



Title	噴火湾におけるB/C1値の季節変動
Author(s)	田中, 一彦; TANAKA, Kazuhiko
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 32(2), 203-210
Issue Date	1981-06
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/23759">https://hdl.handle.net/2115/23759</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	32(2)_P203-210.pdf



## 噴火湾における B/Cl 値の季節変動\*

田 中 一 彦\*\*

### Seasonal variation of B/Cl ratio in Funka Bay, Japan

Kazuhiko TANAKA\*\*

#### Abstract

The monthly change of boron/chlorinity ratio in Funka Bay was obtained from inorganic boron content and chlorinity of 160 analyzed samples. The samples were collected in three sampling stations, which were constantly settling in the Bay during the observational period from May to September in 1974. Vertical profiles of B/Cl ratios in three stations show that the higher fluctuations were observed in surface (<20 m) and bottom (>80 m) waters in the Bay than in intermediate waters. All the ratios measured are almost within the range of 0.229-0.240 B/Cl (mg/kg. ‰) and tend to decrease monthly from 0.235 to 0.232 in three stations. This decrease in the ratios appears to be a result of the mixing of two water masses in the Bay, i.e., Oyashio Current with a higher B/Cl and Tsugaru Warm Current with a lower B/Cl.

The lower-side deviations of B/Cl values from a simple mixing line on the B/Cl vs. Cl<sup>-1</sup> diagram are present in surface waters of stations 2 and 3. This may be attributed to the uptake of boron by the active biological production occurring in the Bay.

#### 緒 言

海水中の B/Cl 値は今までに多くの測定例があるが、それらは大部分外洋水の値であり、沿岸水域での測定例は少ない。表 1 に B/Cl 値の測定例<sup>1)-9)</sup>の一部を挙げておいたが、例えば、東京湾<sup>3)</sup>やバルト海<sup>7)</sup>などの内湾の B/Cl 値の変動巾はいずれも外洋のそれに比べ大きい。この原因として考えられることは、水塊の交替、混合のほか、河川水の流入、生物活動、底土との反応などの影響があげられる。

噴火湾は夏から秋にかけて、親潮系水と津軽暖流水（黒潮系）とが毎年定期的に交換する特殊な湾として知られている。大谷ら<sup>10)-12)</sup>の研究によれば、噴火湾の水は夏と冬に準閉鎖系を形成する。春に湾内に侵入してきた親潮系水は残存する冬期噴火湾水と混合し、夏の間滞留する。そして、この夏期湾内水は秋に侵入してきた津軽暖流水と混合し、冬にかけて再び冬期噴火湾水を形成する。以上の水塊混合の様子は、本研究で採用された湾内 3 測定点における塩分量の月変化の図からもよく読みとれる。一方、金森<sup>9)</sup>は外洋の B/Cl 値を広範に測定し、海域により固有の平均の B/Cl 値が存在するといっており、表 1 に掲げたように、北西太平洋（親潮系）の水は黒潮系の水より幾分大きい B/Cl 値をもつ事を述べている。従って、これら両水塊の混合の過程が湾内の B/Cl 値の変動に微妙に反映し

\* 本研究は 1975 年日本海洋学会春季大会において講演発表した。

\*\* 北海道大学水産学部分析化学講座

(Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

Table 1. *B/Cl* ratio in sea water.

Investigator	Year	Location	B/Cl (mg/kg.‰)
Rakestraw and Mahnecke <sup>1)</sup>	1935	Cape Cod coast	0.255
Igelsrud et al. <sup>2)</sup>	1938	N.E. Pacific	0.241
Miyake and Sakurai <sup>3)</sup>	1952	Tokyo Bay	0.216-0.260
Gast and Thompson <sup>4)</sup>	1958	N.E. Pacific	0.238
Parker and Barnes <sup>5)</sup>	1960	Red Sea	0.242
" "	"	Arctic	0.232
" "	"	English channel	0.237
Noakes and Hood <sup>6)</sup>	1961	Gulf of Mexico	0.222
Dyrssen and Uppström <sup>7)</sup>	1972	Baltic Sea	0.207-0.276
Uppström <sup>8)</sup>	1973	Pacific (av.)	0.232
Kanamori <sup>9)</sup>	1970	N.W. Pacific (surface)	0.236
"	"	Pacific (Okinawa, surf.)	0.234
"	"	N. of New Guinea (s.)	0.231
This work		Funka Bay	0.229-0.240

