)。海水中の微量元素の鉛直分布は保存型、栄養塩型、スキヤベンジ型に分けることができる (Bruland and Lohan, 2003)。保存型分布は深度とともに濃度が明らかな変化を示さない。例えばモリブデンとタンゲステンが挙げられる。また、カドミウム、銅、ニッケル、亜鉛は、表層で濃度が低く、深度とともに濃度が増加する栄養塩型分布を示す。さらに、アルミニウムと鉛は表層濃度が高く、深度とともに濃度が減少するスキヤベンジ型分布を示す (Nakaguti and Fujida, 2009)。微量元素は、海洋の物質循環のトレーサー、海洋環境の解析に極めて重要な役割をはたしている。

微量元素の中でも特に鉄、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金属と呼ばれている。本研究では、活性微量金属であるコバルト (Co) に注目した。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)。これまでの先行研究でも溶存態コバルトについては研究されていた。例えば、東部熱帯南太平洋において、コバルト濃度は表層で高く、深さとともに減少する傾向を示し、3~210 pM の値になることが示された (Hawco and Ohnemus, 2016)。また、東部熱帯北大西洋においても鉛直分布は特徴的なスキヤベンジ型になり、濃度は 12~86 pM の範囲の値になることが示された (Baars and Croot, 2015)。

また、全世界の海洋におけるコバルトの生物地球化学モデルも提案されている (Tagliabue et al, 2018)。この研究では海洋におけるコバルトの鉛直分布 (Fig.1.) を再現し、供給源と除去の循環経路を推測した (Fig.2.)。

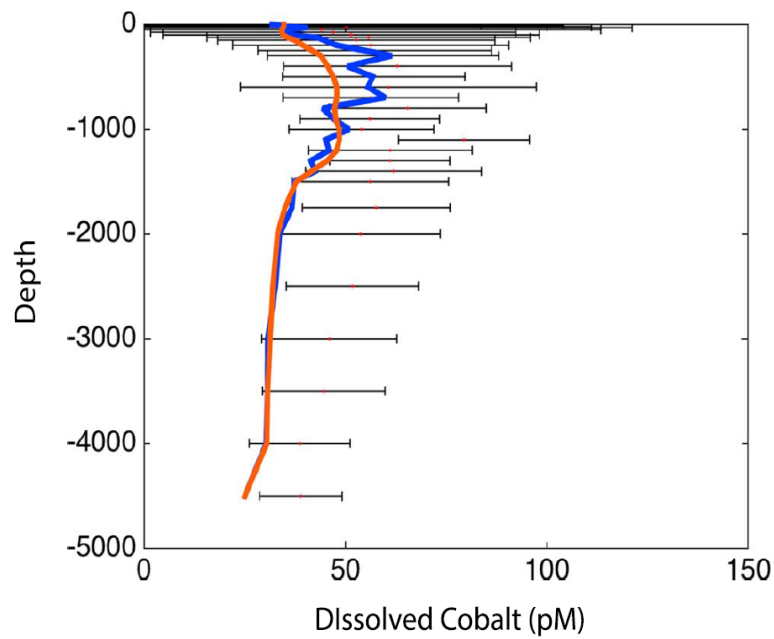


Fig. 1. 全世界の海洋におけるコバルトの鉛直分布 (Tagliabue et al, 2018)

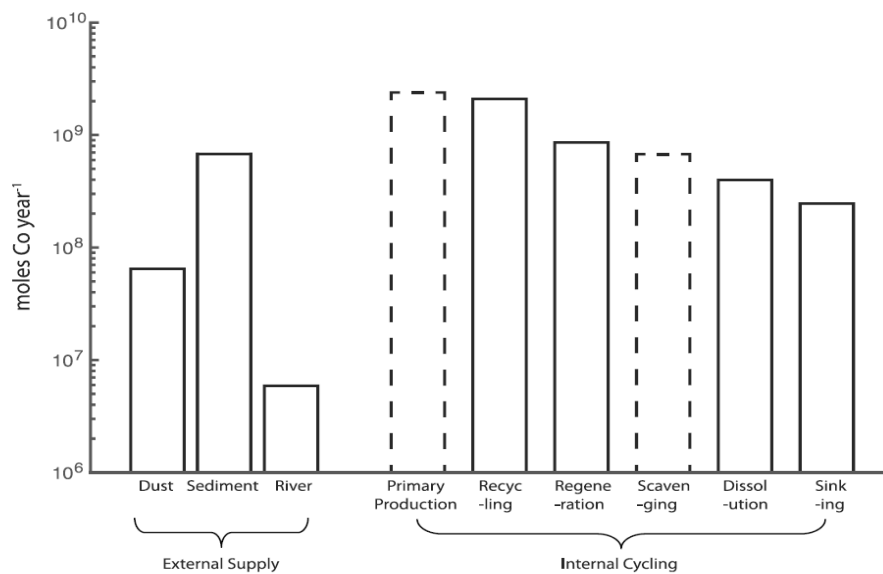


Fig. 2. モデル化されたグローバルな海洋におけるコバルトの様々な収支 (mol Co / year) (Tagliabue et al, 2018)

外洋におけるコバルトは表層で低く、亜表層で最大値を取る。その後、深さとともに減少する分布を示す。また、供給源としては大気エアロゾルからの降下、沿岸堆積物からの水平輸送、河川からの流入が考えられ、沈降粒子への吸着と粒子の分解に伴う溶解プロセスによっても分布が支配される。

1-2. 海水中のコバルトの錯体

海水中のコバルトのスペシエーションは、天然の有機リガンドとの錯体形成によって強く影響を受ける (Bruland et al, 1991, Sunda and Huntsman, 1998)。コバルトのスペシエーションは競合リガンドを加えることでカソードリックストリッピングボルタンメトリー (CSV) を使用して測定された (Vega and van den Berg, 1997)。

コバルトの有機リガンドとの錯生成は以下のように表される。

$$K'_{\text{CoL}} = [\text{CoL}] / [\text{Co}^{2+}] [\text{L}']$$

K'_{CoL} : 海水中のコバルト錯体の安定度定数

$[\text{CoL}]$: 有機配位子 L と錯生成したコバルトの濃度

$[\text{Co}^{2+}]$: 遊離溶存態コバルトイオンの濃度

$[\text{L}']$: コバルトと錯生成していない L の濃度

$$\text{総リガンド濃度} : C_L = [\text{CoL}] + [\text{L}']$$

安定度定数が大きいほど錯体は安定している。外洋の表層水中のコバルトのスペシエーション研究では、15.6~16.1 の範囲の条件安定度定数 ($\text{Log } K'_{\text{CoL}}$) と 22~60 pM の有機リガンド濃度を持つと報告されている (Ellwood and van den Berg, 2001)。また、先行研究によると、東部熱帯南太平洋において安定度定数の平均値は 16.8 となり、強く結合していることがわかる (Saito et al, 2004)。東部熱帯北大西洋においては 14.5~16.5 の値の安定度定数を持つことが明らかになっている (Baars and Croot, 2015)。

1-3. 研究の目的

これまでの先行研究は外洋域におけるコバルトの分布を調べていたが、縁辺海や沿岸域におけるコバルトに関するデータは極めて少ない。本研究では、縁辺海である東シナ海とベンガル湾、及び内湾の有明海においてコバルトの濃度分布と存在状態を初めて明らかにする。

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、流入する河川は筑後川を始め、数多くある。一日のうちでも塩分が大きく変化する特徴を持っている (Jia et al, 2018)。このような特徴を持つ有明海においてはユニークなコバルトの濃度分布が予測される。

一方、ベンガル湾周辺域の季節風は大陸と海洋の気温差により生じるモンスーンである。夏季に赤道から吹き込まれる南風がベンガル湾の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金属と栄養塩が流入する (Murakami and Wang, 1992)。さらに、サイクロンの発達と湧昇によりベンガル湾において夏季と冬季にプランクトンが大量に増殖することが知られている (Vinayachandran and Mathew, 2003)。

また、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起源物質が供給されている (Tong et al, 2017)。

このような特徴を持つ海域であるが、海水中のコバルトについてのデータはこれまでほとんど得られていなかったため、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. 研究の方法

2-1. 器具の洗浄

外部からの汚染を避けるために、クリーンな分析技術を確立する必要がある。コバルトは超微量元素であるため、汚染を受けやすく、完全に洗浄されていない容器を使うと、間違った結果を得てしまう可能性がある。そのために、試薬の調整と装置の取り扱いにはすべてポリエチレン手袋を使った。容器は以下に述べるように完全に洗浄した。

2-1-1. 洗浄用試薬

器具の洗浄に用いた試薬は以下のように調整した。

- a) 脱イオン水 (MQW) は Milli-Q Gradient-A10 (Millipore) システムにより精製した。脱イオン水はすべての器具洗浄と試薬調整に用いた。
- b) アルカリ性界面活性剤 (Extran MA01, Merck) と中性界面活性剤 (Extran MA02, Merck) は MQW を使い 20 倍希釈した。これらの溶液は有機汚染物質の除去に用いた。
- c) 三種類の塩酸はそれぞれ次のように希釈した。
0.1 M HCl は高純度塩酸 (20%, Tamapure AA-100, Tama Chemicals) から希釈した。低密度ポリエチレン瓶 (LDPE) の洗浄に用いた。
3 M HCl は濃塩酸 (36%, JIS 特殊グレード, 和光純薬工業) から希釈した。低密度ポリエチレン瓶とテフロン瓶の洗浄に用いた。
6 M HCl は濃塩酸 (36%, 和光純薬工業) から希釈した。テフロン瓶の洗浄に用いた。
- d) 3 M HNO₃ は濃硝酸 (68%, Tamapure AA-100, Tama Chemicals) から希釈した。キレート樹脂カラム (Nobias PA01 日立ハイテックフィールドイニング) の洗浄に用いた。
- e) 混酸は HNO₃ (61%、有害金属分析用、和光純薬工業)、H₂SO₄ (97%、有害金属分析用、和光純薬工業)、HClO₄ (60%、有害金属分析用、和光純薬工業) の三つの強酸を 1:1:1 で混合した。混酸はまだ使用していないテフロン瓶の洗浄に用いた。

2-1-2. 実験器具の洗浄

a) 低密度ポリエチレン瓶 (LDPE)

ポリエチレン瓶は試薬の保存に用いた。洗浄過程は以下の通りである。最初に 5% のアルカリ界面活性剤 (Extran MA01, Merck) 中に一晩静置し、翌日に MQW で 7 回すすいだ後に、3M HCl 中に入れ、一晩静置した。次の日に 3M HCl から取り出して、MQW で 7 回すすいだ。次に、内部を 0.1 M HCl (20%, Tamapure AA-100, Tama Chemicals) で満たし、約 60°C で加熱してから一晩静置した。翌日に MQW で 7 回すすいてから MQW で満たし、約 60°C で加熱した。また一晩静置した後に、最後に MQW で 7 回すすいで洗浄を終了した。

b) テフロン製器具、石英キャップ

CSV 分析の時に用いるテフロンセル、UV 照射時にサンプルを入れるテフロンビーカー及び石英キャップは 5% の中性界面活性剤 (Extran MA02, Merck) 中に一晩静置した。翌日に、MQW で 7 回すすいだ後に、3 M HCl 中に入れ、一晩静置した。そのあとに、MQW で 7 回すすいだ。測定で毎回使用した後は、MQW で 7 回すすいだ後に、6 M HCl 中で 2~4 時間 80°C で加熱した。その後、MQW で 7 回すすいだ後に MQW 中で 2~4 時間 80°C で加熱した。最後に、MQW で 7 回すすいだ。新しいテフロン容器を用いる場合は、6 M HCl の代わりに上述の混酸を使った。

c) キレート樹脂カラム (Nobias PA01、日立ハイテックフィールドディング)

樹脂は海水中の金属を除去するために用いた。樹脂を使う前に、3 M HNO₃ を 5 分間通過させ、MQW を 10 分間通過させた。この過程を三回繰り返した。海水を入れた後、最初の 3 ml は使用せずに廃棄した。

d) アクロパック (Acropak™ 200, Pall)

アクロパックは 0.2 μm のポアサイズであり海水のろ過に用いた。洗浄はまず MQW を通し、その後 0.1 M HCl (20%, Tamapure AA-100, Tama Chemicals) で満たして、一晩静置した。翌日に、MQW で 5 回すすぎ、加熱した MQW で満たし、一晩静置した。最後に、MQW で 5 回洗浄した。

2-2. 試薬

a) 0.25 M アンモニア水は高純度アンモニア (68%, Tamapure AA-100, Tama Chemicals) を超純水により希釈し作成した。

b) 0.1 M ニオキシム (nioxime) はニオキシム (特級、和光) を 20 ml の 0.25 M アンモニア水に溶解し作成した。濃度測定用のニオキシムは 0.1 M のニオキシムをさらに 200 倍に希釈した。

c) 5 M NaNO₂ は 6.9 g の亜硝酸ナトリウム (99.999%, Sigma-Aldrich) を 20 ml 超純水に溶解した。その後にキレート樹脂 Nobias PA01 (日立ハイテックフィールドディング) を用いて溶液を精製した。

d) 4 M アンモニア緩衝溶液は 13 ml の高純度アンモニア水 (68%, Tamapure AA-100, Tama Chemicals) に 9 ml の高純度塩酸 (20%, Tamapure AA-100, Tama Chemicals) を混合し、pH を 9.1 に調製した。

2-3. 装置

2-3-1. カソードリッピングボルタンメトリー (CSV)

今回の実験でコバルトの濃度とリガンドの測定には電気化学分析法である CSV を使用した。CSV は高感度であるため、海水中に微量金属元素測定によく用いられる (例えば van den Berg, 1989)。また、CSV は purging, deposition, equilibration, stripping という四つのプロセスによりサンプルを分析する。

分析前にまず窒素ガスでパージし、海水中の溶存酸素を除去する (purging)。その後、海水に 0.1 M ニオキシム (NX) を添加することにより、海水中の Co と錯生成させ (Co-NX)、吊り下げ水銀電極の表面に吸着させる (deposition)。海水と電極表面上の Co-NX を平衡させた後 (equilibration)、電極の電位を負の方向に掃引し、Co を還元させる (stripping)。この時に流れる電流を測定し、電位-電流の関係をグラフで表示する。

グラフ上のピーク電流を使い解析する。原理の説明図は Fig.3 に示した。

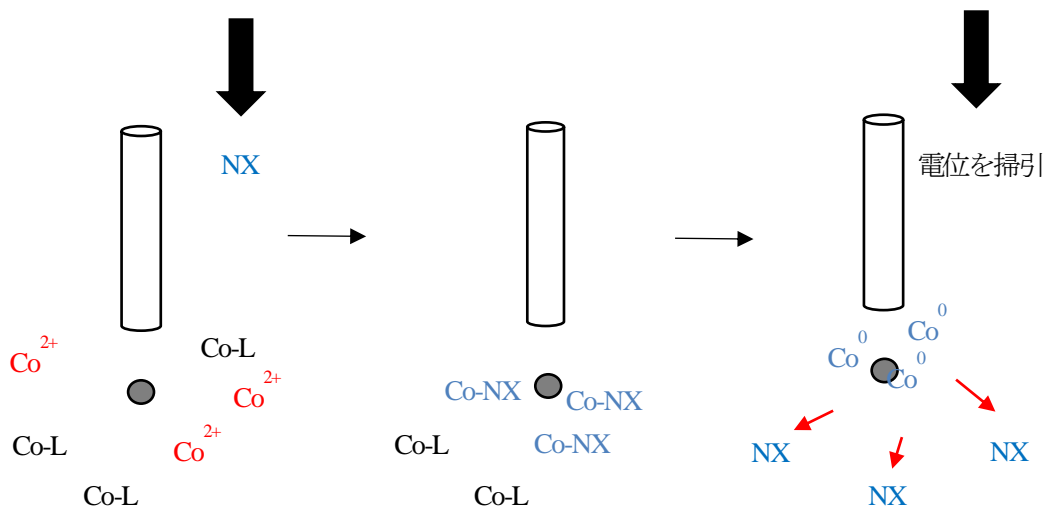


Fig. 3. CSV の分析原理

今回の研究で使用したボルタンメトリーシステムは、797VA Computrace (Metrohm) である。参照電極はAg/ 飽和AgCl/ 3M KCl 電極、対極はグラッシーカーボン電極、作用電極は吊り下げ式水銀電極である。装置の写真を (Fig. 4) で表す。

