

## 藻類の<sup>13</sup>C 濃度と溶存二酸化炭素濃度の関係 について: モデルとその検証

坂田 将\*

SAKATA Susumu (1996) Relationship between <sup>13</sup>C contents of algae and concentration of dissolved carbon dioxide: A model and evidence. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.47(1), p.33-39, 4 figs.

**Abstract:** This paper reviews recent advances in understanding the relationship between <sup>13</sup>C contents of algae and the concentration of dissolved carbon dioxide. The results are particularly important for paleoclimatic and paleoceanographic research. According to the 2-step model proposed by Farquhar *et al.* (1982) for algae that obtain CO<sub>2</sub> by passive diffusion, the overall isotope effect associated with photosynthesis (denoted as ε<sub>p</sub>) can be written as:

$$\epsilon_p = \epsilon_f - (\epsilon_f - \epsilon_t) \cdot \gamma / [\text{CO}_{2(aq)}],$$

where ε<sub>t</sub> and ε<sub>f</sub> are the isotope effects associated with mass transport and carbon fixation, respectively, and γ is the difference in concentration of intracellular and external CO<sub>2</sub>, a value that reflects the cell growth rate (Rau *et al.*, 1992). This model predicts that <sup>13</sup>C content of algae correlates with [CO<sub>2(aq)</sub>] in hyperbolic form, and that the relationship may change depending on factors that control the cell growth rate, such as the concentration of nutrients. Recent studies indicate that the model is applicable to field samples (water column as well as sediments) and laboratory cultures.

### 要 旨

本小論は、古気候学的・古海洋学的見地からその重要性が指摘されている藻類の<sup>13</sup>C濃度と溶存二酸化炭素濃度の関係に関して、最近の研究成果を概説するものである。Farquhar *et al.* (1982) の 2 ステップ・モデルによれば、藻類が拡散によって受動的に二酸化炭素を細胞内に取り込む場合、光合成に伴う同位体効果 ε<sub>p</sub> は、物質輸送と炭素同化の各同位体効果 ε<sub>t</sub> と ε<sub>f</sub> を用いて、次の方程式で与えられる:

$$\epsilon_p = \epsilon_f - (\epsilon_f - \epsilon_t) \cdot \gamma / [\text{CO}_{2(aq)}].$$

ここで γ は細胞の外と内の二酸化炭素の濃度差であり、

細胞の成長速度を反映する (Rau *et al.*, 1992)。このモデルにより、藻類の<sup>13</sup>C濃度が [CO<sub>2(aq)</sub>] と双曲線関数的に相関すること、またその関係は栄養塩濃度等の細胞成長速度を支配する因子に依存することが予測される。このモデルの適用性は、近年、フィールド観察 (ウォーターカラムと堆積物) と培養実験の双方から検証されている。

### 1. はじめに

海水の溶存二酸化炭素濃度 [CO<sub>2(aq)</sub>] が高くなると、そこに棲む藻類の<sup>13</sup>C濃度は低くなる: この逆相関の関係は、古くから、フィールド観察と培養実験を通じて広く認められている (Degens *et al.*, 1968; Calder and

\* 地殻化学部

Keywords: <sup>13</sup>C contents, algae, dissolved CO<sub>2</sub> concentration, 2-step model, cell growth rate

Parker, 1973 : Pardue *et al.*, 1976 : Mizutani and Wada, 1982 : Arthur *et al.*, 1985 : Rau *et al.*, 1989 : Freeman and Hayes, 1992). また近年 GC/C/MS の開発に伴って, 堆積物中の個別の有機物, 殊に, 特定の生物に由来するバイオマーカーの炭素同位体比を比較的容易に測定できるようになり (Hayes *et al.*, 1990 : 坂田・金子, 1994), バイオマーカーと細胞全体の  $^{13}\text{C}$  濃度の差を見積もることにより, 藻類の  $^{13}\text{C}$  濃度を過去に遡って評価できるようになった (Hayes, 1993). ここで藻類の  $^{13}\text{C}$  濃度と  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$  の関係を定量的に評価できれば, バイオマーカーの同位体データから堆積当時の海洋の  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$ , あるいは (海洋と大気間の平衡を仮定した上で) 大気の  $p\text{CO}_2$  を復元できる可能性もある (Popp *et al.*, 1989 : Jasper and Hayes, 1990). このような, 古海洋学的, 古気候学的観点から, 藻類の  $^{13}\text{C}$  濃度と  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$  の関係を解明しようとする研究が, 特に 1990 年以降盛んに行われている. 本小論は, この相関関係を理論的に扱ったモデルとして, 現在最も支持されている Farquhar *et al.* (1982) の 2 ステップ・モデルを紹介し, そのモデルが実際の観察データをどの程度整合的に説明できるか (モデルの適用性) について, 最近の事例研究をレビューするものである.

