

短 報

連続フロー型前処理装置 GasBench II を用いた海水の炭素・酸素安定同位体存在比 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) 測定

小熊幸子 *¹・小埜恒夫 *¹・*²・東屋知範 *²

Measurements of Carbon and Oxygen Stable Isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) of Seawater using a GasBench II Continuous-flow-through Preparation System

Sachiko OGUMA, Tsuneo ONO and Tomonori AZUMAYA

We used a Finnigan GasBench II continuous-flow-through preparation system with a mass spectrometer for stable isotopic analysis of seawater. Under our measurement conditions, the reproducibility was $\pm 0.054\%$ ($1\sigma, n = 10$) for $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) and $\pm 0.070\%$ ($1\sigma, n = 7$) for $\delta^{18}\text{O}$ of H_2O . After background correction for $\delta^{18}\text{O}$ with air contamination, the reproducibility was improved to $\pm 0.025\%$.

2011年8月22日受付, 2012年1月25日受理

水温および塩分は、海洋内部の流れや水塊混合を示すトレーサ (tracer, 追跡子) として用いられてきた。しかし、水深 300 m 以浅では水温の季節変化等で水塊の起源を辿るのが難しい。例えば夏季の道東沿岸域では、沿岸親潮域と親潮域で水温・塩分値が重なり起源域が判別できない場合がある¹⁾。そこで、水塊起源域の情報を付加する化学トレーサとして溶存無機態炭素および海水の酸素の安定同位体存在比、 $\delta^{13}\text{C}$ 値および $\delta^{18}\text{O}$ 値の適用が試みられ、OGUMA *et al.*²⁾ が夏季にオホーツク海から沿岸親潮域に宗谷暖流水が流入することを明らかにしている。

安定同位体存在比を適用する際、問題となるのは測定方法である。化学トレーサとして用いるならば、適用する海域や水深に応じて多数のサンプルを処理する必要がある。また道東沿岸域で最も $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{18}\text{O}$ 値の差のある宗谷暖流水と親潮水の間でもその差は 2% 程度で、高い測定精度が要求される。OGUMA *et al.*²⁾ が用いた $\delta^{13}\text{C}$ の測定法^{3,4)} は、真空ガラスラインにより海水中の炭酸成分を抽出してから質量分析計で測定するため高精度であ

るが、真空ガラスラインは破損しやすいなど取扱いが難しく、抽出作業に習熟を要する。

より簡便に分析値を得ることを目的として、抽出作業を必要としない連続フロー型前処理装置 GasBench II を連結した質量分析計を用いる方法⁵⁾がある。本研究では、北海道区水産研究所に新規導入された GasBench II システムを用いて、化学トレーサに適用可能な程度の精度向上を目的としたデータ処理方法を報告する。

水塊トレーサとしての安定同位体存在比 安定同位体存在比は標準試料に対する同位体比の千分率偏差で示される。例えば炭素の場合は下式のように表される。

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{reference}}} - 1 \right\} \times 1,000 \quad (1)$$

ここで *reference* は標準物質を指し、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は米国南カロライナ州ピーディー層産箭石化石 (Pee Dee Belemnite, PDB)、 $\delta^{18}\text{O}$ 値は標準平均海水 (Vienna Standard Mean

*1 独立行政法人水産総合研究センター中央水産研究所

〒236-8648 横浜市金沢区福浦 2-12-4

National Research Institute of Fisheries Science, Fisheries Research Agency, 2-12-4 Fukuura, Kanazawa, Yokohama, Kanagawa 236-8648, Japan

soguma@affrc.go.jp

*2 独立行政法人水産総合研究センター北海道区水産研究所

Ocean Water, VSMOW) が適用される。これらの同位体比 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 値および $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 値を基準 (0 ‰) として、その値からの偏差を用いる。

海水の溶存無機態炭素の $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) は、水中の藻類の光合成活動に伴う同位体分別の影響を受ける⁶⁾。そのため、海水の $\delta^{13}\text{C}$ 値を水塊トレーサとして用いる場合、実際の分析値として得る $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ から、海水中の光合成活動の影響分をリン酸濃度 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) で近似して差し引いた値である

$$\delta^{13}\text{C}^* = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} - (-1.1 \text{ PO}_4 + 2.9), \quad (2)$$