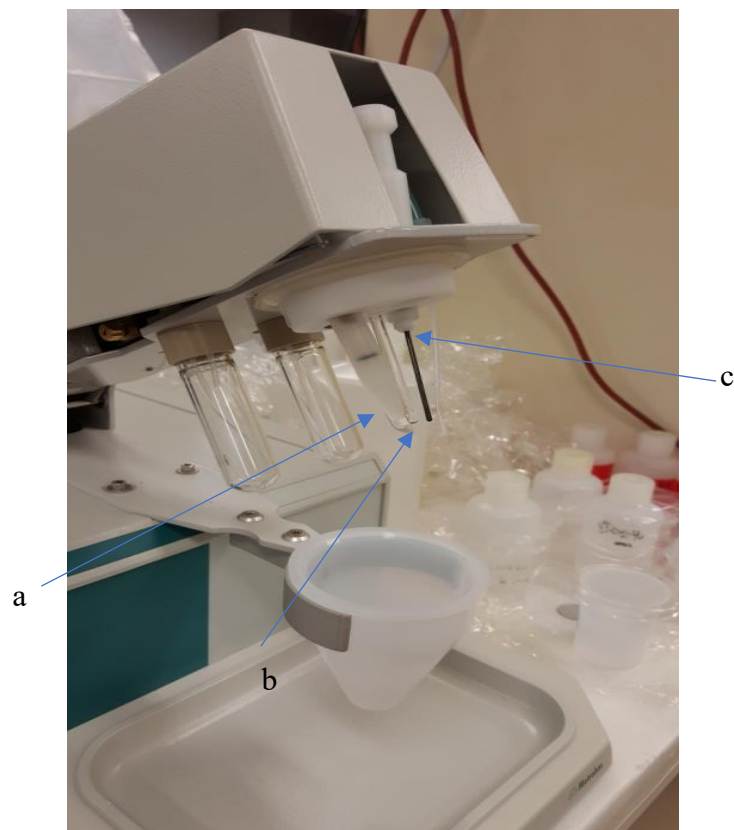


Fig. 4. 797VA Computrace の画像

(a は Ag/ 飽和 AgCl/ 3M KCl 参照電極、b は吊り下げ式水銀電極、
c はグラッシーカーボン電極である。)

2-3-2. UV 照射装置

海水中のコバルトを測定するためには、海水中の有機物を分解する必要がある。本研究では外部からの汚染を避けるため、紫外線 (UV) を海水に照射し、有機物を分解した。UV 照射装置は Fig.5 に示す。

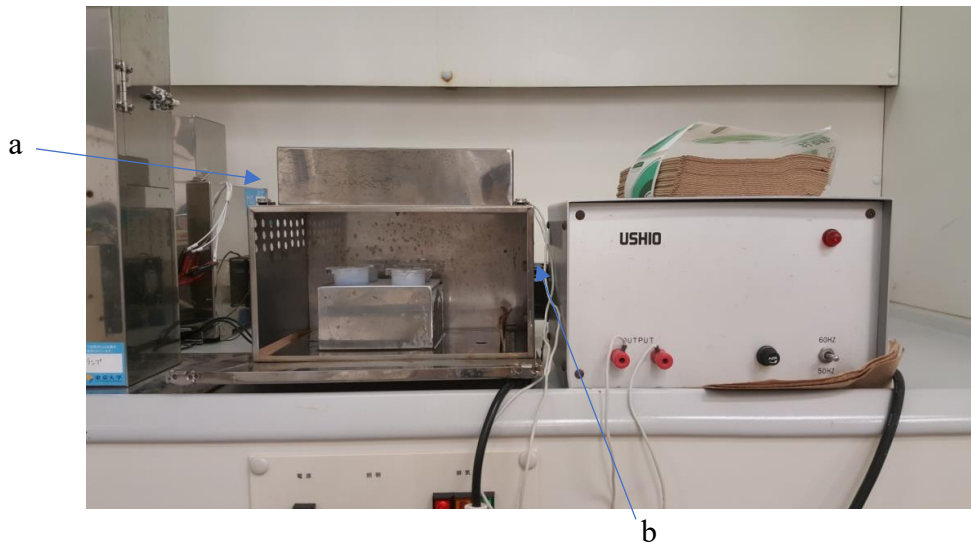


Fig. 5. UV 照射装置の写真 (a の中に UV ランプを配置した。
b は冷却用ファンである。)

2-4. 海水中の全溶存コバルト濃度の測定

2-4-1. CSV 測定のパラメータ

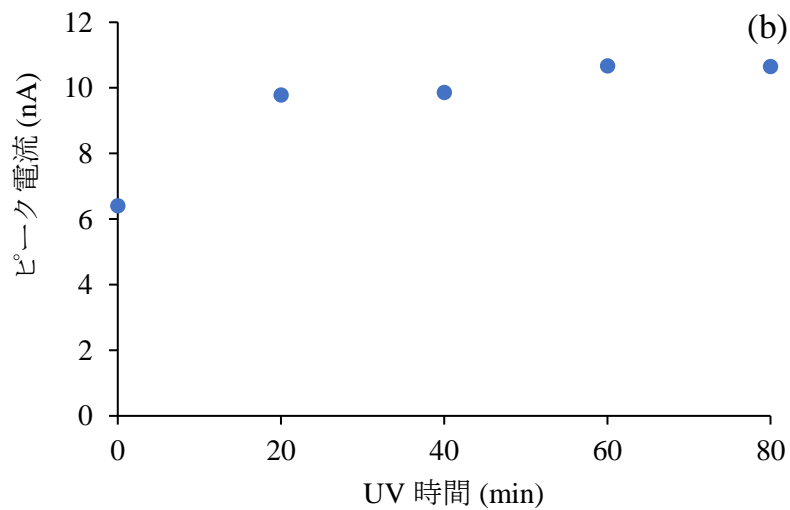
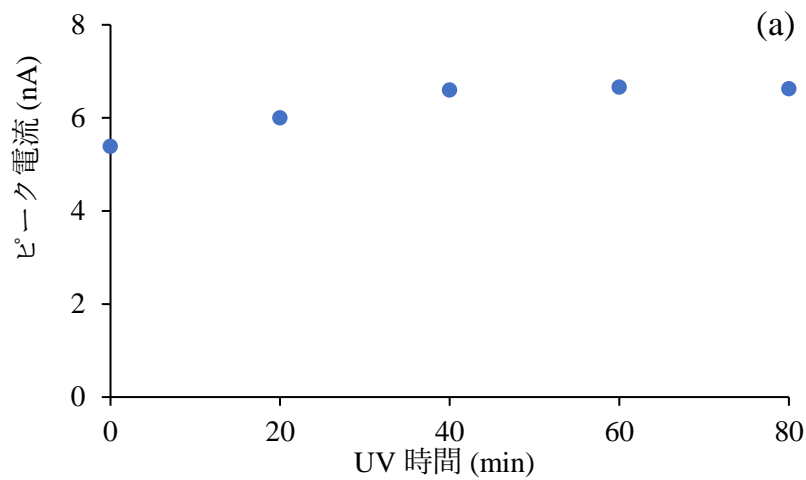
今回の研究で使われた CSV のパラメータは Vega and van den Berg (1997) と同じ値を用いた。

Table.1. 本研究に使われた測定のパラメータ

Parameter	
Purge time	180 s
Cleaning potential	-0.7 V
Cleaning time	88 s
Deposition potential	-1V
Deposition time	2 s
Equilibration time	10 s
Pulse time	0.01 s
Voltage step	2.4 mV
Voltage step time	0.1 s
Sweep rate	0.025 V/s
Hg drop size	6
Peak	-1.2 V

2-4-2. UV 照射の時間

全溶存コバルト濃度を測定するために、コバルトの有機錯体 (Co-L) を分解する必要がある。有機錯体を完全に分解しなければ、溶存コバルト濃度をすべて測定することができない。そこで、有機リガンドを分解するために、分析前にサンプルを UV 照射した。リガンドを完全に分解できる時間を調べるため、UV 照射実験を同じ海水サンプルに行った。20 分、40 分、60 分、80 分 UV 照射し、比較を行った。リガンドが完全に分解されると、ピーク電流は増加せず一定の値になる。



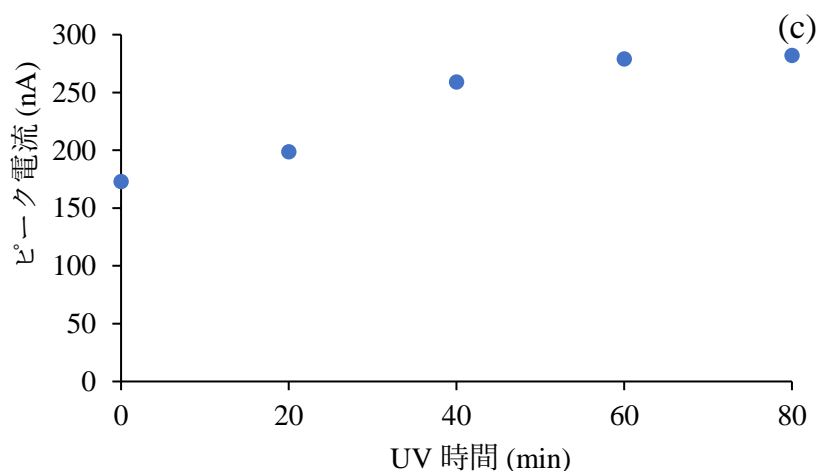


Fig. 6. 異なる UV 照射時間による CSV のピーク電流の変化。この実験に使われたサンプルは、南太平洋の表層海水 (a)、南太平洋の中層水 (b) 及び東京湾の表層水 (c) である。

実験の結果から、外洋海水は 40 分の照射によりリガンドが完全に分解された。また、東京湾の海水は 60 分 UV 照射した後に一定の値となった。そのために、本研究の UV 照射時間を 60 分に決定した。

2-4-3. コバルト濃度測定手順

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 照射されたサンプルを 10 ml 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する。次に 4 M アンモニア緩衝溶液を添加し、pH を 9.1 に調節する。また、0.1 M のニオキシムを添加しコバルトを錯生成させる。最後に、5 M NaNO_2 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する。-1.2 V 付近にピーク電流が見られた。pH がうまく調整できない場合、ピークがより低い電位で検出された。

濃度を計算する際に検量線が必要である。0, 40, 80, 120 pM となるようにコバルト溶液を加えて検出されたピークを用いグラフにプロットする。標準添加法により濃度を計算する。

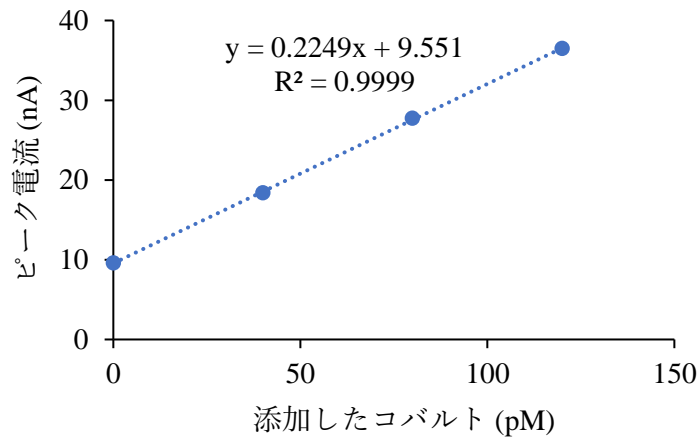


Fig. 7. インド洋の深層水 (2000m) 中のコバルト測定のための検量線

2-4-4. 検出限界とブランク

操作ブランク値を測定するために、MQW に超高純度塩酸 (20%, Tamapure AA-100, Tama Chemicals) を入れて pH を調節した。その後、テフロンビーカーに入れて CSV 測定に用いた。

検出限界は低濃度のコバルトを含む溶液の測定結果の標準偏差の三倍として定義されている。結果は Table. 2 に示した。

Table. 2. MQW を使い測定したブランクの値と検出限界

	Co (pM)
ブランク (n=7)	10.09 ± 0.5
検出限界	1.5

2-4-5. 他の方法との比較

この研究で得られたデータの信頼性を検討するために、先行研究の測定結果と比較した (Zheng et al, 2019)。比較のための海水試料には白鳳丸 KH-12-4 次研究航海で採取された北太平洋観測点 BD07 の海水が用いられた。このサンプルは高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) により測定されている (Sohrin, 2016)。結果は Table. 3 に示した。誤差の範囲内で一致していることが示された。

Table 3. 北太平洋の海水 (観測点 BD07) の測定結果との比較

	Co (pM)		
	C3 200m	C3 600m	C4 50m
今回の結果	56.8 ± 1.7	34.9 ± 1.5	85.4 ± 2.1
ICP-MS による結果 (Zheng et al, 2019)	58.4	33.6	83.4
測定回数 (n)	3	3	3

2-5. コバルトスペシエーション測定

2-5-1. 金属滴定法 (Forward titration)

2-5-1-1. 測定原理

CSV を使用して海水中のコバルトの有機配位子の錯生成を測定する理論の基礎は既往研究 (Ellwood and van den Berg, 2001) によって説明されている。原理を簡単に説明する。

スペシエーションを決定する式は以下ようになる。

$$K'_{\text{CoL}} = [\text{CoL}] / [\text{Co}^{2+}][\text{L}'] \dots\dots \textcircled{1}$$

K'_{CoL} : 海水中のコバルト錯体の条件安定度定数

$[\text{CoL}]$: 有機配位子 L と錯生成したコバルトの濃度

$[\text{Co}^{2+}]$: 遊離溶存態コバルトイオンの濃度

$[\text{L}']$: コバルトと錯生成していない L の濃度

$$\text{総リガンド濃度 } C_L = [\text{CoL}] + [\text{L}'] \dots\dots \textcircled{2}$$

式 ① の L' を式 ② に代入すると

$$[\text{Co}^{2+}] / [\text{CoL}] = [\text{Co}^{2+}] / C_L + 1 / (K'_{\text{CoL}} C_L) \dots\dots \textcircled{3}$$

式 ③ は $Y=mX+n$ の形として考えると、縦軸 (Y) は $[\text{Co}^{2+}] / [\text{CoL}]$ となり、横軸 (X) は $[\text{Co}^{2+}]$ 、傾き (m) は $1 / C_L$ 、切片 (n) は $1 / (K'_{\text{CoL}} C_L)$ になる。総リガンド濃度は傾きから計算できる。この

ため、縦軸を $[\text{Co}^{2+}]/[\text{CoL}]$ 、横軸を $[\text{Co}^{2+}]$ として図をプロットする。但し、この方法は海水中の溶存コバルト濃度が有機リガンド濃度より低い場合に適用できる。

実際に北太平洋の海水サンプルの測定例をもとに原理を説明する。

Fig. 8 では北太平洋の既知濃度 40 pM の海水サンプルにコバルトを 0~400 pM 濃度が上昇するように添加した。それぞれのピーク電流を記録してプロットする。全コバルト濃度は 溶存コバルト濃度と添加したコバルト濃度の合計になる。

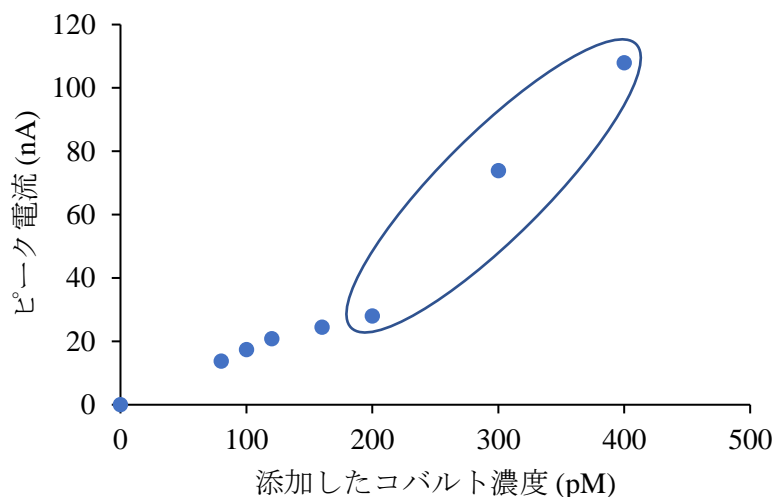


Fig. 8. 北太平洋 500 m 深度の海水のスペシエーション分析の結果。

Table. 4. 北太平洋 500 m 深度の海水に金属滴定を行った結果

Added Co (pM)	Total Co (pM)	ピーク電流 (nA)	$[\text{Co}^{2+}]$ (pM)	$[\text{CoL}] = \text{Total Co} - [\text{Co}^{2+}]$ (pM)	$[\text{Co}^{2+}]/[\text{CoL}]$
0	40	0	0	40	0
80	120	13.71	34.28	85.72	0.39
100	140	17.34	43.35	96.65	0.45
120	160	20.77	51.94	108.06	0.48
160	200	24.45	61.14	138.86	0.44
200	240	27.94	69.87	170.13	0.41
300	340	73.91	184.82	155.18	1.19
400	440	107.91	269.84	170.16	1.59