## 2. 2 ステップ・モデル

藻類が光合成によって自身の細胞を作る場合, 外界の水に溶存する  $\text{CO}_2$  を炭素ソースとして細胞内に取り込み (物質輸送), これを有機炭素に変換する (炭素固定). この 2 つのステップには各々同位体効果があり, 両者を

加えると光合成に伴う同位体効果が計算される. もしも物質輸送が受動的, すなわち二酸化炭素がその濃度勾配にのみ従って, 細胞の固定部位まで移動する場合, 炭素固定酵素ルビスコの同位体効果が支配的となる. 関連する炭素の流れとその同位体組成を示したのが第 1 図である. 物質移動に伴う同位体分別は  $\epsilon_t$  で表されており, 細胞内に流入する炭素の  $\delta$  値は  $\delta e - \epsilon_t$  で与えられる. 一方, 炭素固定に伴う同位体分別は  $\epsilon_f$  であり, 固定後の炭素の  $\delta$  値は  $\delta i - \epsilon_f$  で与えられる. したがって細胞内の炭素のマスバランスの方程式は,

$$\phi_i(\delta e - \epsilon_t) = \phi_o(\delta i - \epsilon_t) + \phi_f(\delta i - \epsilon_f) \quad (1)$$

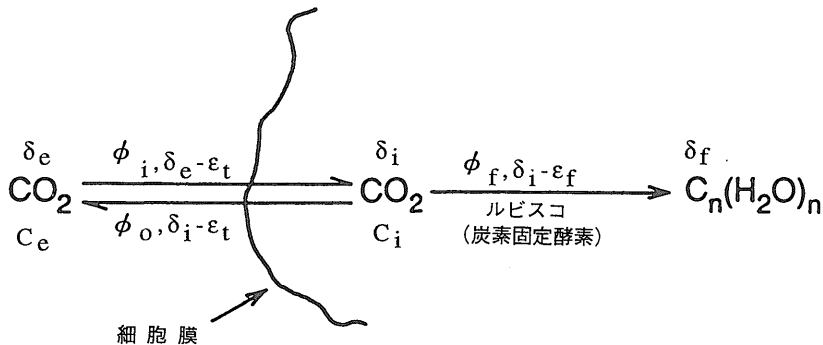
となる. ここで  $\phi$  は炭素のフラックスで, 細胞の内と外に向かう炭素のフラックスが各々濃度  $C_e$  と  $C_i$  に比例すると仮定すると,  $\phi_o/\phi_i = C_i/C_e$ ,  $\phi_f/\phi_i = (\phi_i - \phi_o)/\phi_i = 1 - \phi_o/\phi_i = 1 - C_i/C_e$  となる. さらに  $\delta i$  は  $\delta f + \epsilon_f$  と書き換えることが可能のため, (1)式は,

$$\delta e - \epsilon_t = (C_i/C_e)(\delta f + \epsilon_f - \epsilon_t) + (1 - C_i/C_e) \quad (2)$$

となる. 光合成の炭素同位体効果 (すなわちソースとなった無機炭素と固定後の有機炭素の同位体比の差) を  $\epsilon_p$  ( $p$  は photosynthesis を示す) とすると, (2)式を変換することにより, 次の関係式が得られる:

$$\epsilon_p = \delta e - \delta f = \epsilon_t + (C_i/C_e)(\epsilon_f - \epsilon_t) \quad (3)$$

この(3)式によれば,  $\epsilon_p$  は  $C_i/C_e$  の変化に応じて,  $\epsilon_t$  ( $C_i = 0$ ) から  $\epsilon_f$  ( $C_i = C_e$ ) まで変化し得るはずである.  $\epsilon_t$  は非常に小さく (O'Leary (1984) によれば  $25^\circ\text{C}$  の水に二



第 1 図 藻類の光合成に関する 2 ステップモデル (Farquhar, 1982).