を適用する^{2,6,7)}。沖合域では、大気-海洋間の気体交換はほぼ平衡状態にあるが、ITOU *et al.*⁷⁾ は (2) 式で得られる $\delta^{13}\text{C}$ 値をその気体交換に伴う同位体分別効果として $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ と名付けている。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ (本研究の $\delta^{13}\text{C}^*$) は水温と負の比例関係にあり、その水塊が長期間大気と接していた海域での水温を反映すると考えられる^{7,8)} が、海面における気体交換過程で同位体平衡に至るには数年以上かかる⁹⁾ ので、その場 (*in-situ*) の季節的な水温変動に伴う気体交換の同位体分別効果はおおよそ無視できる。沿岸域では、石灰岩に含まれる炭酸カルシウム ($\approx +1$ ‰) と植生から作られる腐植物質 (≈ -25 ‰) を主な起源として、沖合域の $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ より低い $\delta^{13}\text{C}$ 値の炭酸水素イオンが河川を経て陸域から付加される¹⁰⁾ 一方で、バクテリア等従属栄養生物による有機物分解に伴う $\delta^{13}\text{C}$ 値の低下が報告されている^{11,12)}。

海水の水分子の $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) は、表層における水循環を反映する。海水に対し降水や河川水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 値

は低く¹³⁾、これが表層水に加わると $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 値は顕著に低下する。その一方で、海面での蒸発は $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 値を上昇させる。暖かい海域ほど蒸発が盛んであるため、亜寒帯域よりは亜熱帯域を起源とする水塊の方が $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 値は高い^{2,14)}。表層を離れると、塩分と非常に良い線形関係を示し、生物活動や化学的な変化の影響を殆ど受けない保存量として扱うことができる¹⁵⁾。

水温-塩分ダイアグラムに倣い、 $\delta^{13}\text{C}^*$ 値を縦軸に、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 値を横軸に取った $\delta^{13}\text{C}^* - \delta^{18}\text{O}$ ダイアグラムにおいて、上記の諸現象と値の変動方向の概略を図1に示す。河川水の直接的な影響が見られないような沖合では、起源水の特徴を反映したトレーサ²⁾ として用いられる。内湾など汽水域では、流入する河川水および沖合の海水の $\delta^{13}\text{C}^* \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 値の平均値を両端とする河川水-海水混合曲線を得ることで、水面における蒸発・降水や海底付近の有機物分解、河川水の水質変化といった局所的な化学的・生物学的変動を表す指標になると考えられる。