コバルトを添加することにより有機配位子はコバルトで飽和したとすると、Fig. 8 の最後の三つの点を使い感度 S、つまり傾きを計算できる (Fig. 9)。この感度から $[\text{Co}^{2+}]$ を計算した。 $[\text{CoL}] = \text{Total Co} - [\text{Co}^{2+}]$ になる。

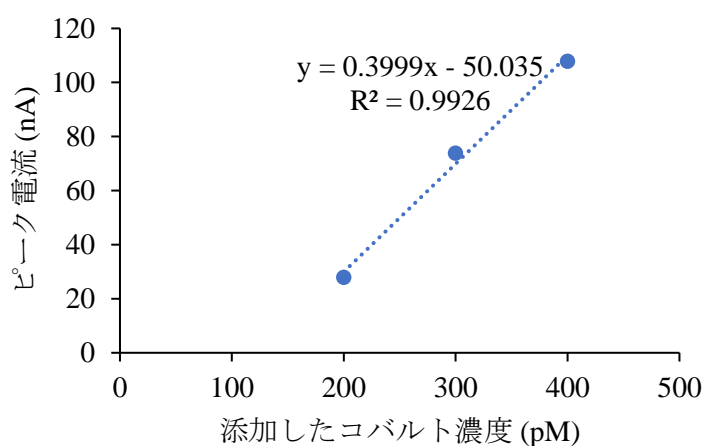


Fig. 9. Fig. 8 の最後の三点を使って得た直線

計算した $[\text{Co}^{2+}]/[\text{CoL}]$ と $[\text{Co}^{2+}]$ の結果は Table.4 に示している。全リガンド濃度は Fig.10 から計算する。

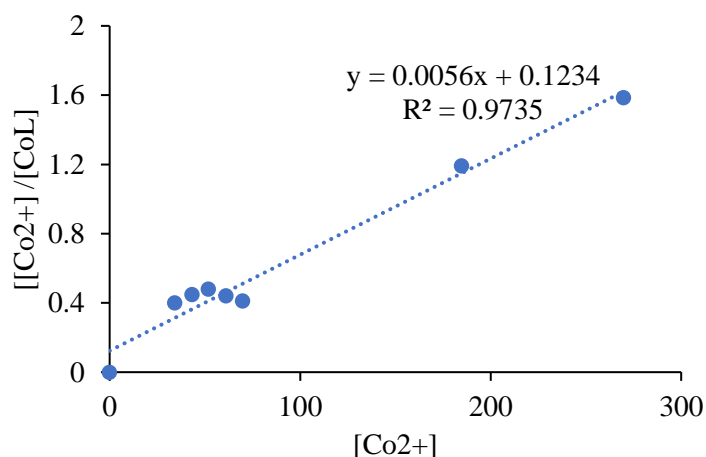


Fig. 10. 縦軸は $[\text{Co}^{2+}]/[\text{CoL}]$ 、横軸は $[\text{Co}^{2+}]$ となるプロット。
傾きは $1/C_L$ となる。

2-5-1-2. 測定手順

海水中のコバルトスペシエーションを決定するために、冷凍されたサンプルを室温で解凍した。サンプルは UV 照射せずに、10 ml ずつ 12 本の洗浄されたテフロン容器に注入する。ここに、80 mM となるようにアンモニア緩衝溶液を添加し、さらにテフロン瓶に既知濃度のコバルト標準液を 0～1000 pM (0, 0, 10, 50, 100, 200, 400, 500, 600, 700, 800, 1000 pM) となるように添加して 2 時間を静置する。その後、200 nM となるようにニオキシムを添加して一晩静置する。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。最初の段階で、テフロンに有機リ

ガンドが完全に吸着するように調整する必要がある。つまり、一回目で調製した溶液を廃棄し、二回目に準備されたサンプルを測定に使う。その翌日に、5 M NaNO₂ を添加してから測定を始める。測定値は、-1.2 V 付近のピーク電流で表した。

しかし、実際のサンプルを使って測定を行ったが天然の有機配位子は検出できなかった。有明海の表層水の結果は以下 Fig. 11 に示す。

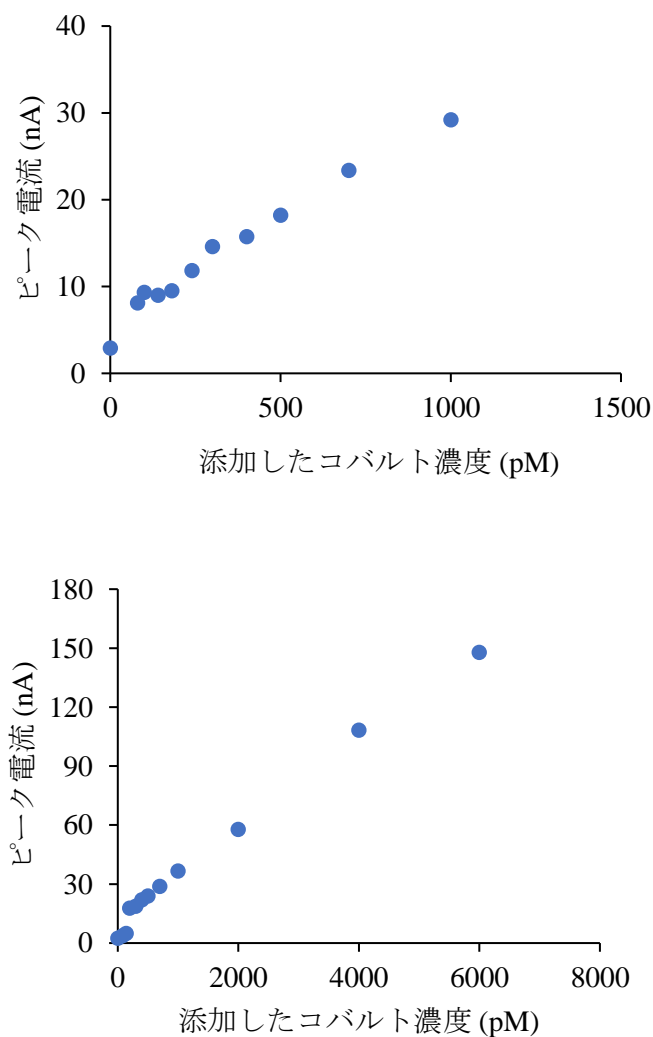


Fig. 11. 有明海の表層水のスペシエーション分析結果
(上の図は観測点 A11 の 5m, 下の図は観測点 A11 の 10m である。)

Fig. 11 に示しているように、0~8000 pM のコバルト濃度を添加してもピーク電流は直線的に増加し、天然の有機配位子を検出できなかった。その原因は有機リガンド濃度が溶存コバルト濃度より低いことが考えられる。そのために、リガンド濃度が低い場合でも検出できるように別の測定方法を考えなければならなかった。

2-5-2. 配位子滴定法 (Reverse titration)

コバルトの有機リガンド濃度が全溶存コバルト濃度より低い場合には、別の方法が必要になる。今回の研究では逆配位子滴定法 (Reverse Titration), (Nuester and van den Berg, 2005) で測定を行った。

2-5-2-1. 測定原理

配位子滴定は、競争リガンドのニオキシムを加えることで、溶存態コバルト (C_{Co}) をニオキシムと結合させる ($Co-NX$)。すべてのコバルトがニオキシムと結合した場合、ピークが最大値を取る (i_{pmax})。異なる濃度のニオキシムを添加した場合、ピーク電流が異なる。計算ではピーク電流ではなく、最大のピーク電流との比率 (i_p/i_{pmax}) を使う。この比率を X として計算式に使う。

$$X = [Co-NX] / C_{Co} \dots\dots ④$$

$$C_{Co} = [Co'] + [Co-NX] + [CoL] \dots\dots ⑤$$

$[CoL]$ は有機配位子 L と錯生成したコバルトの濃度である。

$[Co']$ は無機態のコバルト濃度である。(有機リガンドと結合していないコバルト濃度)

式 ⑤ を ④ に代入すると

$$X = [Co-NX] / ([Co'] + [Co-NX] + [CoL]) \dots\dots ⑥$$

$$[Co'] = \alpha_{Co'} [Co^{2+}]$$

$$[Co-NX] = \alpha_{Co(Nioxime)} [Co^{2+}]$$

$\alpha_{Co'}$ は $pH=9.1$ の時に 2.2 であり、 $\log \alpha_{Co(Nioxime)}$ はニオキシムの濃度が 200 nM の時に 4.3 である (Baars and Croot, 2015)。

$$\alpha_{Co(Nioxime)} = K'_{Co-NX} C_{Co-NX}$$

K'_{Co-NX} はニオキシムの条件安定度定数である。 C_{Co-NX} はニオキシムの濃度である。

リガンドを計算するには以下の式を使う。

$$[CoL] = K'_{CoL} [Co^{2+}] C_L / (1 + K'_{CoL} [Co^{2+}]) \dots\dots ⑦$$

式 ⑦ を ⑥ に代入すると

$$X = \alpha_{Co(Nioxime)} / (\alpha_{Co} + \alpha_{Co(Nioxime)} + K'_{CoL} C_L / (1 + K'_{CoL} C_L [Co^{2+}])) \dots\dots ⑧$$

$[Co^{2+}]$ は遊離溶存態コバルトイオンの濃度である。

$[Co^{2+}] = C_{Co} / (\alpha_{Co} + \alpha_{Co(Nioxime)})$ を式 ⑤ に代入すると

$$[Co^{2+}]^2 K'_{CoL} (\alpha_{Co} + \alpha_{Co(Nioxime)}) + [Co^{2+}] (\alpha_{Co} + \alpha_{Co(Nioxime)} - K'_{CoL} C_{Co}) + K'_{CoL} C_L = 0 \dots\dots ⑨$$

最後に、 K'_{col} と C_L を計算する時、誤差が最小値になるように値を設定すればそれぞれの値を計算できる。

2-5-2-2. 測定手順

コバルトスペシエーション測定用に、冷凍されたサンプルを室温において解凍する。サンプルを UV 照射せずに、10ml ずつ 8 本の洗浄されたテフロン容器に注入する。ここに、80mM となるように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する。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。つまり、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 NaNO_2 を添加してから測定を始めた。測定後に、-1.2 V 付近のピーク電流を用いて計算した。

実際に海水サンプルを使い測定した結果を以下に示した。

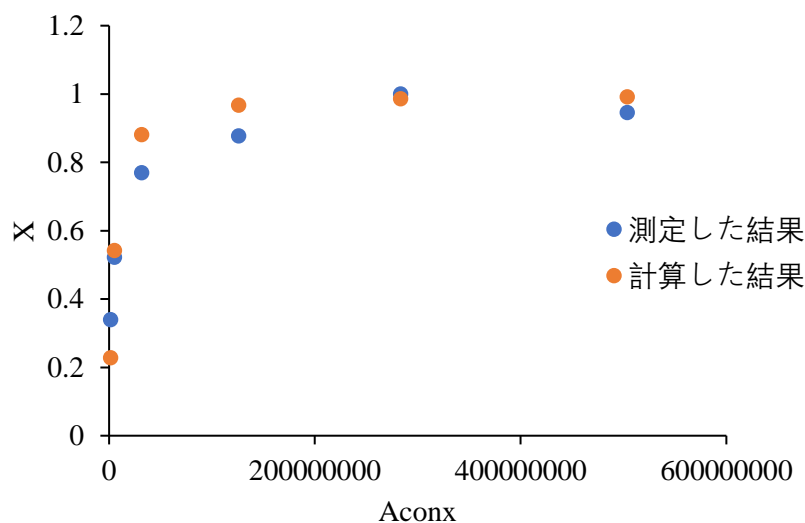


Fig. 12. 東シナ海表層のサンプルを使いニオキシムの強度を測定した結果

Fig. 12 に示す Aconx は論文に記載された式 (Nuester and van den Berg, 2005) を使い計算したニオキシムの強度を表す指標である。最大のピーク電流は 1 とし、X は最大のピーク電流との比率になる。オレンジ色の結果は計算式で近似した結果になり、青色の結果は実際に測定した結果になる。両者の誤差が最小値となるように計算した。そこで求めた K'_{col} と C_L を使う。

3. サンプリング

3-1. サンプリング地点

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。本研究では St. 1, St. 2, St. 3 の海水サンプルを使った。有明海のサンプルは 2018 年 5 月 7～9 日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。2018 年には A7, A9, A11, A13, A14N, C5 の 6 観測点から採取した。G1 のサンプルは 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された。

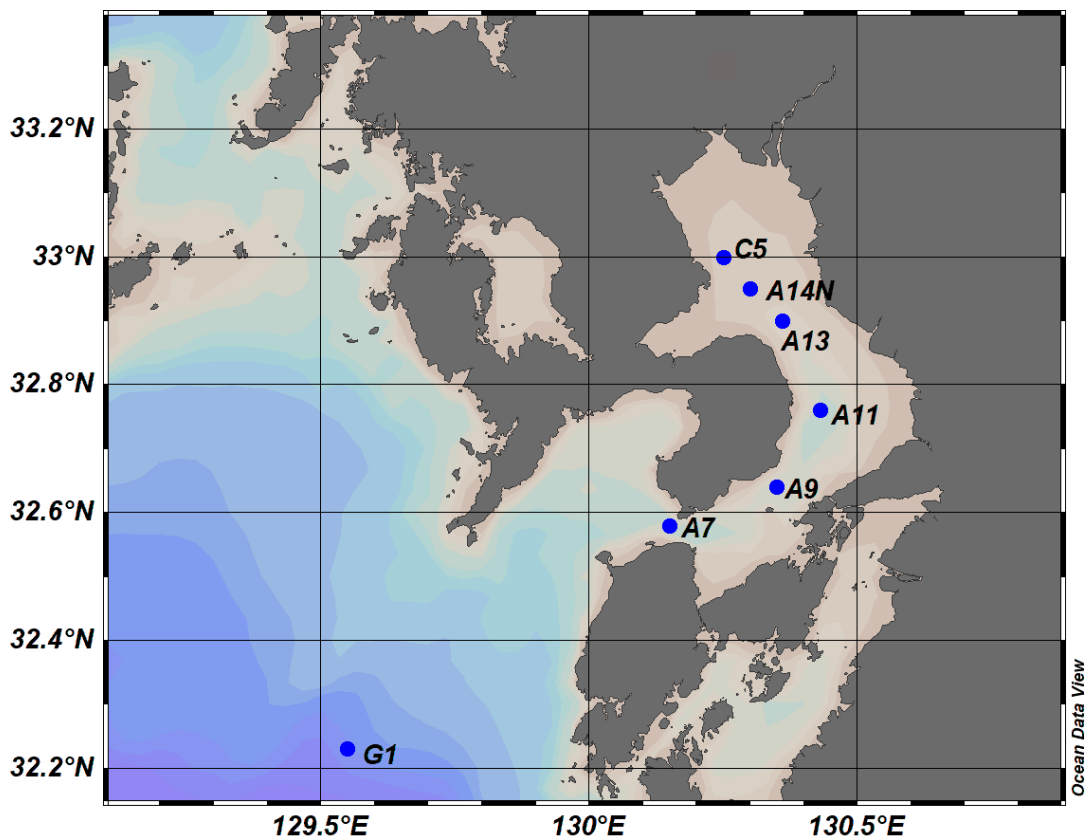


Fig. 13. 有明海のサンプリング地点 (2018 年 5 月 7 ～ 9 日と 2017 年 5 月長崎大学水産学部鶴洋丸航海)