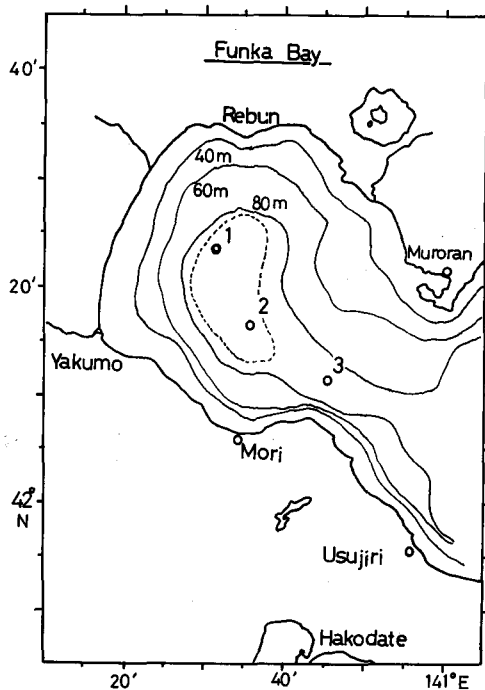


Fig. 1. Sampling sites in Funka Bay. Three sampling stations are shown in the successive numerals (the detailed position of them, see the text).

てくることは充分考えられる。また噴火湾は春先と秋にプランクトンのブルームがある事がよく知られており、このような湾内の高い生物生産の影響が、親生物元素の1つであるホウ素に現れてくる可能性も考えられる。以上のように、噴火湾における *B/Cl* 値の変動を季節的に追跡することは、海洋化学的に極めて興味深い問題である。

なお、本研究を進めるにあたって終始貴重な御助言を賜った北海道大学水産学部西村雅吉教授ならびに角皆静男助教授に深くお礼申し上げます。海水試料の採取に多大の御助力をいただいた小西繁樹博士に厚く謝意を表します。また北海道大学調査船うしお丸船長以下乗組員の皆様に感謝致します。

試料採取と分析法

噴火湾内に2点 (St. 1, 2) 湾口部に1点 (St. 3) の3定点をもうけ、北海道大学調査船うしお丸に乗船し、1974年5月~9月の5ヶ月間バンドン採水器で海水試料を採水した (図1)。3つのステーションの座標はそれぞれ、St. 1 (42°24.0'N, 140°31.2'E),

St. 2 (42°17.8'N, 140°35.3'E), St. 3 (42°11.9'N, 140°43.5'E) である。各定点とも表面から10mおきに100mまでの10層ずつ採水し、500mlポリエチレンビンに分取して翌日函館の実験室へ持ち帰

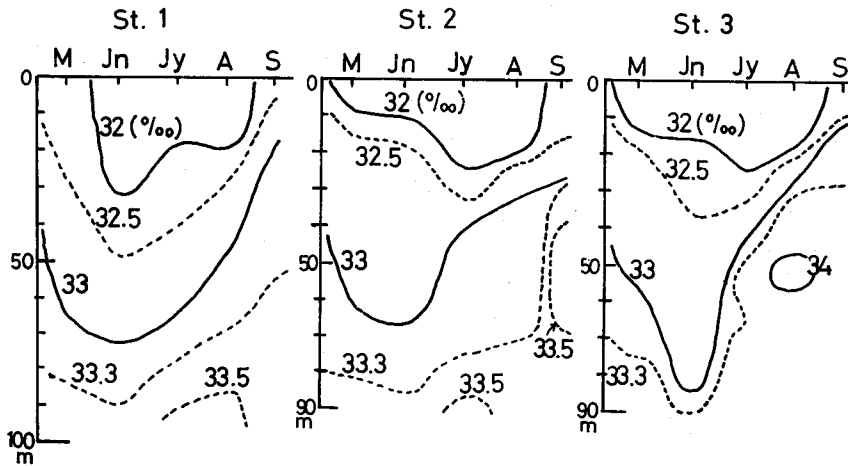


Fig. 2. Monthly changes of salinity in Funka Bay, roughly showing the seasonal mixing of two water masses in the Bay from May to September in 1974.