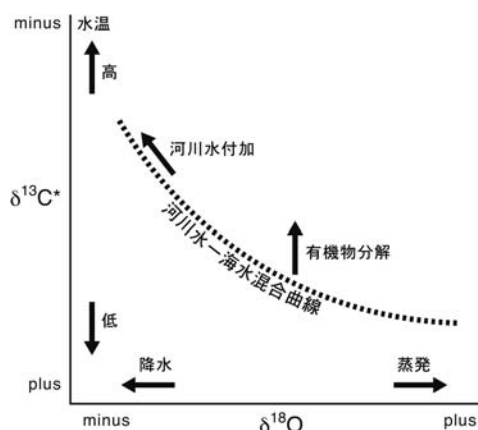


図1. 安定同位体存在比の変動とその要因の概略図

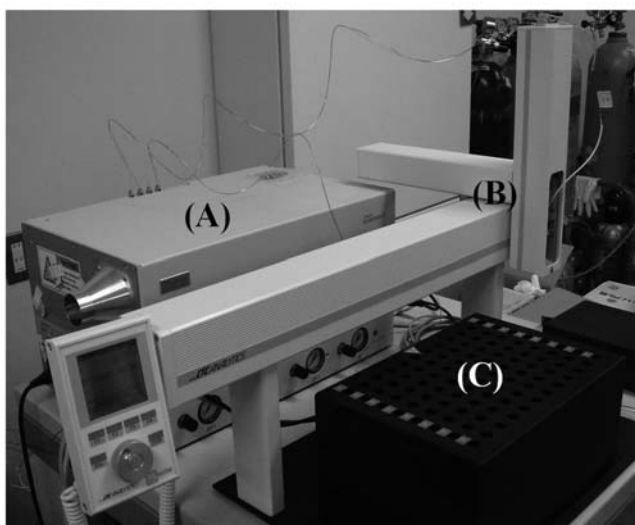


写真1. 連続フロー型前処理装置 GasBench II と質量分析計 Delta plus Advantage の配置 北海道水産研究所内で撮影
左図点線内が前処理装置、その下は質量分析計
右図 (A) ガスクロマトグラフ、(B) オートサンプラー、(C) 恒温槽



写真 2. $\delta^{18}\text{O}$ 分析時の He-CO_2 混合ガスによる上方置換ガスポンベの首部から延びる金属管の先端にバイアルを被せ、20 秒置換の後にバイアルの口を下にむけたままキャップを締める

GasBench II を用いた $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{18}\text{O}$ 分析

1. 分析方法 溶存無機炭素の $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ および海水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 分析には、質量分析計 Thermo Fisher Scientific 社製 Delta plus Advantage と連続フロー型前処理装置 Finnigan MAT 社製 GasBench II を連結させたシステムを用いた(写真 1)。GasBench II は恒温槽、オートサンプラー、ガスクロマトグラフからなる。

測定準備として、まず海水試料を入れたバイアルを恒温槽にセットする。 $\delta^{13}\text{C}$ 分析時は、先に海水試料 1 ml をバイアルに注入し専用キャップで封じて 30 °C の恒温槽にセットし、オペレーションシステムにより自動的に高純度 He キャリアガス (99.9999 % 以上) で 100 ml /min にて 5 ~ 6 分置換、濃リン酸を 50 μl (0.05 ml) 滴下の後恒温槽内で 24 時間以上静置し、海水試料の全炭酸を CO_2 気体としてバイアル内に放出させる。一方 $\delta^{18}\text{O}$ 分析時は同位体平衡法¹⁶⁾を用いる。写真 2 に示すように 12 ml バイアルを人手で支えながら He-CO_2 (99%-1%) 混合ガスで 20 秒間以上上方置換し、専用キャップで封じた後に海水試料 0.5 ml を注入する。このとき、海水試料と共