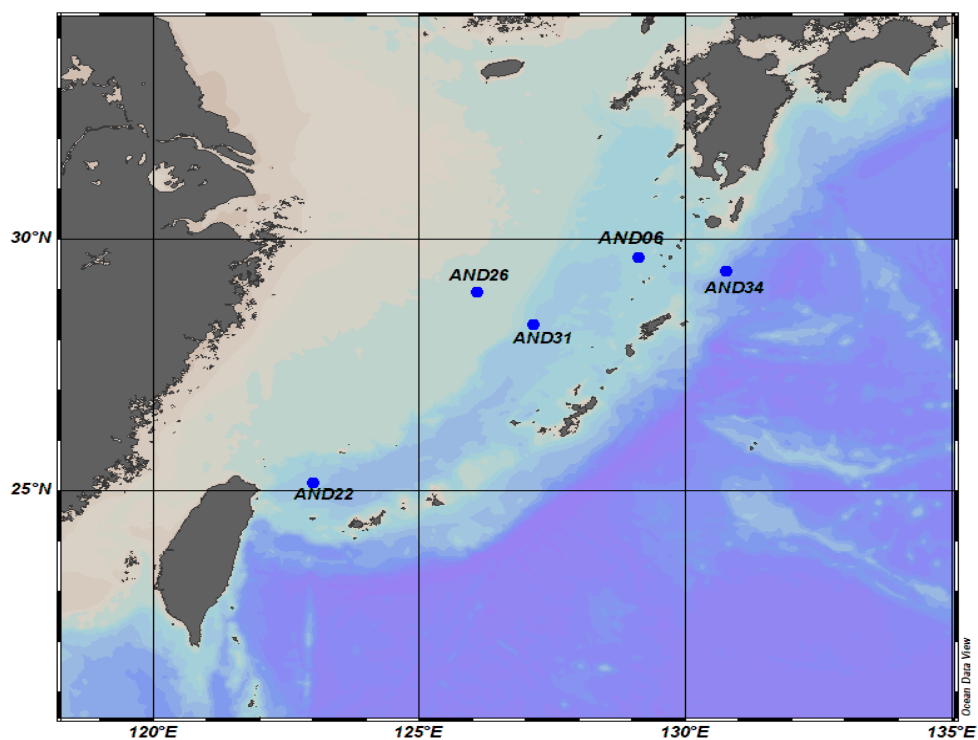


Fig. 14. 東シナ海のサンプリング地点 (2015年10月14日～11月2日
白鳳丸 KH-15-3 次研究航海)

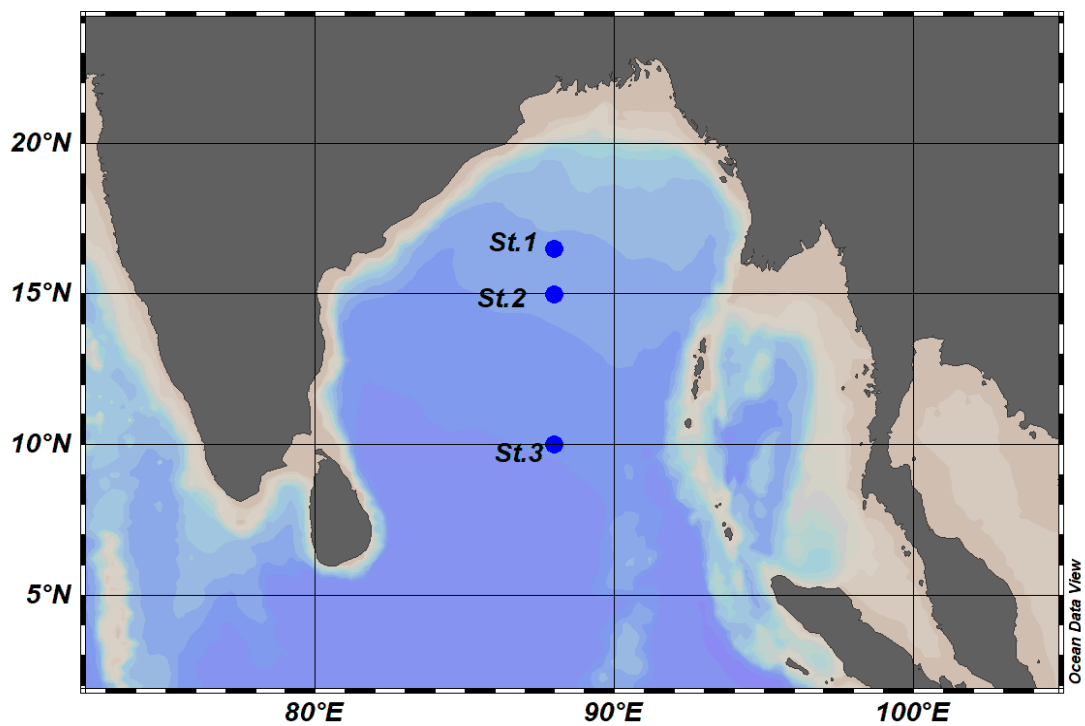


Fig. 15. インド洋のサンプリング地点 (2018年11月6日～12月3日
白鳳丸 KH-18-6 次研究航海)

3-2. サンプルング方法

CTD (conductivity-temperature-depth) 多層サンプリングシステムに X 型ニスキン採水器を搭載し、観測を行った。酸で洗浄されテフロンコーティングされた X 型ニスキン採取器を用いて海水を採取した。採取した海水は孔径 0.2 μm のアクロパック (Acropak™ 200, Pall) で濾過し、酸で洗浄された 500 ml の低密度ポリエチレン瓶に入れ保存した。全溶存コバルト濃度分析に使用するサンプルは、超高純度塩酸 (20%, Tamapure AA-100, Tama Chemicals) を入れて pH を 1.8 以下に調節して保存した。スペシエーション分析に使用するサンプルはフッ素樹脂コートされたポリエチレン瓶 (Nalge FLPE 社) に入れ、冷凍保存した。

4. 結果

4-1. 全コバルト濃度の測定結果

4-1-1. 有明海におけるコバルトの鉛直分布

有明海の観測点 A7, A9, A11, A13, A14N, C5, G1 におけるコバルト濃度の鉛直分布は Fig. 16. a. b. c. d に示す。

A7

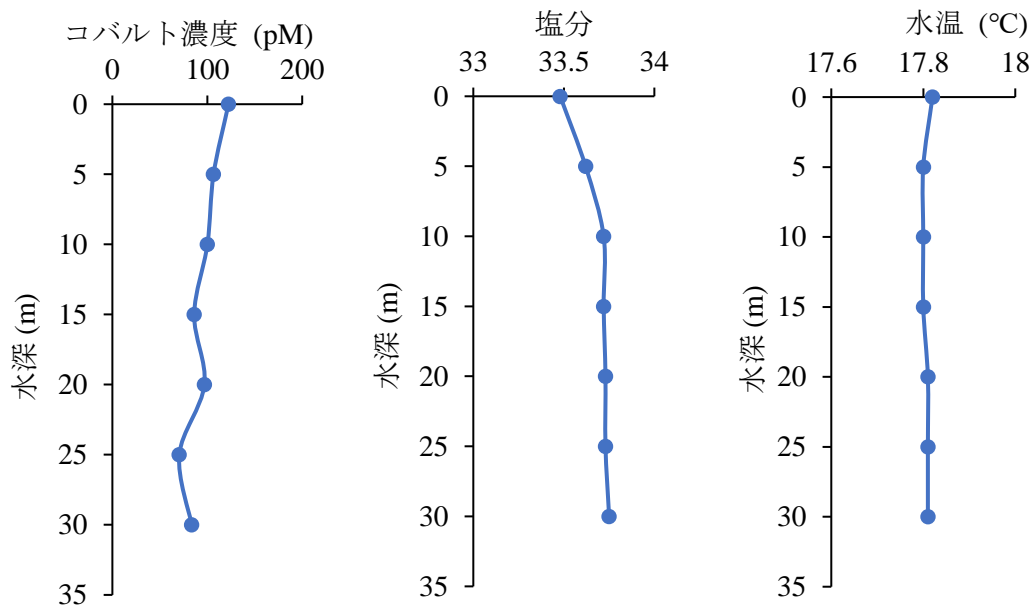
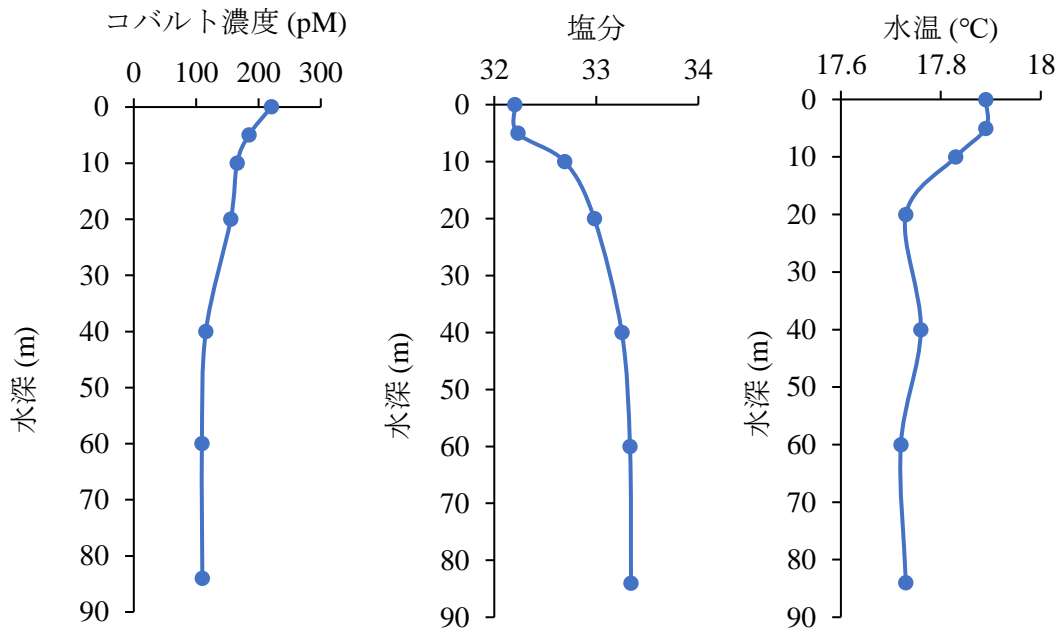


Fig. 16. a. 有明海 A7 のコバルト濃度、塩分、水温の鉛直分布

A9



A11

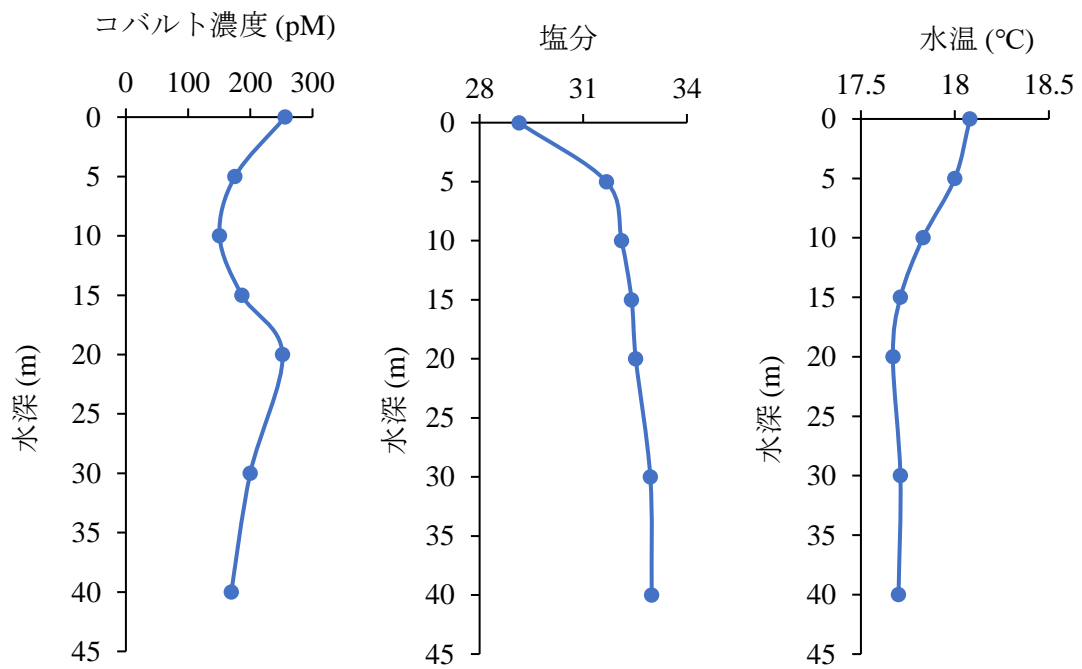
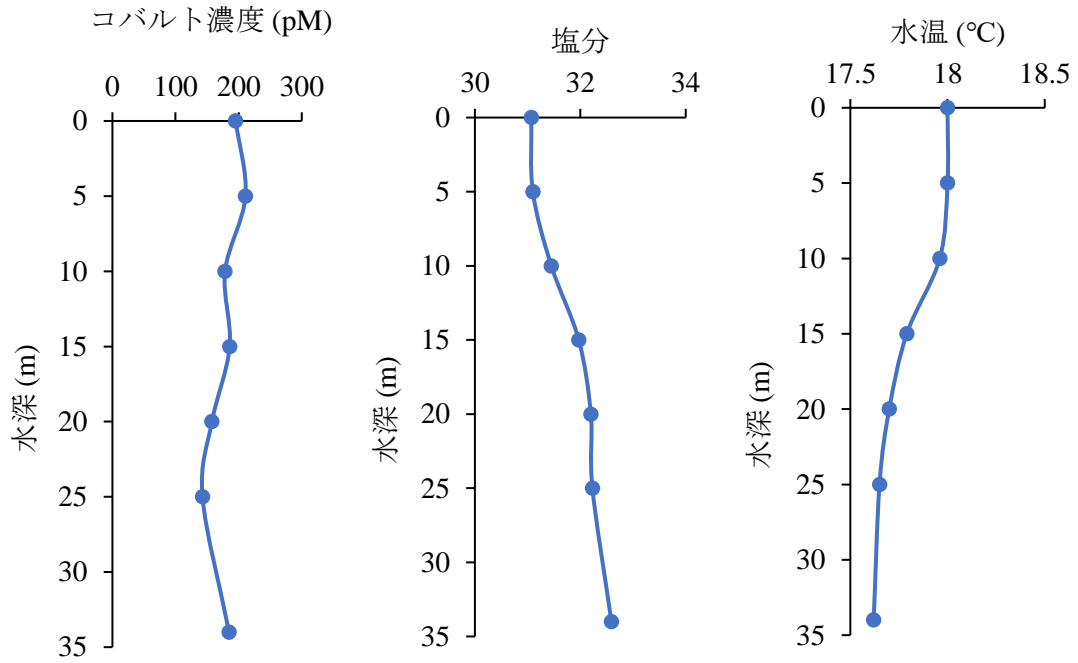