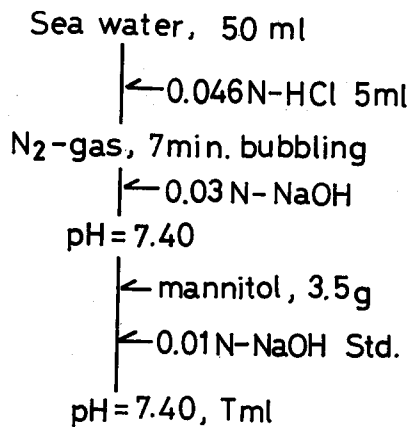


Fig. 3. Analytical method for determination of boron in sea water. Nitrogen gas flows gently over the sample during titration.

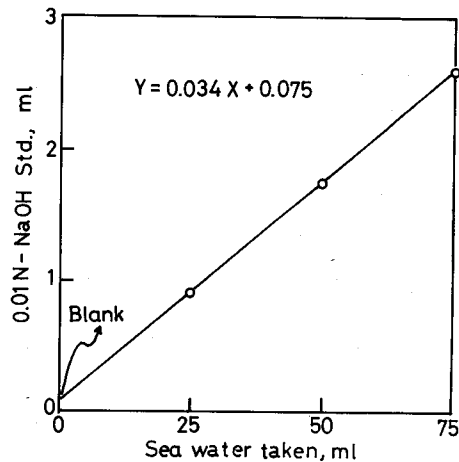


Fig. 4. Determination of the titration blank.

り、サリノメーターにより塩分量を測定したのち、残りをホウ素分析用にあてた。ホウ素の分析操作は、少なくとも採水日から数日以内に行った。海水のホウ素定量は、マニトール添加によるアルカリ滴定法によった。この方法は滴定の終点の pH が文献によりまちまちであり、たとえば一般の試水では JIS\* は pH 6.90、海水では Ryabinin<sup>13)</sup> が pH 6.90、Gast and Thompson<sup>4)</sup> が pH 7.00 を採用しており、これに対し北野ら<sup>14)</sup> は pH 7.5 を採用している。終点の pH は、試水のホウ素含量、イオン強度、加えるマニトール量の関数となると考えられるため、試料により正しい終点を決定する必要がある。

\* JIS G 1227(1963). 鉄および鋼のホウ素分析方法 (1966 年確認), 5p. 日本規格協会発行.

る。海水の場合、マニトール法による滴定曲線を描くとちょうど pH 7.40 付近に変曲点が現れることから、ここでは pH 7.40 を滴定終点と定めた。ホウ素定量法を図 3 に示す。アルカリ標準溶液 (0.01 N-NaOH) のファクター決定は、この定量法に従って pH 7.40 まで中和した海水に既知量のホウ酸 (無水過塩素酸塩,  $Mg(ClO_4)_2$ ) を入れたデシケーター中で一晚乾燥) を加えて、再び pH 7.40 まで滴定した滴定値から決定した。滴定のブランクは次のようにして求めた。同一海水の異なる量 (25 ml, 50 ml, 75 ml) を正確にとり、図 3 に示した定量操作をそれぞれについて行ない、得られるアルカリ標準溶液の滴定値を採った海水量に対してプロットする。最小自乗法で得られた直線の切片が滴定ブランクである (図 4)。このブランク値はアルカリ標準溶液調整のたびごとに決定され、ホウ素含量は標準溶液滴定値からこのブランク値をさし引いて計算された。図 4 の例では  $f=1.276$  のときブランクは 0.075 ml を示している。アルカリ標準溶液は適時新しく調整され、ブランクが 0.100 ml 以下のものを採用した。滴定は  $25^{\circ}\pm 1^{\circ}C$  の恒温室内で行ない、容量器具はすべて容量検定したものを用いて、2 回の滴定値の平均をとった。また、研究の全期間を通して、同一海水をサブスタンダードとして用い (太平洋表面水、塩素量 19.43%,  $B/Cl=0.232$ )、これの滴定値と常に比較しながら海水試料の滴定を進めた。数試料をはさんで行われたサブスタンダードの滴定値が前後で 1% 以上ちがうときは、電極交換などのち再度滴定をやり直した。通常、マニトール法の滴定誤差は 1% 程度といわれるが、本法では  $n=6$  で変動係数が  $\pm 0.6\%$  であり、これは  $B/Cl$  値に換算して  $\pm 0.001$  (mg B/kg $\cdot\%$ ) に相当する。図 5 にこの誤差の巾が示されている。