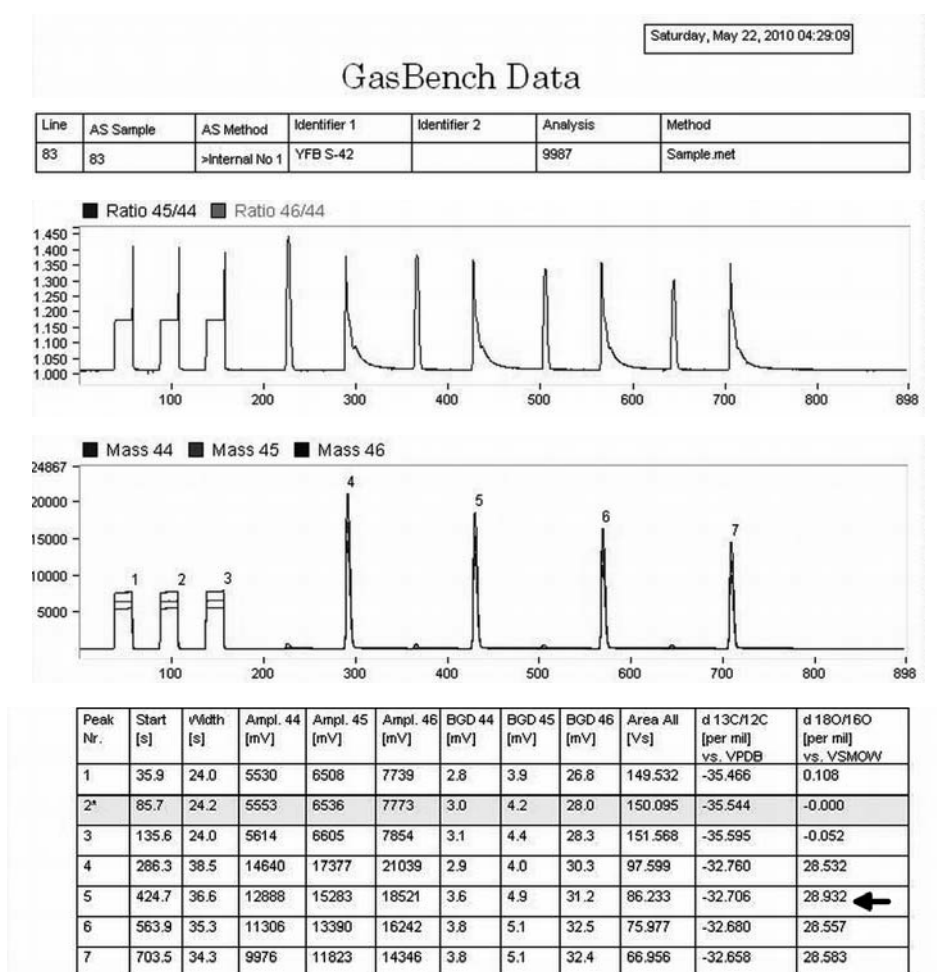


図 2. GasBench II 使用時の出力例

中段のグラフが質量数 44, 45, 46 の一価の CO_2 分子イオンによる電圧値、下段の表が 1 バイアルに対する測定結果。中段グラフで数値付きピークのうち 1 ~ 3 は標準ガス、4 ~ 7 は試料のピーク。下段右 2 列の項目名は vs. VPDB, vs. VSMOW となっているが、いずれも暫定値で測定回 2* の作業用高純度 CO_2 標準ガスに対する相対値。本文中の $\Delta\text{BGD}46$ は測定回 2* と 4 の BGD46 値の差。黒矢印付きの値は 4 回測定の $\pm 1\sigma$ より外の値。

に測定する作業用標準海水も同様に用意する。30℃の恒温槽に海水試料もしくは作業用標準海水の入ったバイアルを24時間以上静置し、混合ガスのCO₂と海水の水分子を同位体交換反応させる。

静置の後、自動測定を開始する。バイアルの上部空間の気体(δ¹³C分析時は海水試料の全炭酸のCO₂ガス、δ¹⁸O分析時は同位体交換させたHe-CO₂混合ガス)は、Heキャリアガスと共にオートサンプラー部により吸い上げられ、GasBench II内のガスクロマトグラフや脱水カラムにより精製され、質量分析計に導入される。1試料に対する導入回数は任意に設定可能だが、本研究では導入回数を4回とした。測定サイクルは、作業用高純度CO₂標準ガス(99.999%以上)が3回、試料のCO₂が4回で、1試料につき測定時間は約20分である。質量分析計の出力結果の例を図2に示す。中段のグラフは質量数44, 45, 46の一価のCO₂⁺分子イオンによる電圧値で、電圧値が高いほど体積濃度が高い。先に作業用CO₂標準ガスのピークが3つ現れた後、試料のピークが4回現れる。作業用CO₂標準ガスの3回の測定値のうち2回目のδ¹³C値もしくはδ¹⁸O値をもとに、試料の暫定的な測定値を4回得る。図2の結果例に見られるように、4回の測定の間で値が偏ってばらつくが、偏り方、外れた値が出る回数や順番は試料によって異なる。そこで、4回の測定値に対して標準偏差(σ)を求め、±1σより外の値を除外して再度平均と標準偏差を得て、その試料の測定値とした。図2の例では括弧付きの2回目の測定値が除外され、残りの3回の平均値と標準偏差を採用している。