Fig. 16. b. 有明海 A9,A11 のコバルト濃度、塩分、水温の鉛直分布

A13



A14N

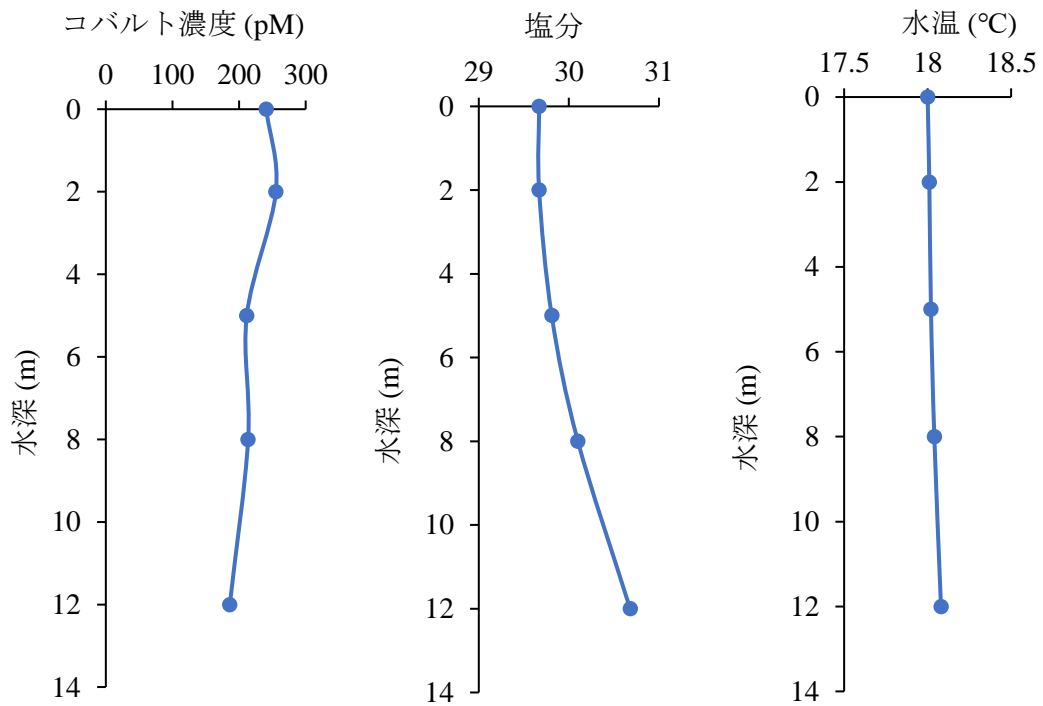
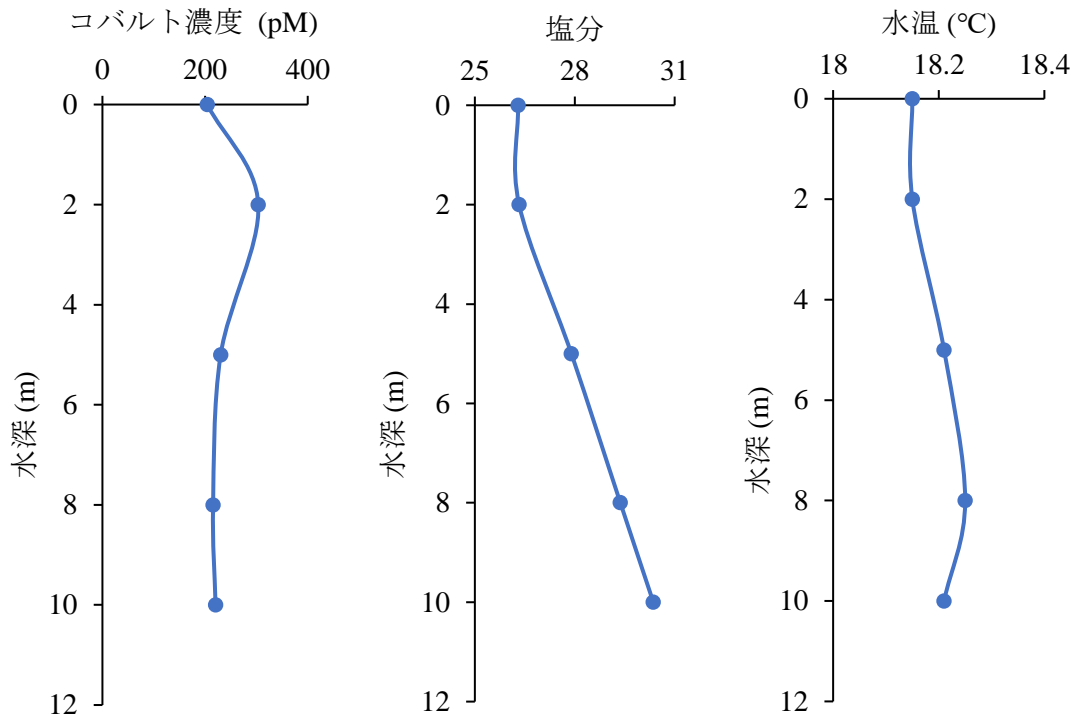


Fig. 16. c. 有明海 A13,A14N のコバルト濃度、塩分、水温の鉛直分布

C5



G1

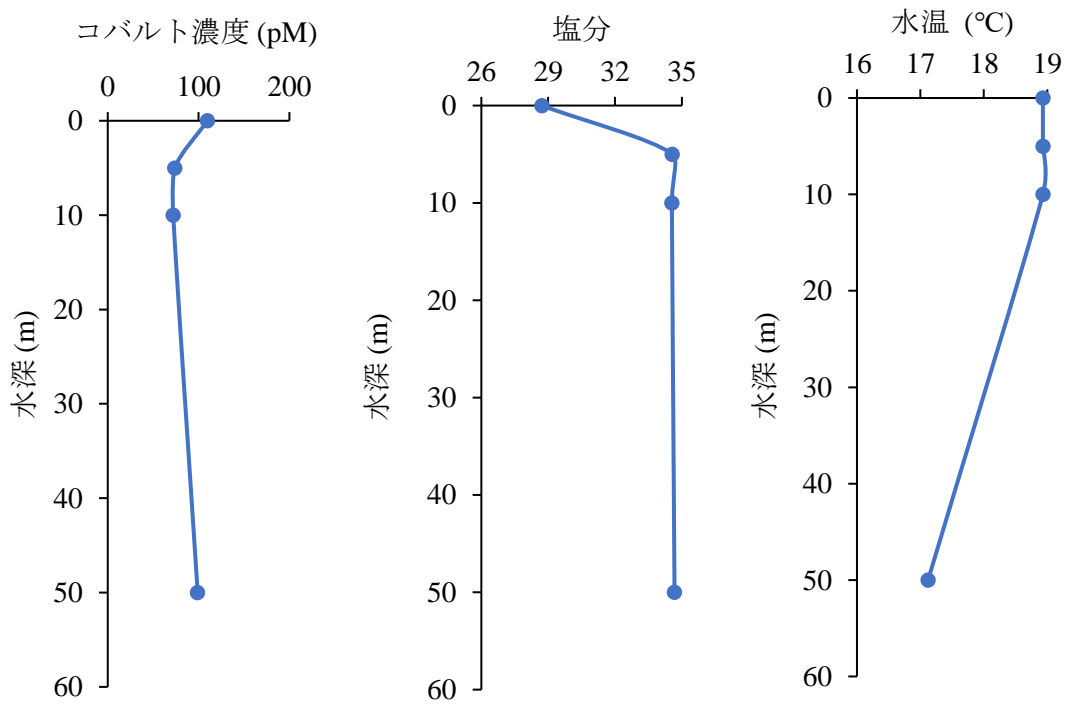
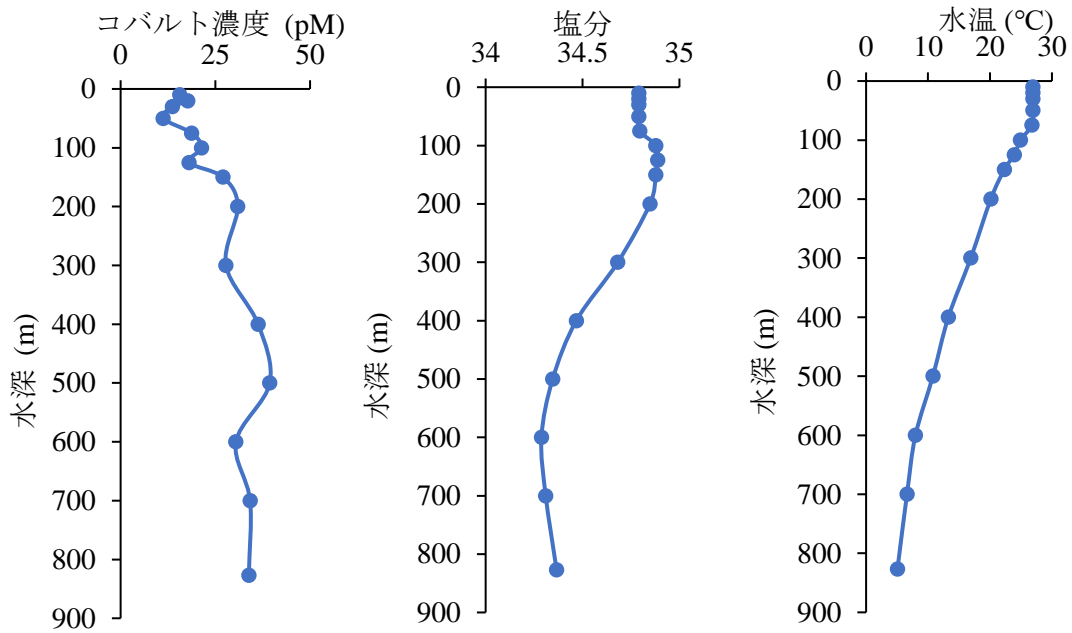


Fig. 16. d. 有明海 C5, G1 のコバルト濃度、塩分、水温の鉛直分布

4-1-2. 東シナ海におけるコバルトの鉛直分布

東シナ海のコバルト濃度の鉛直分布について、測点 AND06, AND22, AND26, AND31, AND34 の結果は Fig. 17. a. b. c. に示す。左側から全溶存コバルト濃度、塩分、水温の鉛直分布を示した。

AND06



AND22

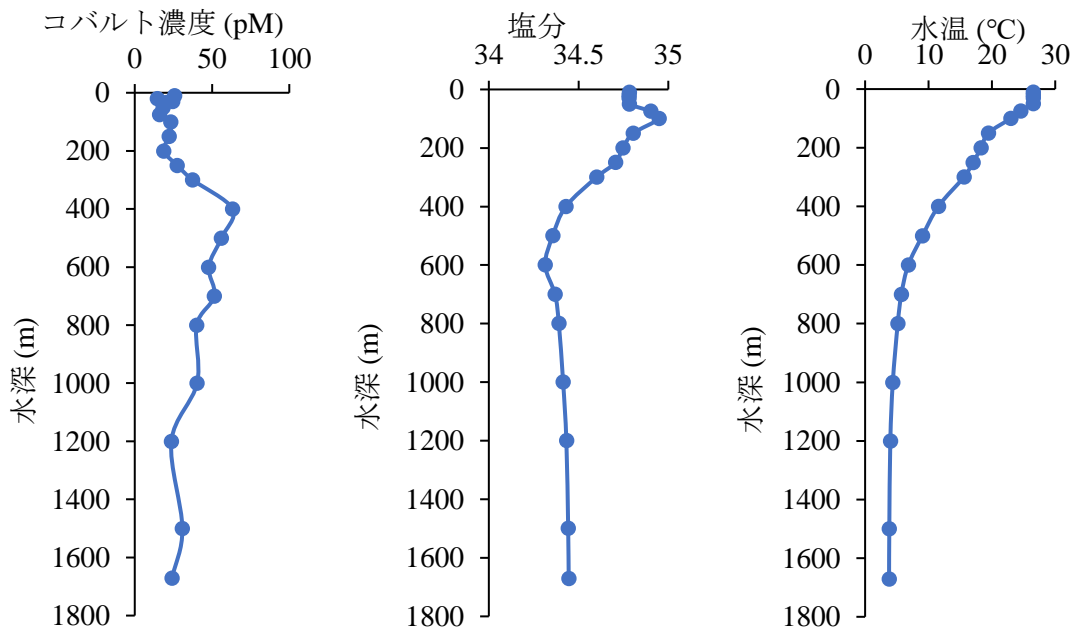
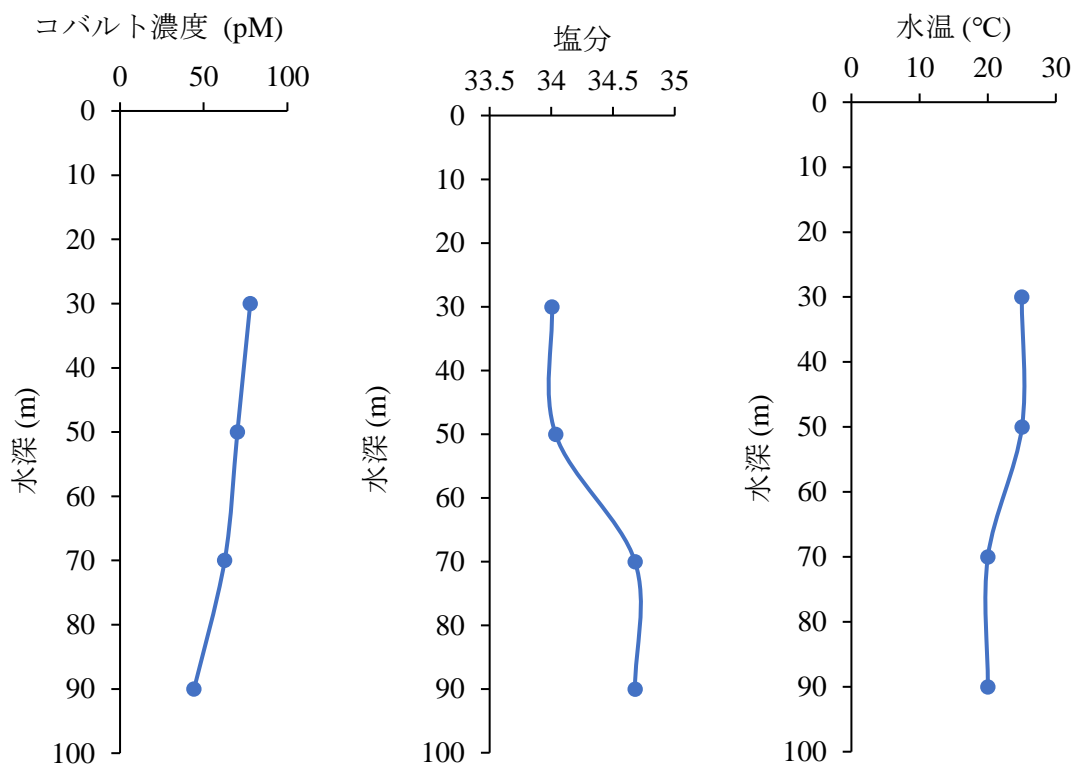