結果と考察

全測定値は大むね 0.229~0.240 の範囲内にあり、これは最近の測定値、たとえば Uppström<sup>8)</sup> の中央太平洋の平均値 0.232 $\pm$ 0.005 や金森<sup>9)</sup> の北太平洋の値 0.236 などと大きくちがっていない。St. 1~

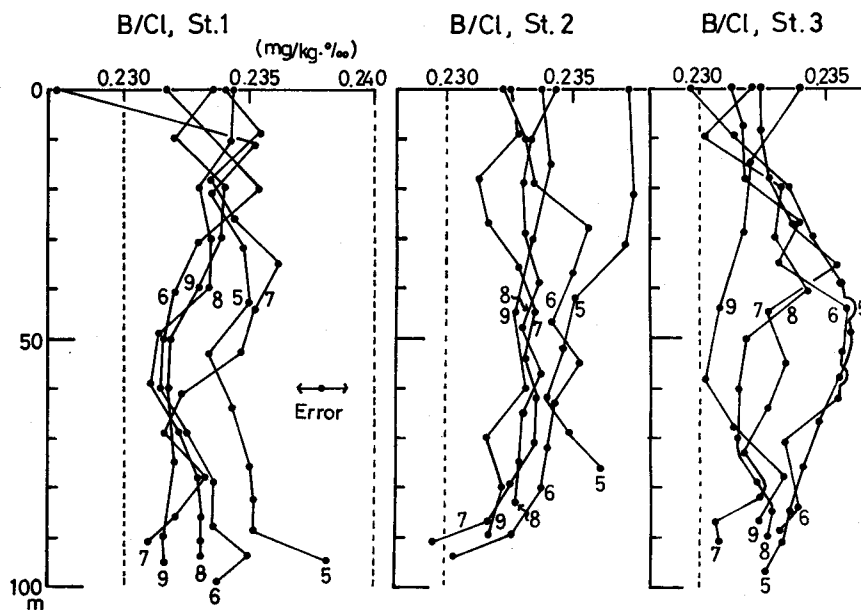


Fig. 5. Vertical distributions of B/Cl ratio in Funka Bay. Numerals in the figure refer to the months. The arrows in station 1 indicate the estimated error in the analysis ( $\pm 0.001$  B/Cl).

田中： 噴火湾における B/Cl 値の季節変動

3の各月の B/Cl 値の鉛直分布を図5に示した。一般的な傾向として、鉛直方向の変動は表層 (20m 以浅) と底層 (80m 以深) で大きく、特に St.1 ではその傾向が著しい。また、St.2 では底層に St.3 では表層に B/Cl 値の小さい値がでている。

さらにこの図からはっきりわかることは、いずれのステーションに於ても月を追うに従って B/Cl 値が大きい値から小さい値へ移動していくことであり、St.2, St.3 で著しい。特に湾口部にあたる St.3 の中層部ではこの傾向が明瞭に表れている。この原因は何であろうか。大谷ら<sup>10)~12)</sup> が詳しく報告しているように、1974 年噴火湾では7月以降勢力の強まった津軽暖流水が中層から湾内に侵入し、湾内の親潮系水との交替が始まり、9月頃そのピークに達していた。一方、金森<sup>9)</sup> によると B/Cl 値は各海域に固有の値があり、千島・アリューシャン海域 (親潮系) では平均値として 0.236、南方の沖縄海域 (黒潮系) ではそれより若干小さい 0.234 になることを報告している。このことから、各ステーションにおける B/Cl 値の月ごとの減少は、B/Cl 値の高い親潮系の水が B/Cl 値の低い津軽暖流水 (黒潮系) と交替する過程を反映しているものと考えられる。St.3 の中層で B/Cl 値の減少が特に著しく現れるのは、この部分から津軽暖流水が侵入するためであろう。

この傾向は、B/Cl 値の季節変化を表わした模式図 (図6) をみるとよりはっきりわかる。5月から9月にかけて B/Cl 値はいずれのステーションにおいても 0.235 から 0.232 へと減少してゆく。他方、図2で示したように、各ステーションにおける塩分量の月変化の図をみると、低塩分の親潮系水が月を追うに従って高塩分の津軽暖流水と交替していく様子がよくわかる。ここで、もし B/Cl 値の季節的な減少が単なる水塊の混合だけで決まるなら、水の混合の様子をよく反映している塩分量の季節変化のパターン (図2) と B/Cl の季節変動のそれ (図6) とはよく類似するはずであるが、両模式図は必ずしも良く似ていない。このことは、噴火湾において水塊の混合以外に B/Cl 値の季節的変動を与える要因が存在することを暗示している。