このモデルでは炭素のソースとして  $\text{CO}_2$  が用いられ, 拡散によって細胞内の固定部位まで運ばれる. 細胞の内と外 (海水) の  $\text{CO}_2$ , 及び炭素固定後の有機物の炭素同位体組成がそれぞれ  $\delta_i$ ,  $\delta_e$ , 及び  $\delta_f$  である. 炭素のフロー (モル/秒) とそこに伴う同位体分別をそれぞれ  $\phi$  と  $\epsilon$  で示した. 各矢印に沿って移動する炭素の同位体組成は,  $\delta e - \epsilon_t$  (細胞の外から内),  $\delta i - \epsilon_t$  (細胞の内から外),  $\delta i - \epsilon_f$  (無機炭素から有機炭素) で与えられる.  $C_i$  と  $C_e$  は各々細胞の内と外の  $\text{CO}_2$  濃度を表わす.

酸化炭素が拡散する場合に0.7%)  $\epsilon_f$ は約27% (Farquhar *et al.*, 1982) と見積もられており,  $\epsilon_p$ にはかなりの変動幅が想定される。

### 3. 細胞成長速度と $C_i$ , $C_e$ の関係

Farquhar *et al.* (1982) の2ステップ・モデルは, 光合成に伴う同位体効果  $\epsilon_p$  が細胞の内と外 (海水) の二酸化炭素濃度の比  $C_i/C_e$  に依存することを提起したものである。 $\epsilon_p$  と  $C_e$  の関係を評価するためには,  $C_i/C_e$  比を支配する要因を理解する必要がある。もし細胞の成長速度が大きい場合,  $\phi_f \approx \phi_i$ ,  $\phi_o = \phi_i - \phi_f \approx 0$ , すなわち細胞内に取り込まれた二酸化炭素はほとんどすべて有機炭素に変換され, 細胞の外に流れないようになり,  $C_i/C_e (= \phi_o/\phi_i)$  は0に近づくであろう。逆に細胞の成長速度が小さい場合,  $\phi_f \approx 0$ ,  $\phi_o = \phi_i - \phi_f \approx \phi_i$ , すなわち細胞内に取り込まれた二酸化炭素がほとんど有機炭素に変換されず, 細胞の外に流出するようになり,  $C_i/C_e$  は1に近づ

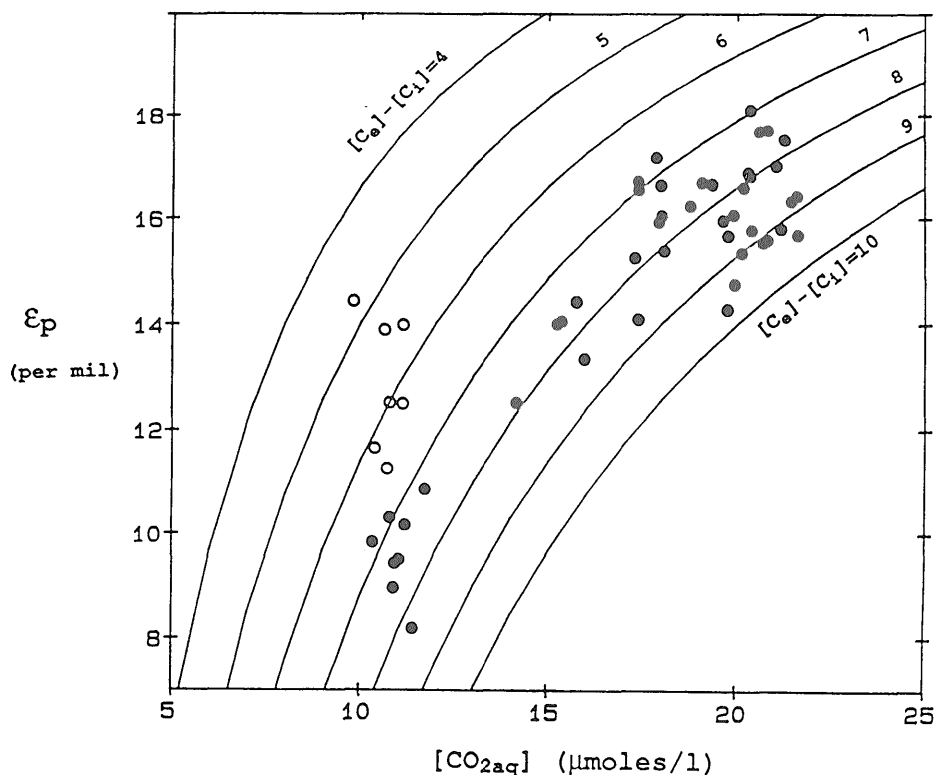
くであろう。Rau *et al.* (1992) はこのような定性的な予測を数式化するために, ある条件下では, 細胞成長速度が細胞内外の二酸化炭素の濃度差  $C_e - C_i$  に反映され,  $C_e$  には依存しないという考え方を提起した。そのような場合,  $C_e - C_i = \gamma$  とすると, (3)式は