Fig. 17. a. 東シナ海 AND06, AND22 のコバルト濃度、塩分、水温の鉛直分布

AND26



AND31

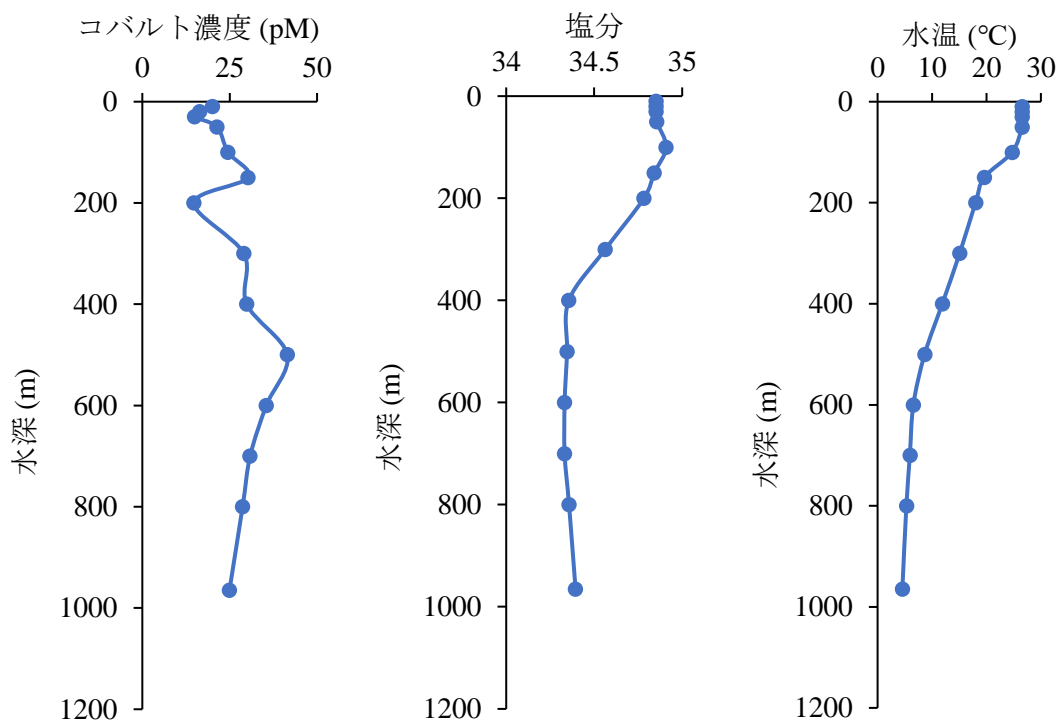


Fig. 17. b. 東シナ海 AND26, AND31 のコバルト濃度、塩分、水温の鉛直分布

AND34

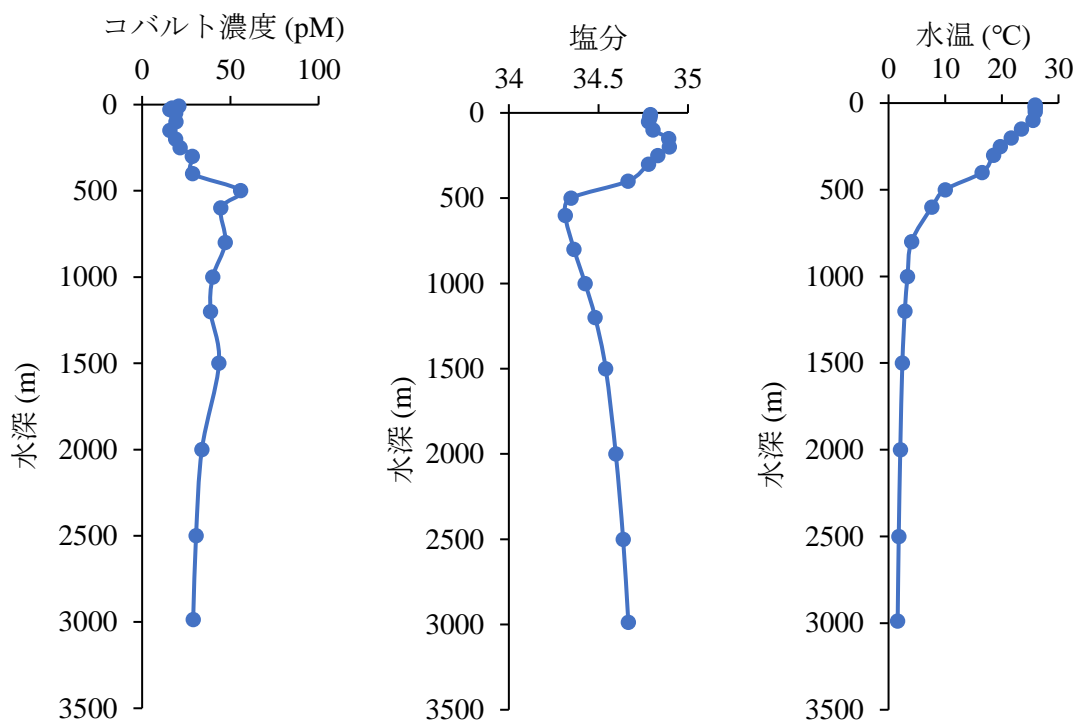


Fig. 17. c. 東シナ海 AND31,AND34 のコバルト濃度、塩分、水温の鉛直分布

また、コバルト濃度とクロロフィル濃度に対応した蛍光強度を 200m まで比較した。

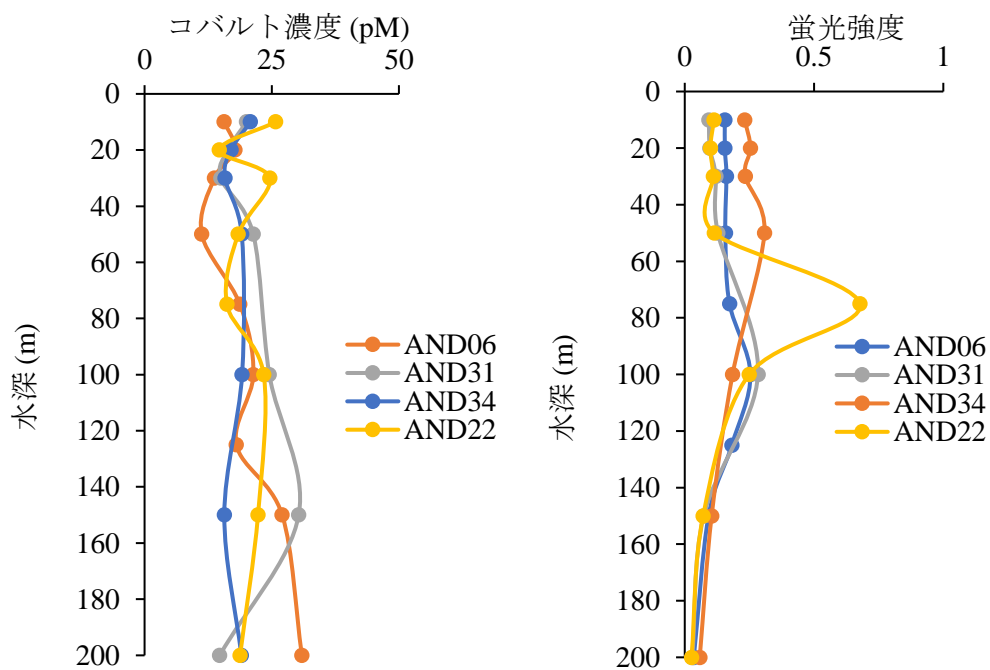
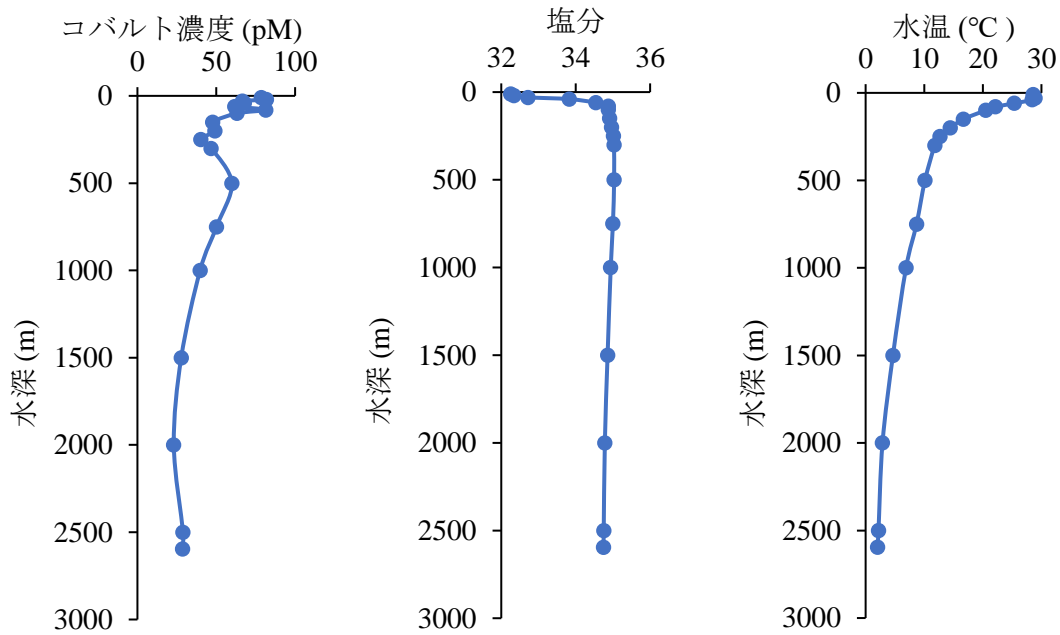


Fig. 18. 東シナ海表層におけるコバルト濃度とクロロフィル蛍光強度の比較

4-1-3. インド洋ベンガル湾におけるコバルトの鉛直分布

インド洋ベンガル湾 (St. 1, St. 2, St. 3) におけるコバルト濃度の鉛直分布は Fig. 19. a. b に示した。左側から全溶存コバルト濃度、塩分、水温になる。

St. 1



St. 2

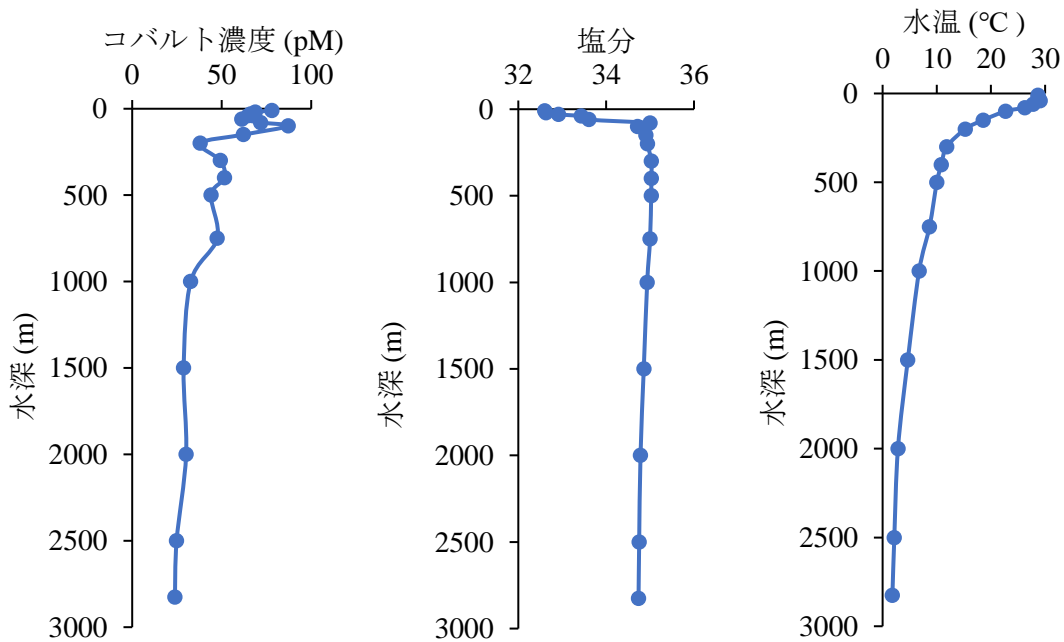


Fig. 19. a. ベンガル湾 St. 1, St. 2 のコバルト濃度、塩分、水温の鉛直分布

St. 3

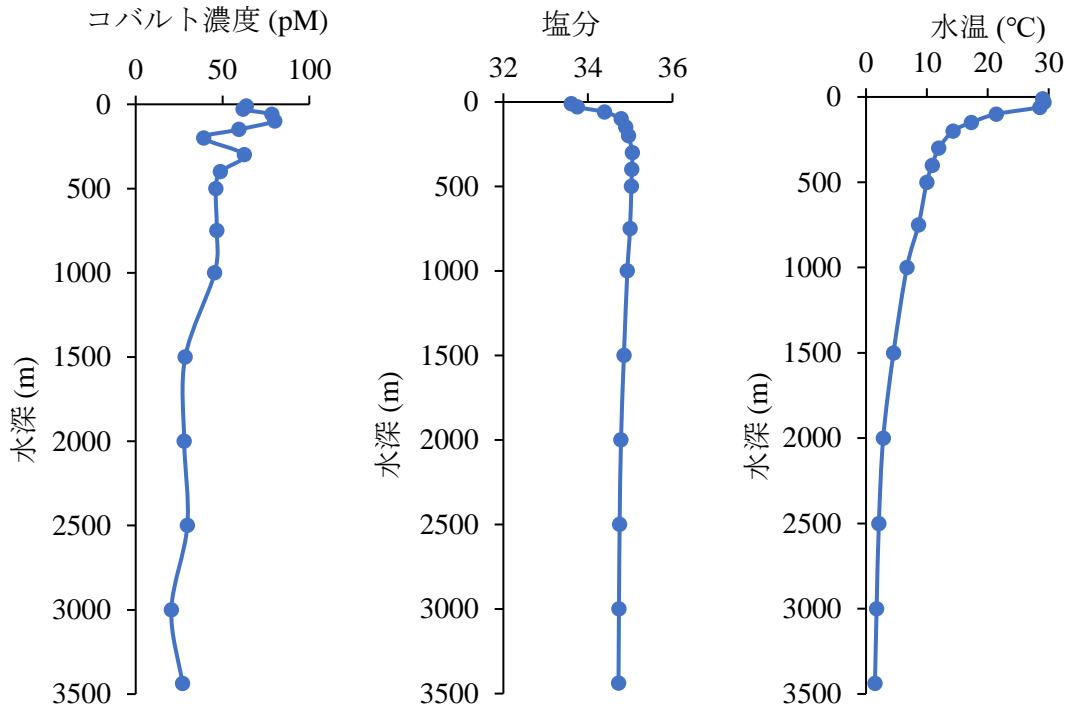


Fig. 19. b. ベンガル湾 St. 3 のコバルト濃度、塩分、水温の鉛直分布

また、コバルト濃度とクロロフィル濃度に対応した蛍光強度を 200m まで比較した。

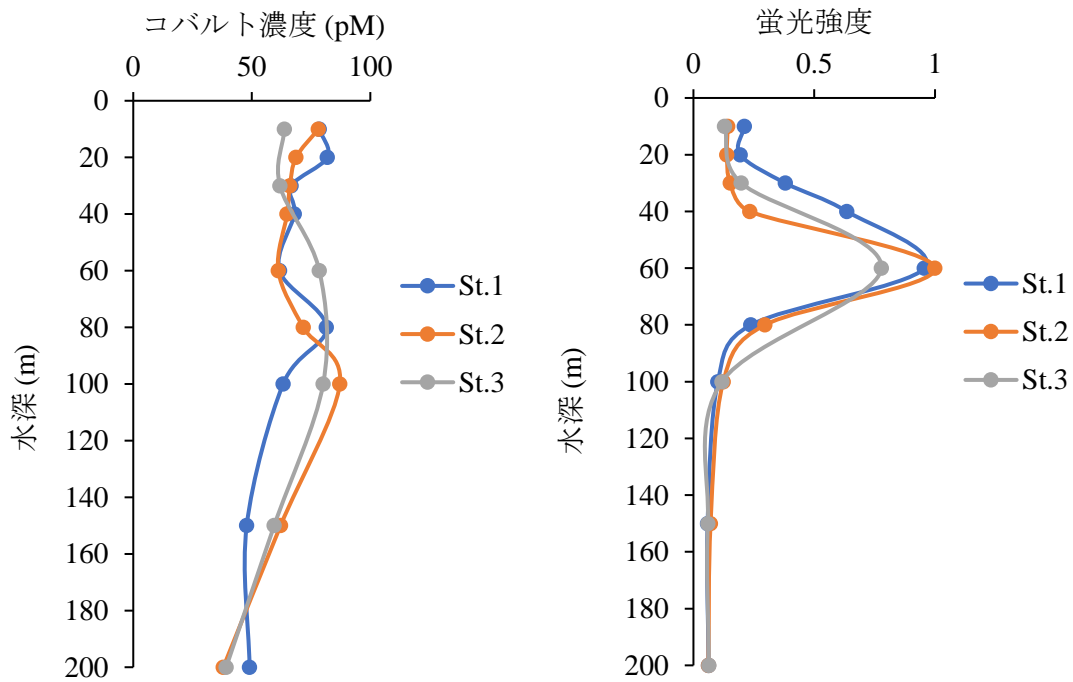


Fig. 20. ベンガル湾表層におけるコバルト濃度とクロロフィル蛍光強度の比較

4-2. コバルトのスペシエーションの測定結果

東シナ海の観測点 AND22 の海水を使ってスペシエーション分析を行った。結果は Table. 5 に示した。

Table. 5. 各深度におけるコバルトの有機リガンドの濃度。LogK は条件安定係数である。

水深 (m)	全溶存コバルト濃度 (pM)	リガンド濃度 (pM)	logK
10	25.8 ± 0.34	27	17.4
100	23.42 ± 0.18	18.7	17.2
200	18.77 ± 0.46	14.5	17.5
600	47.9 ± 2.36	45.9	16.8
800	40.06 ± 2.03	40.5	16.6
1000	40.38 ± 2.12	36.2	16.8
1200	23.69 ± 0.41	40.1	16.4
1500	30.84 ± 1.14	27	17
1671	24.12 ± 0.14	25.2	17

5. 考察

5-1. 全溶存コバルト濃度の分布

5-1-1. 有明海におけるコバルトの濃度分布と挙動

有明海におけるコバルト濃度の水平分布は湾口近くにおいて濃度が低く、北に向かうほど濃度が増加する傾向を示した。表層濃度は A14N において最大値 240 pM になった。また、鉛直分布は表層で濃度高く、深度方向には明らかな傾向を示さない非保存的な分布になった。表層において溶存コバルトは生物により取りこまれると同時に懸濁粒子にも吸着する。さらに、コバルトの供給プロセスを推定するために、有明海流入する河川水も採取した。河川の位置と測定結果を以下 Fig. 21 と Table. 6 に示す。

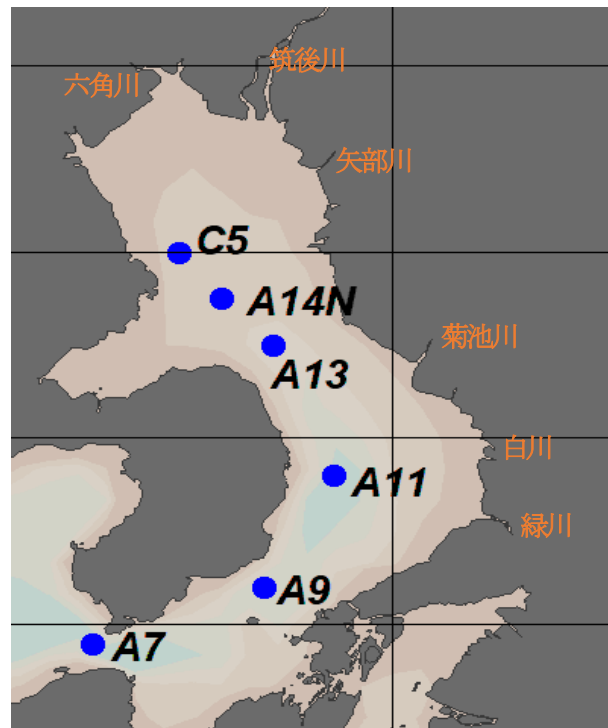


Fig. 21. サンプルを採取した河川と有明海の観測点

Table. 6. 河川水中のコバルト濃度

河川	流量 (m ³ /s) (日本河川協会, 2019 により)	コバルト濃度 (pM)
六角川	4.36	513
筑後川	95.09	332
矢部川	21.54	315
菊池川	39.56	410
白川	25.39	386
緑川	36.17	280