測定値は、δ¹³C値はPDBに、δ¹⁸O値はVSMOWにそれぞれ規格化する。δ¹³C値は一度作業用標準ガスとの対比で出力されるが、別途、国際原子力機関(International Atomic Energy Agency, IAEA)の標準物質である石灰岩NBS19(TS-Limestone, 2011年現在IAEA在庫切れでNBS20へ移行)のδ¹³C値を測定して得たシステム全体の校正値によりPDBスケールに規格化する。δ¹⁸O値については、バイアル内での同位体平衡や水の蒸発等の影響を排除する都合上、VSMOWスケールで値付けされた作業用標準海水を観測試料と交互に測定し、出力値を規格化する。本研究で使用した作業用標準海水は北海道大学大学院地球環境科学院で調整した噴火湾水と純水の混合水(YFB)で、δ¹⁸O値は-1.413‰(vs. VSMOW)である。

2. 繰返し再現性とバックグラウンド補正 繰返し再現性の実験では、δ¹³C値の試料は赤道付近の表層水、δ¹⁸O値の試料は前述の作業用標準海水YFBを用いた。δ¹³C値の測定結果を表1および図3、δ¹⁸O値の結果を表2および図4に示す。出力値から計算されるδ¹³C値の標準偏差は±0.054‰(1σ)、δ¹⁸O値は±0.070‰(1σ)となった。

ここで、δ¹³C値・δ¹⁸O値に対するバックグラウン

表1. 繰返し再現性実験結果その1: δ¹³C値

	vs PDB (‰)	std.dev (1σ)	ΔBGD45 (mV)
1	-1.047	0.045	-0.4
2	-1.009	0.068	0.0
3	-1.118	0.101	-0.3
4	-1.032	0.035	-0.2
5	-1.033	0.011	-0.4
6	-1.042	0.039	-0.1
7	-1.061	0.083	-0.1
8	-0.988	0.042	-0.2
9	-1.154	0.089	-0.2
10	-1.125	0.100	-0.2

左から測定番号、PDBスケール規格化後の測定値、測定値の標準偏差、ΔBGD45値
ΔBGD45については本文参照

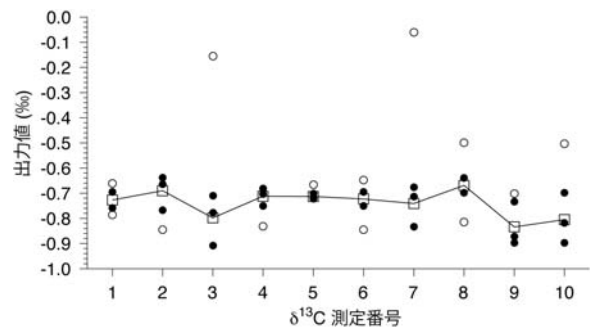


図3. 赤道付近の表層水のδ¹³C値測定結果

出力値はVPDBスケール規格化前の値
黒丸(白丸)は4回測定の標準偏差内側(外側)の値、
白色四角は標準偏差内の値によって再計算された平均値

ドの影響を調べる。バックグラウンドとはイオンソース内の残留ガスで、その値は海水試料もしくは作業用CO₂標準ガスを測定する直前5秒間における電圧値で得られ、大きいほど残留ガスの量が多い。表1および表2のΔBGD45およびΔBGD46は海水試料の1回目と作業用CO₂標準ガスの2回目の各測定に関する質量数45および46のバックグラウンド値、BGD45およびBGD46の差である。表1のΔBGD45と規格化前のδ¹³C値については、BGD45値自体が試料のピークの0.1%未満と小さく(図2)、相関が殆ど見られない(r²=0.023)。しかし、表2のΔBGD46と規格化前のδ¹⁸O値については負の相関があり、この繰返し精度実験結果に関しては

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = -0.0409 \times \Delta\text{BGD46} (\text{mV}) + 28.746 \quad (n=7, r^2=0.904) \quad (3)$$

となった。図2の曲線のうち、試料の4つのピークの直前に見られる小さなピークは、バイアルに混入した大気中の窒素と酸素からイオンソース部で生ずる質量数46の二酸化窒素(NO₂)が原因である。特に写真2で示す