$$\epsilon_p = \epsilon_f - (\gamma/C_e)(\epsilon_f - \epsilon_t) \quad (4)$$

と書き換えられる。すなわち, 濃度差が一定ならば  $\epsilon_p$  は  $C_e$  と双曲線関数の関係にあり,  $C_e$  が大きくなるとともに  $\epsilon_p$  も大きくなることになり, 現実の傾向と合致する。

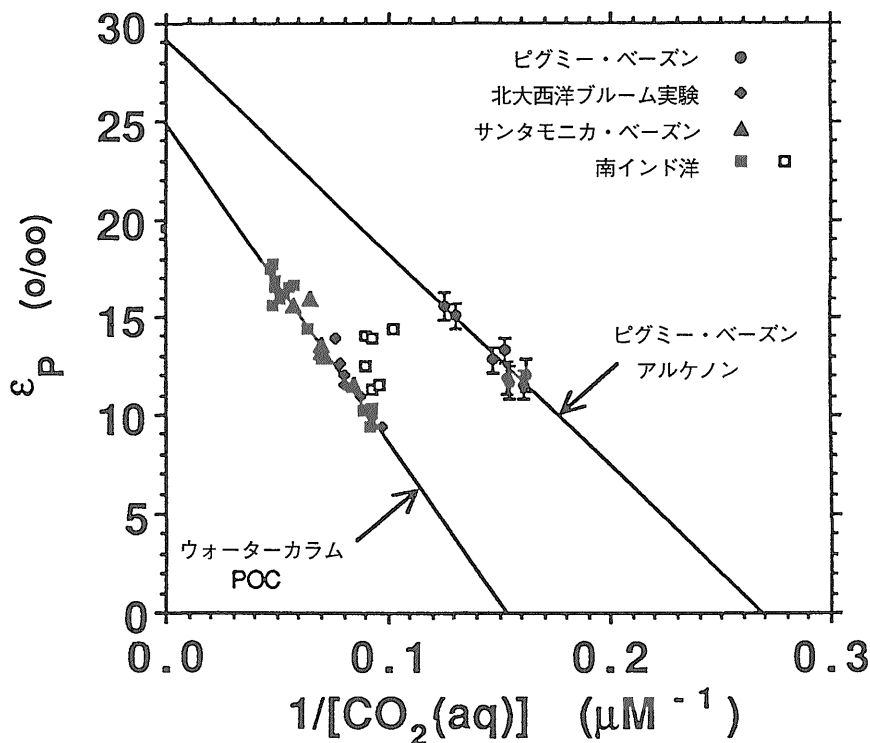
### 4. モデルの検証

Farquhar *et al.* (1982) のモデルの適用性を検証するためには, 共通のサンプルについて  $\epsilon_p$  と  $C_e$  を測定・評価するとともに, 両パラメーターの関係を(4)式と比較するに当たって,  $\gamma$  が細胞成長速度, もしくはそれと相関すべき栄養塩濃度に応じて変化することを考慮する必要が



第2図 南インド洋における  $\epsilon_p$  と  $[CO_{2(aq)}]$  の関係 (Francois *et al.*, 1993).