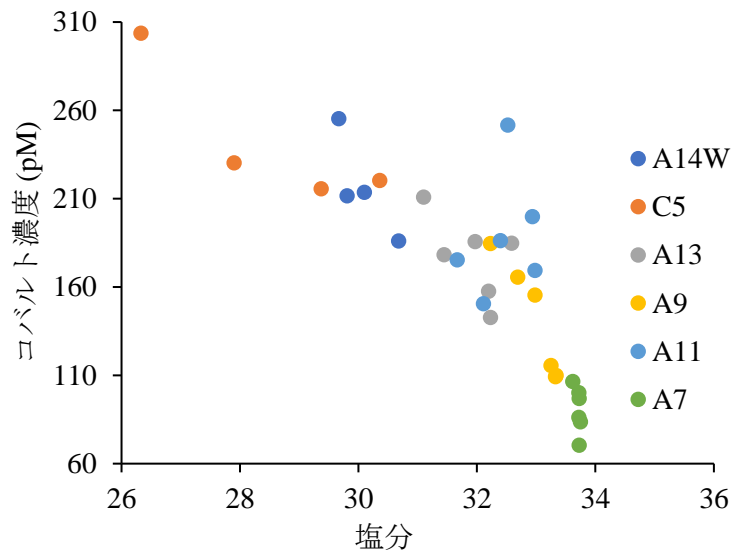


Fig. 22. 有明海におけるコバルト濃度と塩分の関係

結果を見ると、北部の河川でコバルト濃度が高く、南部の緑川ではコバルト濃度が低くなる。また、有明海におけるコバルト濃度と塩分の関係を見ると、一番北の C5 地点のコバルト濃度が高く、塩分が最も低い。湾口に近くなるほど C5, A14W, A13, A11, A9, A7 の順番でコバルト濃度が低くなり、塩分が高くなる傾向を示す (Fig. 22)。

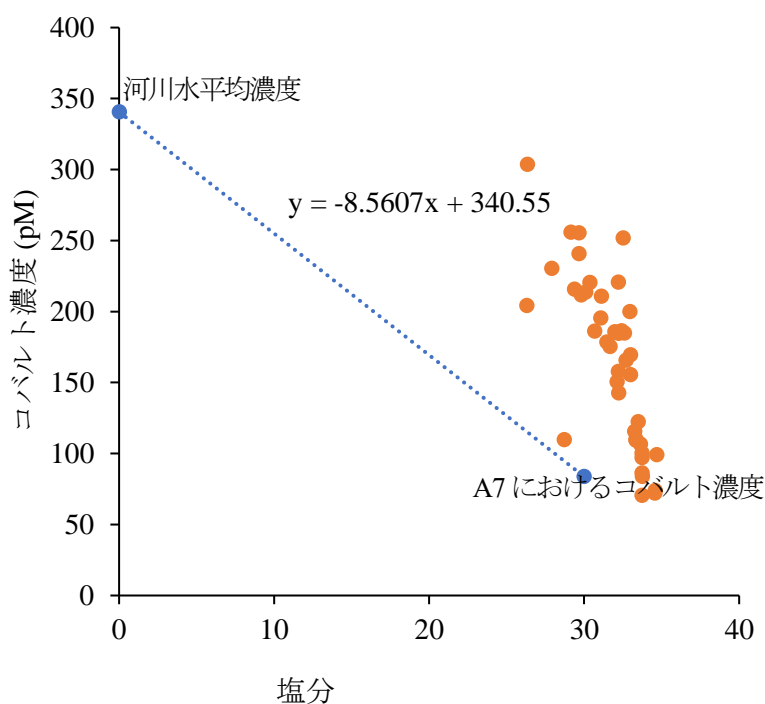


Fig. 23. 有明海に流入する河川と湾口の測点における海水をエンドメンバーとした場合の単純混合直線（青色）と実測値（オレンジ色）

河川の流量を考慮して有明海に流入する河川の加重平均濃度は式 ⑩ のように計算した。

$$[\text{Co}]_{\text{average}} = \Sigma R_i [\text{Co}]_i / \Sigma R_i \quad \text{⑩}$$

R_i は各河川の流量

$[\text{Co}]_i$ は各河川的全溶存コバルトの濃度

Table. 6 に示した河川の流量を使って計算すると河川の加重平均濃度は 341 pM になる。この値と湾口の A7 の濃度をエンドメンバーとして実測値とともにプロットした (Fig. 23)。ここで、有明海海水は東シナ海から流入する海水と河川水の混合であると仮定した。結果としては、有明海のコバルト濃度は混合直線より濃度が高い。そこで、河川水以外の別の供給源があると考えられる。先行研究 (Hsu et al, 2010) の東シナ海におけるエアロゾルの沈降量から、大気を通じて供給されるコバルトの量を計算した (Table. 7)。東シナ海におけるエアロゾルの沈降量と有明海河川から河口へのフラックスを比較するために、河口の混合モデル (Boyle et al, 1974) を利用した。河川からの流入量を除いた湾内のコバルト濃度の増加量 (IE) は式 ⑪ のように与えられる。

$$IE = RC^* - RC^0 = R(C^* - C^0) \quad (11)$$

R は有明海への河川流入量

C* は高塩分側のコバルト濃度外挿し、塩分を 0 とした時のコバルト濃度

C⁰ は河川水の端成分濃度

有明海の河川の流量 (Table. 6) から計算すると、IE は 4.9×10^9 pmol/d となった。そこで、エアロゾルから沈降するコバルトの値は河川以外のコバルト増加量と比べはるかに低い。有明海におけるコバルトは河川からの直接流入以外に堆積物 (Tagliabue et al, 2018) または河川から付加される懸濁粒子からの脱着 (Takata et al, 2010) により供給される可能性が考えられる。

Table. 7. 東シナ海におけるエアロゾルから沈降するコバルト

大気を経由して沈降するコバルトのフラックス	0.069 $\mu\text{g m}^{-2} / \text{d}$ (Hsu et al, 2010)
エアロゾル中のコバルトの溶解度	36% (Hsu et al, 2010)
有明海の面積	1700 m^2 (環境省, 2011 により)
大気から海水への可溶性コバルトの供給量	42 $\mu\text{g} / \text{d}$
水溶性コバルトのエアロゾル沈降フラックス	7.2×10^5 pmol/d

5-1-2. 東シナ海におけるコバルトの分布と挙動

東シナ海のコバルトの鉛直分布はすべての観測点において同じような傾向を示した (Fig. 24)。陸棚域の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) を取った。さらに深層では深度とともに減少する分布を示す。表層のコバルト濃度が低い理由は生物の取り込みによる可能性が考えられる。また、取り込まれたコバルトは生物起源粒子の分解によりまた溶存態に戻るため、中層に最大値を示す。さらに、深さとともに溶存態のコバルトは粒子に吸着して沈降するため、また濃度が減少すると考えられる (Tagliabue et al, 2018)。一方、本研究においては塩分の低い観測点において高濃度のコバルトが観察された (Fig. 25, 26)。有明海の結果から考えると、コバルトは河川か堆積物から供給されると考えられる。しかし、黄河、長江などの河川水中のコバルトに関しては先行研究がまだないため、河川から流入については今後さらに研究を行う必要がある。

外洋域においてはコバルトの鉛直分布についてのいくつかの先行研究がある。本研究の結果と比較すると、縁辺海のコバルト分布は外洋域におけるコバルトの分布と同様である。たとえば、南太平洋におけるコバルト濃度分布 (Hawco and Ohnemus, 2016) は本研究と同じく、表層で低く、400~500メートルに 100 pM を超える最大値を取る分布を示す。また、陸に近づくほど濃度が増大する傾向を示すことが明らかにされた。さらに、北大西洋におけるコバルト濃度分布 (Baars and Croot, 2015) も表層で低く (12~30 pM)、90~120 m で最大値 (60~86 pM) となる。しかし、縁辺海のコバルト濃度は外洋域に比べて低い。この原因は河口域から供給されたコバルトは陸から離れるにつれてスキャベンジされたと考えられる。

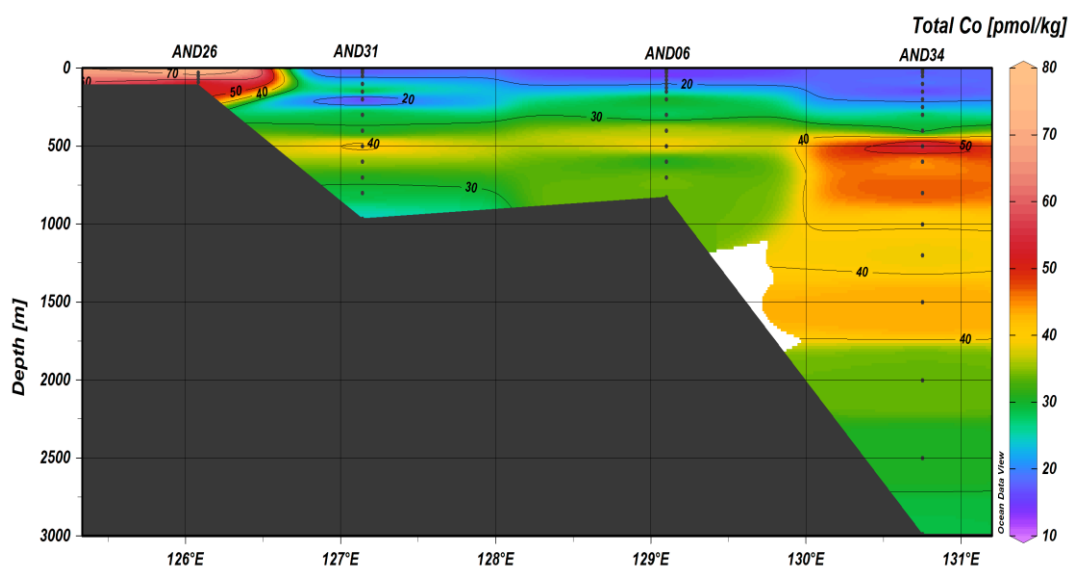


Fig. 24. 東シナ海におけるコバルトの鉛直分布

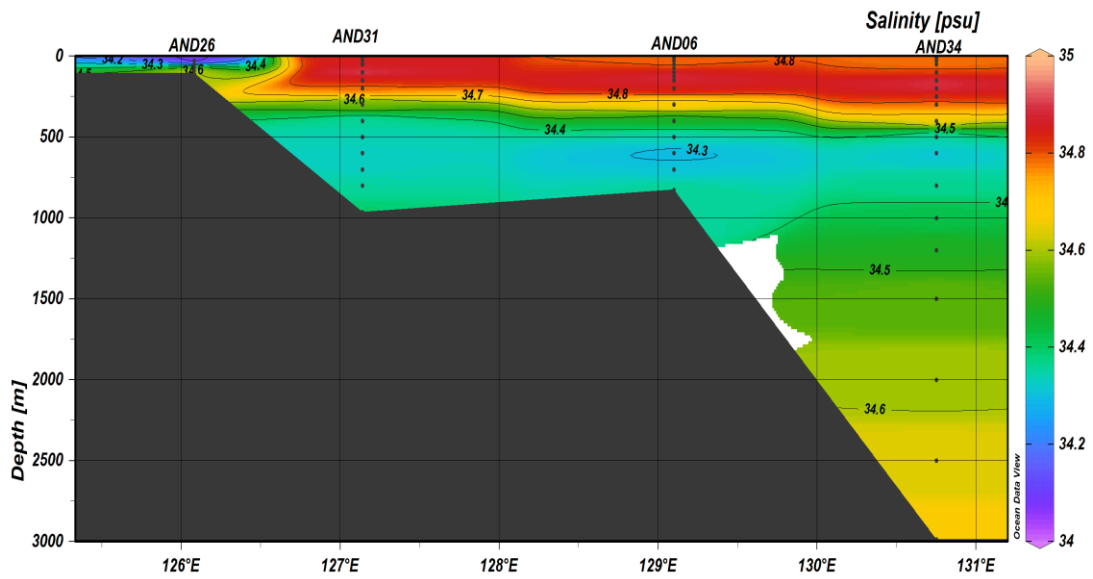


Fig. 25. 東シナ海における塩分の鉛直分布

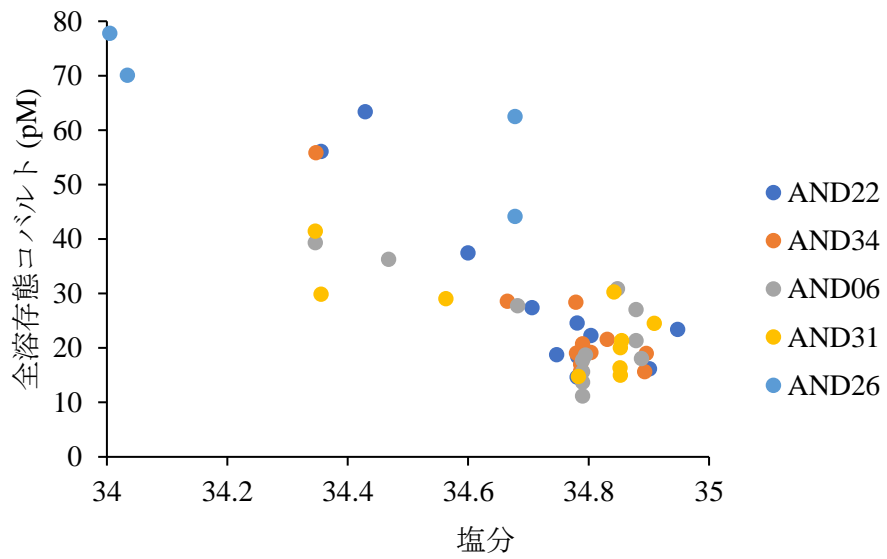


Fig. 26. 東シナ海の表層から中層 (0~500 m) における全溶解コバルト濃度と塩分の関係

5-1-3. インド洋ベンガル湾におけるコバルトの分布と挙動

インド洋ベンガル湾におけるコバルトの鉛直分布を示した (Fig. 27)。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。先行研究 (Rejomon and Kumar, 2001) によると、ベンガル湾における微量金属は夏季モンスーン時に河川から供給され、湧昇とサイクロンに起因する物理過程により混合するため、表層混合層において濃度が高くなる。最終的には植物プランクトンに生物に取り込まれ、生物起源粒子として沈降する。これらの過程が存在するため、コバルト濃度は表層において高く、徐々に減少する傾向を示した。コバルト濃度と塩分と比較すると (Fig. 29)、低い塩分側で濃度が増加するという傾向は見られなかった。本研究で観測した測点では河川水に影響は明確に見られなかった。

Samanta and Dalai (2018) ではガンジス川においてコバルトの挙動を研究した。ガンジス川はベンガル湾に流入する主要な河川である。この研究の結果を見ると、河口域において人為的な活動は微量金属にとって重要な提供源ではなく、水中のコバルトの存在量に対しては 5% 以下の影響を示した。ガンジス川の河口域においては鉛直混合を通じて堆積物が再懸濁し、可溶性粒子の濃度が高くなる。この可溶性懸濁粒子上の吸着と脱着のプロセスがコバルトの分布に大きな影響を与えると考えられる (Samanta and Dalai, 2018)。ガンジス川の河口域で可溶性懸濁粒子から供給された溶存コバルトはベンガル湾に流入する。また、コバルトはマンガン酸化物に吸着して沈降しやすい (Tagliabue et al, 2018) ため、河口域から離れている本研究の採取点までにスキヤベンジングされたと考えられる。