B/Cl 値の季節変動の要因を考察するため、図7に示したような B/Cl 対  $Cl^{-1}$  プロットをしてみた。今、津軽暖流水と親潮が固有の B/Cl 値、それぞれ  $T, O^*$  (ここでは  $T < O^*$ ) をもち、かつ両者の塩素量が区別できる ( $Cl_t > Cl_o$ ) ものと仮定すると、

$$\text{津軽暖流水} : T = (B/Cl)_{\text{tsugaru}} = B_t/Cl_t \quad (1)$$

$$\text{親潮} ; O^* = (B/Cl)_{\text{oyashio}} = B_o/Cl_o \quad (2)$$

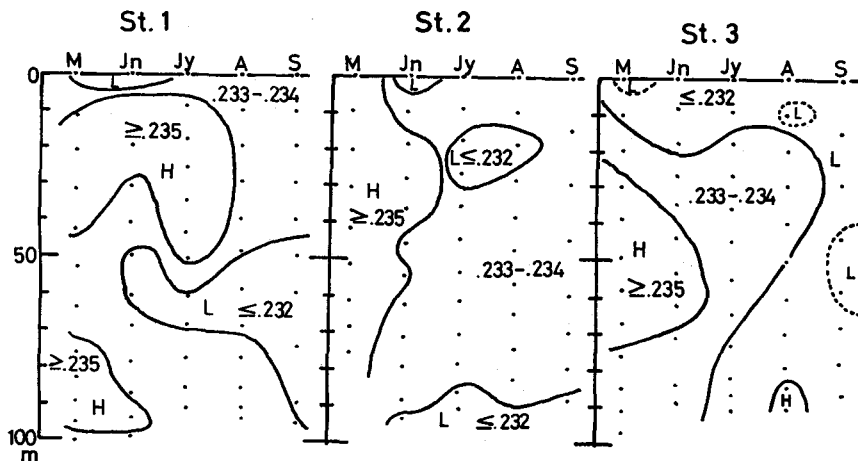


Fig. 6. Monthly changes of B/Cl ratio in Funka Bay from May to September in 1974.

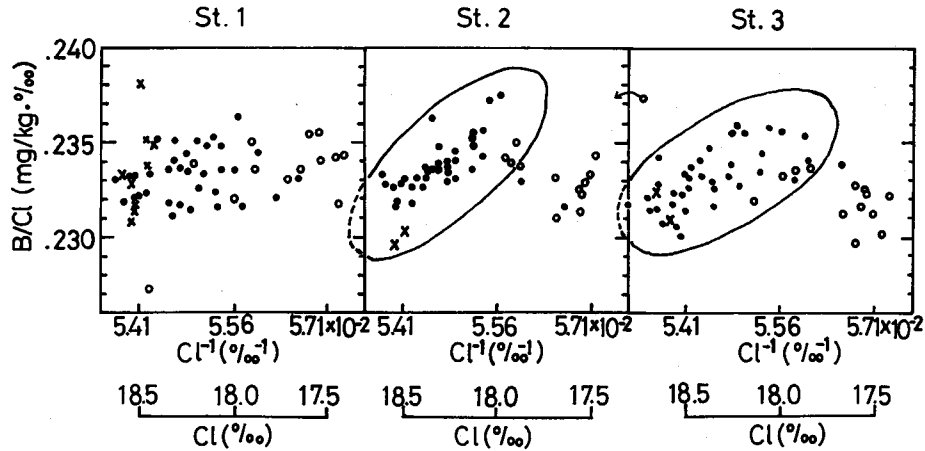


Fig. 7. B/Cl vs.  $Cl^{-1}$  plot. Open circles and closed circles represent surface waters (<20 m) and intermediate waters, respectively, and crosses represent bottom waters (>80 m).