曲線は, 炭素固定に伴う同位体分別  $\epsilon_f$  を27%とし, 細胞の内と外の  $CO_2$  の濃度差 ( $C_e - C_i$ , 単位は  $\mu\text{moles/L}$ ) を一定と仮定した場合に, Farquhar (1982) の2ステップ・モデルから予想される  $\epsilon_p$  と  $[CO_{2(aq)}]$  の関係を示す。

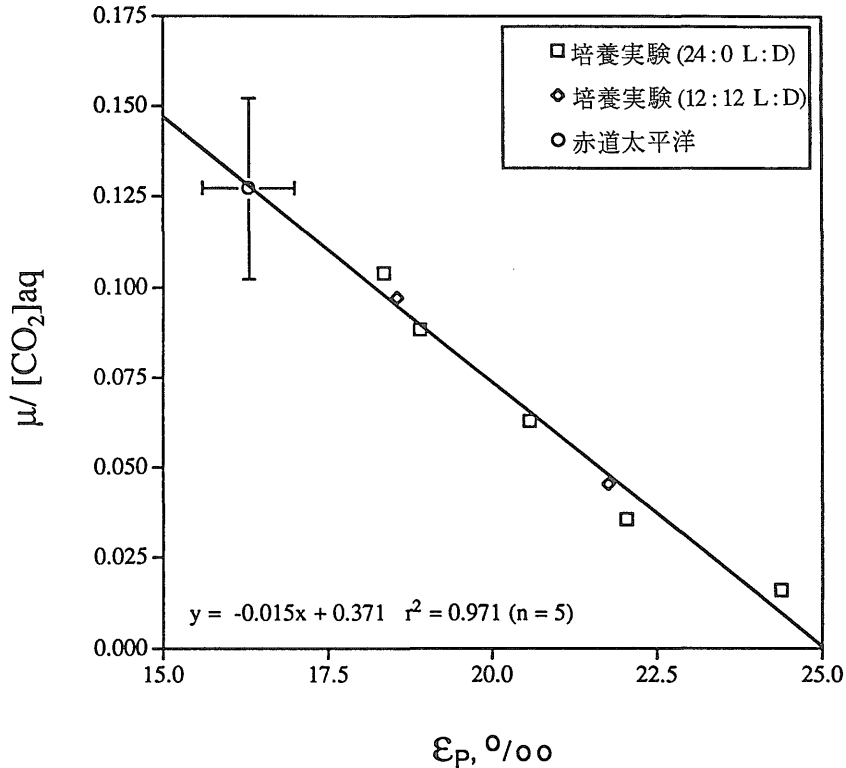


第3図 ピグミー・ベーズンと他の海域の  $\epsilon_p$  と  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$  の関係 (Jasper *et al.*, 1994).  
 ピグミー・ベーズンの  $\epsilon_p$  は堆積物中の  $\text{C}_{37}$  アルケノンと浮遊性有孔虫 (*G. ruber*) の  $^{13}\text{C}$  濃度 (Jasper and Hayes, 1990) に基づき、他の海域の  $\epsilon_p$  はウォーターカラムの POC (粒状有機炭素) と DIC の  $^{13}\text{C}$  濃度 [北大西洋, Rau *et al.* (1992); サンタモニカ・ベーズン, Wakeham *et al.* (1993); 南インド洋, Francois *et al.* (1993)] に基づく。貧栄養 (硝酸塩濃度が検出限界以下) のウォーターカラムのデータのみ, □ でプロットされている。

ある。そのような観点で、フィールドデータをもとに、モデルの適用性を最初に検討したのは Rau *et al.* (1992) である。彼らは北大西洋ブルーム実験で観測された  $\epsilon_p$  (海水中の懸濁粒状有機 SPOM と溶存無機炭素 DIC の  $^{13}\text{C}$  濃度に基づく値) と  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] (=C_e)$  の関係が、(4)式の  $\gamma$  を  $6 \mu\text{mol}/\text{kg}$  とすると説明できることを示した。また南大西洋のデータ (Rau *et al.*, 1989) についても、 $\gamma = 4 \sim 6 (\mu\text{mol}/\text{kg})$  と幅を持たせることによって説明が可能であり、相対的にクロロフィル濃度や一次生産の高い海域 (40–55°S) のデータが  $\gamma = 6$  の関係に近づくことを指摘した。

Francois *et al.* (1993) は南インド洋のサブトロピカル・コンバージェンスを含む海域 (30–59°S) で、同様に  $\epsilon_p$  と  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$  の関係を調べ、41°S 以南では、 $\epsilon_p$  が溶存二酸化炭素濃度と正に相関し、その関係が(4)式の  $\gamma$  を  $7 \sim 9 (\mu\text{mol}/\text{L})$  とすることにより合理的に説明できるとした(第2図の黒丸)。一方 41°S 以北では、溶存二酸化