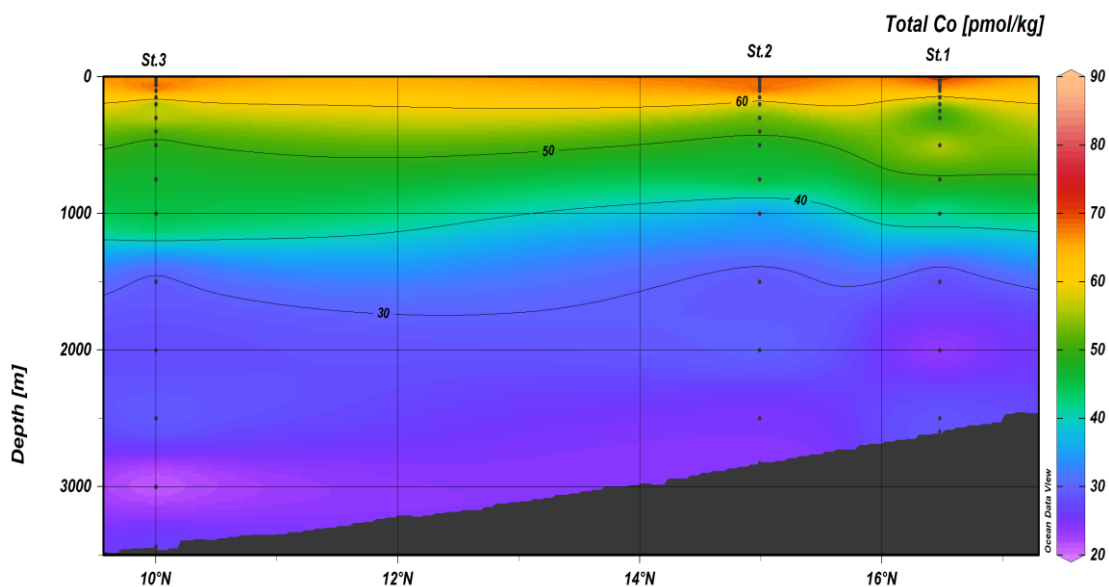


Fig. 27. ベンガル湾におけるコバルトの鉛直分布

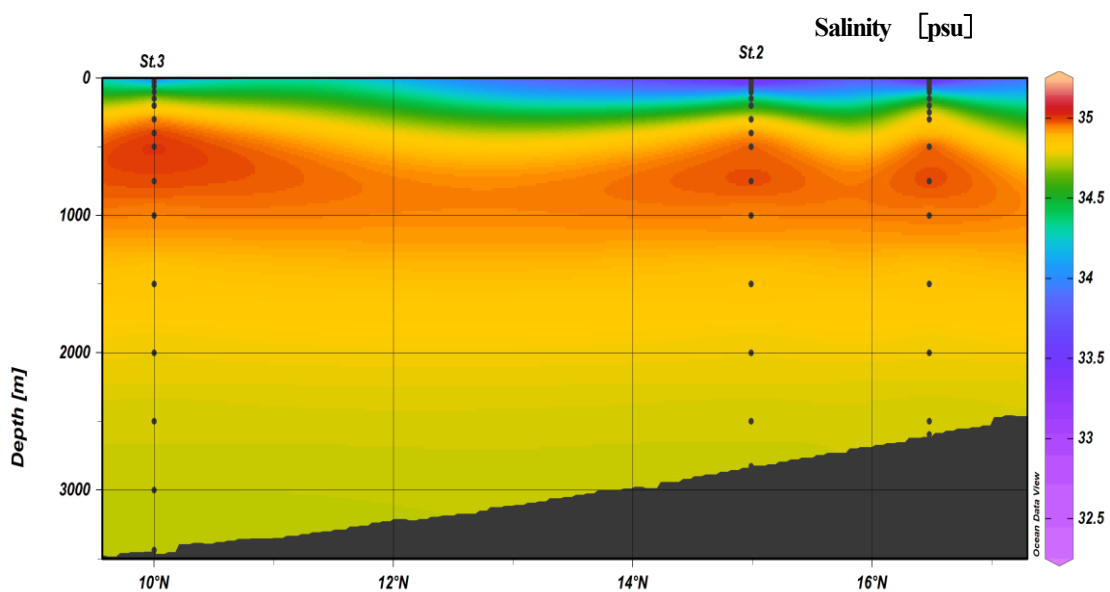


Fig. 28. ベンガル湾における塩分の鉛直分布

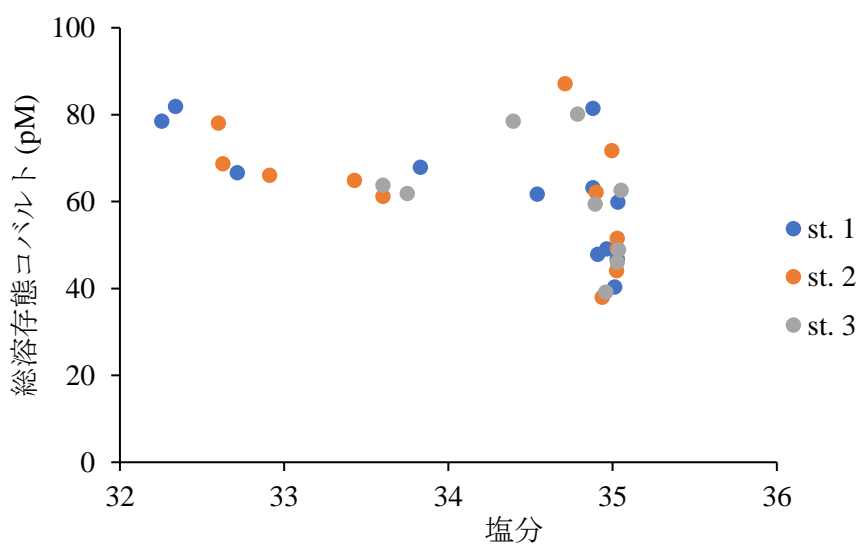


Fig. 29. ベンガル湾の表層から中層 (0~500m) における全溶解態コバルト濃度と塩分の関係

5-1-4. 他の海域におけるコバルト濃度との比較

本研究で得られた結果を先行研究と比較した。他の海域と比べてコバルトの分布は外洋と縁辺海において表層が低く、亜表層で最大値を取り、さらに深度とともに減少する分布を示した (Tagliabue et al, 2018)。表層におけるコバルト濃度の減少は生物による取り込みによる可能性が考えられる。亜表層におけるコバルト濃度の上昇は取り込まれたコバルトが生物起源粒子の分解によりまた溶存態に戻ることによると考えられる (Nobel et al, 2017)。深層において深さとともに溶存態のコバルトは粒子に吸着して沈降するため、また濃度が減少すると考えられる。つまり、表層において生物による取り込み、深層においてスキャベンジが主に作用することが分かった。

また、大陸からのプルーム、堆積物、有光層における湧昇、深層の熱水噴出、エアロゾルからの沈降はコバルトにとって重要な供給源であることが知られている (Nobel et al, 2017)。しかし、エアロゾルから沈降するコバルトの量はサハラ砂漠においても重要な提供源ではなく、表層のコバルト濃度に1.4% だけ寄与していると見積られた (Shelly et al, 2016)。このことから、東シナ海においてもエアロゾルの沈降はコバルトの主な供給源ではないことが考えられる。

その一方で、沿岸域においてコバルトは表層で濃度は高く、深さとともに濃度が大きな変化を示さない非保存的な分布となった。深い深度においてコバルト濃度が高くなる傾向も観測された。これらの理由としては河川水中の溶存態コバルトの供給、河川由来の懸濁粒子からの脱着 (Takata et al, 2010)、堆積物からの溶出が考えられる。

Table. 8. 他の海域における海水中的のコバルト濃度についての比較

研究域	全溶存コバルト濃度 (pM)				参考文献
	沿岸域表層	外洋域表層	外洋域中層	外洋域深層	
南太平洋		4.5~90 (0~400 m)	34~47 (400~800 m)		Zheng et al, 2019
東部北大西洋		12~30 (0~90 m)	60~86 (90~120 m)		Baars et al, 2015
南東大西洋		5~59 (0~200 m)		24~74 (200~4000 m)	Bown et al, 2011
相模湾	350~1520				Takata et al, 2010
東シナ海		11~63 (0~400 m)	28~56 (400~800 m)	23~44 (800 m)~	本研究
ベンガル湾		39~87 (0~400 m)			本研究
有明海	83~303				本研究

5-2. 海水中のコバルトスペシエーション分析

本研究の結果から、東シナ海における有機リガンドの濃度は 14.5~45.9 pM になり全溶存コバルト濃度とほぼ同じぐらいとなった。いくつかの深層ではリガンドの濃度が溶存コバルト濃度より高い場合もある。これまでの研究では、シアノバクテリアからコバルト有機リガンドが放出される可能性が考えられている (Bown et al, 2012)。

先行研究と比較する結果を Table. 8 に示す。コバルト濃度とコバルトの有機リガンド濃度の間には正の相関が見えることが報告されている (Saito et al, 2001)。本研究と同じように、例えば北大西洋でも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る可能性が報告されている (Noble et al, 2017)。しかし、これまで北大西洋における研究では、深層におけるコバルト有機リガンドの測定はできなかった。その原因は本研究の結果から考えると、有機リガンドの濃度が溶存コバルト濃度より低かった可能性が考えられる。

Table. 9. コバルトリガンドの濃度についての比較

研究域	DCo (pM)	CoL (pM)	logK	参考文献	測定方法
亜熱帯大西洋	15.3~54.6	15.3~54.6	16.6~20.3	Bown et al, 2012	Forward titration
亜南極太平洋	5.73~65.6	5.73~65.6	17.9~19.3	Bown et al, 2012	Forward titration
南極海	15~44	15~50	15.5~16.1	Ellwood et al, 2005	Forward titration
サルガッソ海	19~73.3	9~83	15.4~17.2	Saito et al, 2001	Forward titration
東シナ海	18.77~47.9	14.5~45.9	16.4~17.5	本研究	Reverse titration

6. 結論

本研究では、カソーディックストリピングーボルタンメトリー (CSV) を用いて、東シナ海、ベンガル湾及び有明海における海水中の全溶存コバルト濃度を測定した。また、海水中のコバルトのスペシエーションを競合リガンドを添加することにより明らかにした。

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いく (15~26 pM)、深さとともに増大して、亜表層 (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スキャベンジが存在することが考えられる。また、河川からの流入と堆積物からの供給によりコバルトの濃度が増加させる可能性が考えられる。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ャベンジ型分布となった。コバルト濃度と塩分には明確な関係が見られなかったため、外洋のコバルトの供給源は河川からの直接流入だけではなく、Samanta and Dalai (2018) が指摘したように河川由来の可溶性懸濁粒子であることが考えられる。

さらに、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、鉛直分布は表層で濃度高く、深度方向には明らかな傾向を示さない分布になった。主な供給は、河川水の溶存態コバルトの流入、河川由来懸濁粒子からの脱着、堆積物からの溶出であると考えられる。

東シナ海におけるコバルトの有機リガンド濃度は 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。深層において、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。深層水中のコバルトの有機リガンド濃度を配位子滴定法により初めて明らかにすることができた。

7. 引用文献

- Baars, O. and Croot, P. L. 2015. Dissolved cobalt speciation and reactivity in the eastern tropical North Atlantic. *Marine Chemistry* 173, 310-319.
- Bown, J. and Boye, D. M. 2011. The biogeochemical cycle of dissolved cobalt in the Atlantic and the Southern Ocean south off the coast of South Africa. *Marine Chemistry*. 193-206.
- Bown, J. and Boye, D. M. 2012. New insights on the role of organic speciation in the biogeochemical cycle of dissolved cobalt in the southeastern Atlantic and the Southern Ocean. *Biogeosciences* 9, 2719–2736.
- Boyle, E. C., Dengler, A. T., Edmond, J. M., Ng, A. C. and Stallard, R. F., 1974. On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochemical Cosmochimica Acta* 38, 1719-1728
- Bruland, K. W. and Donat, J. R. 1991, Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters *Limnology and Oceanography* 36(8), 1555-1577
- Bruland, K.W. and Lohan, M. C. 2003, Controls of trace metals in seawater. *Treatise on Geochemistry* 23–47
- Ellwood, M. J. and van den Berg, C. M. G., 2001. Determination of organic complexation of cobalt in seawater by cathodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry* 75, 33–47.
- Ellwood, M. J. and van den Berg, C. M. G., 2005. Organic complexation of cobalt across the Antarctic Polar Front in the Southern Ocean. *Marine and Freshwater Research* 56, 1069-1075.
- Hawco, N. J. and Ohnemus, D. C. 2016. A dissolved cobalt plume in the oxygen minimum zone of the eastern tropical South Pacific. *Biogeosciences*, 13, 5697–5717.
- Hsu, S. C., Wong, G. T. F., Gong, W. C., 2010. Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea. *Marine Chemistry Pages* 116-127.
- Jia, R. and Lei, H. 2018. Environmental changes in Ariake Sea of Japan and their relationships with Isahaya Bay reclamation. *Marine Pollution Bulletin* 135, 832-844.
- 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.
- Nakaguti, Y. and Fujida, A. 2009. Distribution and Behavior of Dissolved Bioactive Trace Metals in the Japan Sea. *Nippon Kaisui Gakkai-Shi* 63, 253-268.
- Noble, A. E., Ohnemus, D. C., Hawco, N. J., Lam, P. J. and Saito, M. A., 2017. Coastal sources, sinks and strong organic complexation of dissolved cobalt within the US North Atlantic GEOTRACES transect GA03. *Biogeosciences* 14, 2715-2739.
- Nuester, J. and van den Berg, C. M. G. 2005. Determination of Metal Speciation by Reverse Titrations. *Analytic Chemistry* 77, 11-19.
- Rejomon, G. and Dinesh Kumar, P. K. 2001. Trace metal dynamics in zooplankton from the Bay of Bengal during summer monsoon. *Environmental Toxicology* 25, Issue 6.

- Saito, M. A., Moffett, J. W., 2001. Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work. *Marine Chemistry* 75, 49-68.
- Saito, M. A., Moffett, J. W., Ditullio, G. R. 2004. Cobalt and nickel in the Peru upwelling region: A major flux of labile cobalt utilized as a micronutrient. *Global Biogeochemical Cycles* 18, Issue 4.
- Samanta, S., Dalai, T., 2018. Massive production of heavy metals in the Ganga (Hooghly) River estuary, India: Global importance of solute-particle interaction and enhanced metal fluxes to the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 228, 243-258.
- Shelly, R. U., Wyatt, N. J., Tarran, G. A., Rees, A. P., Worsfold, P. J. and Lohan, M. C., 2016. A tale of two gyres: Contrasting distribution of dissolved cobalt and iron in the Atlantic Ocean during an Atlantic Meridional Transect (AMT-19). *Progress in Oceanography* 158, 52-64.
- 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.
- Sunda, W. G. and Huntsman, S. A. 1998. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: Phytoplankton as model systems. *Science of The Total Environment* 219, 165-181.
- Tagliabue, A., Hawco, N. J., Bundy, R. M., Landing, W. M., Milne, A., Morton, P. L., Saito, M. A., 2018. The role of external inputs and internal cycling in shaping the global ocean cobalt distribution: Insights from the first cobalt biogeochemical model. *Global Biogeochemical Cycles* 32, 594-616.
- 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.
- van den Berg, C. M. G. 1989. Adsorptive cathodic stripping voltammetry of trace elements in sea water. *Analyst* 114. 1527-1530
- Vega, M and van den Berg, C. M. G., 1997. Determination of Cobalt in Seawater by Catalytic Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. *Analytic Chemistry* 69, 874-881.
- Vinayachandran, P. N. and Mathew, S. 2003. Phytoplankton bloom in the Bay of Bengal during the northeast monsoon and its intensification by cyclones. *Geophysical Research Letters* 30, Issue 11.
- 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
- Zheng, L. and Minami, T. 2019. Distinct basin-scale-distributions of aluminum, manganese, cobalt, and lead in the North Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 254, 102-121.
- 日本河川協会, 2019. <http://www.japanriver.or.jp>
- 環境省, 2011. <https://www.env.go.jp>

8. 謝辞

本研究を進めることにあって、指導教員である小畑教授には大変お世話になりました。研究に対してわからないことがある時に常に正しい助言を頂いて、研究をスムーズに進めるように指導してくださいました。本当に感謝しております。

また、白鳳丸 KH-18-6 研究航次及び鶴洋丸航海においては船長、船員、研究者の皆さんへのサンプリングやルーチンデータ取得において支援いただきました。深く感謝しております。

最後に、研究室の先輩黄さん、ウイウイトさん、イダハさんには常に身近で後輩たちを支えていただきました。明るくの研究生生活を送りました。ありがとうございました。修士課程卒業まで育ててくれた母親に最大の感謝を述べます。