この兩水塊が  $m:n$  の混合比で混合したとき、ホウ素  $B$  (mg/kg) と塩素量  $Cl$  (‰) はそれぞれ次のようになる。

$$B = \frac{1}{m+n} (mB_i + nB_0) = \frac{Cl_i}{1+n/m} \left( T + \frac{n}{m} \cdot O^* \cdot \frac{Cl_0}{Cl_i} \right) \quad (3)$$

$$Cl = \frac{1}{m+n} (mCl_i + nCl_0) = \frac{Cl_i}{1+n/m} \left( 1 + \frac{n}{m} \cdot \frac{Cl_0}{Cl_i} \right) \quad (4)$$

(3)/(4) から、

$$B/Cl = \frac{T + (n/m) \cdot (Cl_0/Cl_i) \cdot O^*}{1 + (n/m) \cdot (Cl_0/Cl_i)} \quad (5)$$

(4), (5) から  $n/m$  を消去して次式を得る。

$$B/Cl = P + Q/Cl \quad (6)$$

$$\text{又は, } B = P \cdot Cl + Q \quad (7)$$

ここで、 $P$ ,  $Q$  は定数であり、

$$P = \frac{T - O^* \cdot Cl_0/Cl_i}{1 - Cl_0/Cl_i}, \quad Q = -\frac{O^* - T}{1 - Cl_0/Cl_i} \cdot Cl_0$$

(6) 式は  $B/Cl$  対  $Cl^{-1}$  プロットが混合域では右上りの直線になることを示している。事実図7を見ると、湾奥に位置する St. 1 でははっきりした傾向はないが、湾中央の St. 2 と湾口部の St. 3 では2つの水塊の混合を表わす点の集合 (線で囲った部分) がかなり明瞭に表れている。各ステーションにおける(6)式を最小自乗法によって求めると次の様になる。ただし St. 1 は全点, St. 2 と 3 は混合域のみを計算した。

$$\text{St. 1 } B/Cl = 0.233 + 0.0005/Cl \quad (8)$$

$$\text{St. 2 } B/Cl = 0.129 + 1.92/Cl \quad (9)$$

$$\text{St. 3 } B/Cl = 0.174 + 1.03/Cl \quad (10)$$

Dyrssen and Uppström<sup>7)</sup> は、バルト海で塩素量が 2~7‰ のサンプルについて次式を得ている。

$$B/Cl = 0.227 + 0.050/Cl \quad (11)$$

## 田中：噴火湾における B/Cl 値の季節変動

Fossato<sup>15)</sup> は地中海の北アドリア海沿岸の河川水の影響があるところで、次式を得た。

$$B/Cl = 0.235 + 0.242/Cl \quad (12)$$

このように P は海域により特徴的な値、また噴火湾のように水塊混合が起きているような所では Q はその混合の度合を表わすものと解釈できる。さらに St. 2 と St. 3 において Cl % の低い (<17%) 部分に混合領域からはっきりと離れた B/Cl 値の幾分低い点の集合がみられる。これらの点は S % がいずれも 32 % より低い 20 m 以浅の表層に属している (図 2 と図 7)。表層における B/Cl 値の変動の原因は、①河川水の流入、②降水、③海水からのホウ素の蒸発、④生物によるホウ素のとり込み、などが考えられるが、武藤<sup>16)</sup>によれば河川及び降水中の B/Cl 値は海水のそれより 1~2 オーダー大きく、表層の B/Cl 値を下げる要因とはならず、また Nishimura and Tanaka<sup>17)</sup>は海水からのホウ素の蒸発を否定している。それゆえ B/Cl 値低下の可能性として一番大きいのは、表層における生物活動によるホウ素のとり込みであろう。角皆<sup>18)</sup>によれば、噴火湾で表層から深層へ運ばれて分解する有機物の量は 4ヶ月間に炭素量に換算して 30 gC/m<sup>2</sup> に達しており、これはほぼ表層における基礎生産量 (たとえば、Menzel<sup>19)</sup>の沿岸水の値 124 gC/m<sup>2</sup>/yr) に等しいといっている。噴火湾は春先と秋の年 2 回プランクトンのブルームがあることと考え合わせて、表層における活発な生物活動が表層における B/Cl 値低下の主要な原因であると考えられる。春先の融雪水の湾内への流入は表層の塩素量を希釈し、表層の B/Cl 値を高め得るが、生物活動による B/Cl 値の低下の効果が融雪水の影響を打消すほど大きく働いていると考えるとよい。湾奥に位置する St. 1 では他のステーションほど水塊混合の傾向がはっきり表れておらず、バラつきも大きい (図 7)。この原因は融雪水と生物活動の影響が、他の 2 つのステーションに比べ同時に大きく効いていたためであろう。

B/Cl 値の季節的変動を規制する要因のうち、水塊の混合以外の要因特に生物活動による B/Cl 値の変動をさらに定量的に議論するためには、AOU や栄養塩との相互解析が必要である。