炭素濃度がほとんど一定のまま、 $\epsilon_p$  が約 5% 変化することが観測され(第2図の白ヌキ丸)、栄養塩濃度の減少に伴って細胞成長速度が低下し、 $\gamma$  が約  $5 (\mu\text{mol}/\text{L})$  まで減少したものと説明している。Jasper *et al.* (1994) は、上記の北大西洋ブルーム実験 (Rau *et al.*, 1992)、南インド洋 (Francois *et al.*, 1993) と、サンタモニカ・ベーズン (Wakeham *et al.*, 1993) のウォーターカラムの分析に基づく  $\epsilon_p$  と  $C_e$  のデータをコンパイルし、南インド洋のサブトロピカル・コンバージェンス以北の貧栄養水域データを除くと、 $\epsilon_p$  と  $1/[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$  がリニアの高い相関性 ( $r^2 = 0.94$ ,  $n = 34$ ) を示すことを明らかにした(第3図)。同論文ではまた、ピグミー・ベーズン(メキシコ湾)の堆積物中の長鎖アルケノン(プリムネシウム藻類に由来するバイオマーカー)の分析に基づく  $\epsilon_p$  を堆積当時の古海水の  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$  (ポストーク氷床コア中の古大気  $\text{CO}_2$  との平衡を仮定することにより計算される値; Jasper and Hayes, 1990) と比較し、やはり  $\epsilon_p$  と  $1/$



第4図  $\mu/[CO_{2(aq)}]$  ( $\mu$ :細胞成長速度)と $\epsilon_p$ の関係 (Laws *et al.*, 1995).

□は24時間明るい条件で培養したときのデータ, ◇は12時間ずつ明暗切り替えて培養したときのデータを示す。回帰直線は24時間明るい条件で培養したときのデータから計算されたもので,  $[CO_{2(aq)}]$ は $13\mu\text{mol/kg}$ から $31\mu\text{mol/kg}$ まで変化している。○はフィールド(赤道太平洋海域)で観察された $[CO_{2(aq)}]$  (Laws *et al.*, 1995),  $\epsilon_p$  (SPOM中のクロロフィルとDICの<sup>13</sup>C濃度に基づく値; Laws *et al.*, 1995),  $\mu$  (0.47–0.70/日; Greene *et al.*, 1994)をもとにプロットしたもの。

$[CO_{2(aq)}]$ の間に高い相関性 ( $r^2=0.91$ ,  $n=8$ )があるものの, その回帰直線はウォーターカラムの分析に基づくものと大きく異なることを見いだした。すなわち回帰直線を  $\epsilon_p=a+b/[CO_{2(aq)}]$  とすると, 傾斜  $b$  は北大西洋ブルーム実験等で  $-164\% \cdot \mu\text{mol/L}$  に対し, ピグミー・ペーズンで  $-109\% \cdot \mu\text{mol/L}$  と計算された。ピグミー・ペーズンは他の海域に比べ相対的に栄養塩濃度が低いことから,  $\gamma$  値も低いことが予想され, 傾斜  $b [= \gamma (et - ef)]$  の違いが上記のモデルと符合する。南インド洋のサブトロピカル・コンバージェンス以北のデータが両回帰直線の中間に位置することも, 栄養塩レベルの関係と矛盾しない。なお同論文では彼らの過去の研究 (Jasper and Hayes, 1990) で  $\epsilon_p$  を  $[CO_{2(aq)}]$  の対数関数と仮定した点にふれ, 理論的根拠の明確な双曲線関数モデル (Rau *et al.*, 1992) のほうが, 経験則的な対数関数モデル (McCabe, 1985) よりも,  $\epsilon_p$  と  $[CO_{2(aq)}]$  の関係を記述する上で適

当としている。

Laws *et al.* (1995) は, 海棲の珪藻 *Phaeodactylum tricorutum* を実験室にて継続的に培養し,  $\epsilon_p$  と  $[CO_{2(aq)}]$  とともに細胞の成長速度 ( $=\mu$ ) を測定した。第4図は細胞の成長速度と溶存二酸化炭素濃度の比  $\mu/[CO_{2(aq)}]$  を  $\epsilon_p$  に対してプロットしたものであり, □で表示されている5データは24時間明るい条件で培養(24:0 L:D)したときのもの, ◇で表示されている2データは12時間ずつ明暗切り替えて培養した時のものである。 $\mu/[CO_{2(aq)}]$  と  $\epsilon_p$  はきわめて高い相関性を示し, 上記モデルの適用性を明示するものである。同論文ではさらに, フィールド(赤道太平洋海域)で  $[CO_{2(aq)}]$  と  $\epsilon_p$  (SPOM中のクロロフィルとDICの<sup>13</sup>C濃度に基づく値)を測定し, 同海域のプランクトンの成長速度 (Greene *et al.*, 1994) のデータと合わせて, 培養実験のデータと比較し, 両者が良く一致する事を確認している。この結

果は  $\epsilon_p$  と  $[\text{CO}_{2(aq)}]$  からプランクトンの細胞成長速度を評価できる可能性をも示唆している。

Hayes *et al.* (1995) は, サンタモニカ・ベーズンのウォーターカラムの分析から測定した  $\epsilon_p$  (SPOM 中の長鎖アルケノンと DIC の  $^{13}\text{C}$  濃度に基づく値) と  $[\text{CO}_{2(aq)}]$  を, 個々に方程式  $\epsilon_p = -27 + b/[\text{CO}_{2(aq)}]$  (すなわち  $a = \epsilon_f$  を  $-27\text{‰}$  と仮定) に代入し, 傾斜  $b$  を試料ごとに計算した。そして  $b$  値を海水の栄養塩濃度と比較し, 特にリン酸塩濃度と高い正の相関性が得られることを明らかにした。このことは,  $b = \gamma(\epsilon_t - \epsilon_f)$  値が細胞成長速度を反映するとの仮説 (Rau *et al.*, 1992) を支持するとともに, 同海域の藻類 (プリムネシウム藻類) の細胞成長速度がリン酸塩濃度 (もしくはリン酸塩濃度と強く相関する他の因子) に依存することを示すものである。

### 5. 今後の展望

藻類の  $^{13}\text{C}$  濃度に関して,  $[\text{CO}_{2(aq)}]$  と細胞成長速度という 2 つのファクターを考慮することにより, Farquhar (1982) の 2 ステップ・モデルを適用できることが, フィールド観察 (ウォーターカラムと堆積物) と培養実験の双方から明らかになった。このことは, 堆積物中のバイオマーカーの同位体比をもとに過去の  $[\text{CO}_{2(aq)}]$  を復元する場合,  $\epsilon_p$  とともに堆積当時の藻類の細胞成長速度を見積もることの必要性を意味する。ウォーターカラムの観察では, 栄養塩濃度が細胞成長速度を反映することが指摘されており, 過去の栄養塩濃度が堆積物の分析によって評価できれば, このファクターを補正できることになる。この関連において, 古海洋のリン酸濃度を堆積物中の有孔虫の Cd/Ca 比から評価する方法 (Boyle, 1988) の有効性が注目される。また逆に,  $[\text{CO}_{2(aq)}]$  がほかのアプローチ (例えば, 海洋と大気の平衡を仮定して, 氷床コアの分析から  $[\text{CO}_{2(aq)}]$  を計算する方法) で評価される場合, これと  $\epsilon_p$  から堆積当時の藻類の細胞成長速度を評価し, 過去の海洋の栄養度の変遷を推定する手がかりになるかもしれない。このような研究の発展は, 藻類のバイオマーカーを分析する技術に依存する部分が大きく, 今後の GC/C/MS データの蓄積が待たれるところである。