## 要 約

1. 1974 年 5 月から 9 月までの 5 ヶ月間、噴火湾に設定された 3 定点から採取された 160 試料について B/Cl 値が測定された。測定値は大むね 0.229~0.240 (mg B/kg・%) の範囲内に入った。
2. 3 つのステーションにおける B/Cl 値の月変化は、月を追う毎に小さくなり (0.235 から 0.232)、特に湾口部の St. 3 の中層でその傾向が著しい。この事実は B/Cl 値の高い親潮系水と B/Cl 値の低い津軽暖流水の混合の様子と矛盾しない。
3. B/Cl 対 Cl<sup>-1</sup> プロットを行った結果、St. 2 と St. 3 では、2 つの水塊の混合だけで説明できる B/Cl 値の集団と、混合を表わす直線部分からは離れた幾分低い B/Cl 値をもつ集団に区別された。後者は表層での活発な生物活動の影響であると推論された。

## 文 献

- 1) Rakestraw, N.W. and Mahnecke, H.E. (1935). Boron content of sea water of the North Atlantic coast. *Ind. Engng. Chem. Analyt. Edn.* 7, 425.
- 2) Igelsrud, I., Thompson, T.G. and Zwicker, B.M.G. (1938). The boron content of sea water and marine organisms. *Am. J. Sci.* 35, 47-63.
- 3) 三宅泰雄・桜井澄子 (1952). 水塊分析の指示要素としての海水中の硼素, 海と空 (神戸海洋気象台彙報) 30, 1-4.
- 4) Gast, J.A. and Thompson, T.G. (1958). Determination of the alkalinity and borate concentration of sea water. *Anal. Chem.* 30, 1549-1551.
- 5) Parker, C.A. and Barnes, W.J. (1960). Fluorimetric determination of boron. *Analyst.* 85, 828-838.
- 6) Noakes, J.E. and Hood, D.W. (1961). Boron-boric acid complexes in sea water.

- Deep-Sea Res.* 8, 121-129.
- 7) Dyrssen, D. and Uppström, L. (1972). Investigation of the boron content in the Baltic sea water. *Report on the chemistry of sea water, Univ. of Gothenburg.* 1-6.
  - 8) Uppström, L. (1973). The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.* 21, 161-162.
  - 9) 金森 悟 (1970). 物質の分布とそれをもたらす要因—ホウ素. p. 301-309 海洋化学基礎講座, 10, 海水の化学 (堀部純男編) 381p. 東海大学出版会, 東京.
  - 10) 大谷清隆・秋葉芳雄 (1970). 噴火湾の海況変動の研究 I, 湾水の周年変化. 北大水産学部彙報 20, 303-312.
  - 11) 大谷清隆 (1971). 噴火湾の海況変動の研究 II, 滞留する水の特性. 北大水産学部彙報 22, 58-66.
  - 12) Ohtani, K. and Kido, K. (1980). Oceanographic structure in Funka Bay. *Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.* 31, 84-114.
  - 13) Ryabinin, A.O. (1972). Boron in the tropical zone of the Atlantic Ocean. *Geochem. Intl.* 9, 597-603.
  - 14) 北野 康・金森 悟・坂本武志 (1966). 天然水中の溶存ホウ酸の滴定法 (マンニット法) の精度について. 1966年10月地球化学討論会講演要旨集.
  - 15) Fossato, V.U. (1969). Il rapporto boro-clorosita nelle acque costiere dell'alto Adriatico. *Atti dell'Istituto Veneto de arti Anno acc. 1968-69. Tomo CXXVII.* 145-140. (In Italian with English abstract).
  - 16) 武藤 覚 (1953). 硼素の地球化学的研究 (第6報), 雨および降雪中の組成成分の比較. 日本化学雑誌 74, 420-423.
  - 17) Nishimura, M. and Tanaka, K. (1972). Sea water may not be a source of boron in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* 77, 5239-5242.
  - 18) 角皆静男・城戸勝利・小西繁樹 (1975). 有機物の分解量とそれに果す海底の役割 (噴火湾を実験水域とする海洋の化学的研究 VIII). 1975年4月日本海洋学会春季大会講演要旨集.
  - 19) Menzel, D.W. (1974). Primary productivity, dissolved and particulate organic matter, and the sites of oxidation of organic matter. p. 660 In Goldberg, E.D. (ed.), *The Sea.* 895p. John Wiley & Sons, New York.