### 文 献

- Arthur, M. A., Dean, W. E. and Claypool, G. E. (1985) Anomalous C-13 enrichment in modern marine organic carbon. *Nature*, vol. 315, p. 216-218.
- Boyle, E. A. (1988) Cadmium: Chemical tracer of deepwater paleoceanography. *Paleoceanography*, vol. 3, p. 471-489.
- Calder, J. A. and Parker, P. L. (1973) Geochemical implications of induced changes in C-13 fractionation by blue-green algae. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 133-140.
- Degens, E. T., Guillard, R. R. L., Sackett, W. M. and Hellebust, J. A. (1968) Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton-I: Temperature and respiration experiments. *Deep-Sea Research*, vol. 15, p. 1-9.
- Farquhar, G. D., O'Leary, M. H. and Berry, J. A. (1982) On the relationship between carbon isotope discrimination and the intracellular carbon dioxide concentration in leaves. *Australian J. Plant Physiol.*, vol. 9, p. 121-137.
- Francois, R., Altabet, M. A., Goericke, R., McCorkle, D. C., Brunet, C. and Poisson, A. (1993) Changes in the  $\delta^{13}\text{C}$  of surface water particulate organic matter across the Subtropical Convergence in the SW Indian Ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, vol. 7, p. 627-644.
- Freeman, K. H. and Hayes, J. M. (1992) Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient  $\text{CO}_2$  levels. *Global Biogeochem. Cycles*, vol. 6, p. 185-198.
- Hayes, J. M. (1993) Factors controlling  $^{13}\text{C}$  contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. *Mar. Geol.*, vol. 113, p. 111-125.
- , Freeman, K. H., Popp, B. N. and Hoham, C. H. (1990) Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Org. Geochem.*, vol. 16, p. 1115-1128.
- , Hollander, D. J., Wakeham, S. G. and Pease, T. (1995)  $^{13}\text{C}$  in lipids from marine particulates. Paper presented at the 17th International Meeting on Organic Geochemistry, Donostia-San Sebastian, Spain.
- Jasper, J. P. and Hayes, J. M. (1990) A carbon isotope record of  $\text{CO}_2$  level during the late Quaternary. *Nature*, vol. 347, p. 462-464.

- , ———, Mix, A. C. and Prahl, F. G. (1994) Photosynthetic fractionation of <sup>13</sup>C and concentrations of dissolved CO<sub>2</sub> in the central equatorial Pacific during the last 255,000 years. *Paleoceanography*, vol.9, p.781-798.
- Laws, E. A., Popp, B. N., Bidigare, R. R., Kennicutt, M. C. and Macko, S. A. (1995) Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and [CO<sub>2</sub>]<sub>aq</sub>: Theoretical considerations and experimental results. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.59, p.1131-1138.
- McCabe, B. (1985) The dynamics of <sup>13</sup>C in several New Zealand lakes. Ph. D. Thesis, Univ. Waikato, 278 p.
- Mizutani, H. and Wada, E. (1982) Effect of high atmospheric CO<sub>2</sub> concentration on δ<sup>13</sup>C of algae. *Origins Life*, vol.12, p.377-390.
- O'Leary, M. H. (1984) Measurement of isotope fractionation associated with diffusion of carbon dioxide in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, vol.88, p.823-825.
- Popp, B. N., Takigiku, R., Hayes, J. M., Louda, J. W. and Baker, E. W. (1989) The post-Paleozoic chronology and mechanism of <sup>13</sup>C depletion in primary marine organic matter. *Amer. J. Sci.*, vol.289, p.436-454.
- Pardue, J. W., Scanlan, R. S., van Baalen, C. B. and Parker, P. L. (1976) Maximum carbon isotope fractionation in photosynthesis by blue-green algae and a green alga. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.40, p.309-312.
- Rau, G. H., Takahashi, T. and Des Marais, D. J. (1989) Latitudinal variations in plankton δ<sup>13</sup>C: Implications for CO<sub>2</sub> and productivity in past oceans. *Nature*, vol.341, p.516-518.
- , ———, ———, Repeta, D. J. and Martin, J. H. (1992) The relationship between δ<sup>13</sup>C of organic matter and [CO<sub>2(aq)</sub>] in ocean surface water: Data from a JGOFS site in the northern Atlantic Ocean and a model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.56, p.1413-1419.
- 坂田 将・金子信行 (1994) ガスクロマトグラフ燃焼質量分析計(GC/C/MS)による有機化合物の炭素同位体比の測定と地球化学的応用. *地質ニュース*, vol.487, p.45-51.
- Wakeham, S. G., Hollander, D. J. and Hayes, J. M. (1993) Biogeochemical dynamics of <sup>13</sup>C in marine POC and related sterols. Paper presented at Third Meeting of the Oceanography Society, The Oceanography Society, Seattle, Wash., 1993.

(受付: 1995年11月17日; 受理: 1995年12月27日)