表 2. 繰返し再現性実験結果その 2: $\delta^{18}\text{O}$ 値

	no BGD corr.		BGD corr.		std.dev (1 σ)	ΔBGD46 (mV)
	meas.	vs VSMOW (‰)	meas.	vs VSMOW (‰)		
1	28.544	-1.443	28.715	-1.442	0.019	4.2
2	28.592	-1.429	28.718	-1.438	0.008	3.1
3	28.549	-1.355	28.758	-1.403	0.069	5.1
4	28.668	-1.362	28.746	-1.409	0.005	1.9
5	28.424	-1.550	28.743	-1.420	0.076	7.8
6	28.651	-1.354	28.790	-1.369	0.005	3.4
7	28.570	-1.399	28.750	-1.409	0.036	4.4

左から測定番号, ΔBGD46 値で未修正の測定値および VSMOW スケール規格化後の測定値, ΔBGD46 値修正後の測定値および規格化後の測定値, 測定値の標準偏差, ΔBGD46 値 ΔBGD46 については本文参照

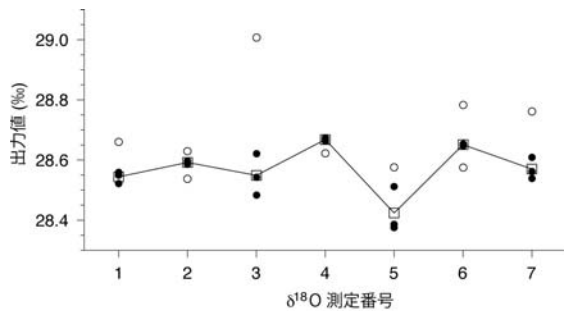


図 4. YFB の $\delta^{18}\text{O}$ 値測定結果

出力値は VSMOW スケール規格化前の値
黒丸(白丸)は 4 回測定の結果標準偏差内側(外側)の値,
白色四角は標準偏差内の値によって再計算された平均値

ような人手による上方置換では、置換後キャップを閉める際に大気が混入する可能性がある。NO₂ 分子が CO₂ 分子に及ぼす具体的な作用は不明であるが、NO₂ のピークが大きいほど ΔBGD46 で表されるバイアスは大きい傾向にあり、式 (3) のようなバイアス効果に何かしらの影響を及ぼすと推測される。 $\delta^{18}\text{O}$ 値を式 (3) を用いてバックグラウンド補正をして改めて得た標準偏差は $\pm 0.025\%$ となった。

ここで BGD46 値について、その変化の原因が大気混入のみであれば、海水試料の 2 回目以降の測定で BGD46 値は下がるはずであるが、図 2 に示すように上がる場合が多い。この原因もまた不明であるが、仮に表 2 の繰返し再現性実験結果について、BGD46 値の上昇分を考慮し海水試料 4 回分を平均して式 (3) と同様に係数を得た場合、 ΔBGD46 の係数は -0.031 、標準偏差は $\pm 0.020\%$ となった。しかしながら、式 (3) から係数が変わったことで VSMOW 規格化後の値に現れる差は最大で 0.014% であり、標準偏差の幅より小さい。よって、計算作業の簡略化のため海水試料の 1 回目の BGD46 値のみを ΔBGD46 の計算に適用する。

上記の実験結果から、本研究で用いたシステムの $\delta^{13}\text{C}$ 値および $\delta^{18}\text{O}$ 値の繰返し再現性は $\pm 0.054\%$ (1 σ)、 $\pm 0.025\%$ (1 σ) となった。 $\delta^{13}\text{C}$ 値は、真空ガラスラ

インを用いた TANAKA *et al.*⁴⁾ の測定法と等しいオーダーで再現性を得た。また $\delta^{18}\text{O}$ 値は、バックグラウンド補正で YAMAMOTO *et al.*¹⁵⁾ と同程度まで精度を上げることが可能であることが示された。

3. バックグラウンド補正の実施例 実際の観測試料の測定では、実験 1 回当たりのバイアル本数を極力多くしたいが、測定時間が長時間に及ぶとシステム全体の電氣的不安定により、 $\delta^{18}\text{O}$ 値のバックグラウンド補正に用いる式 (3) の ΔBGD46 にかかる係数が途中で変化することが考えられる。そのため、実験 1 回当たりのバイアル本数を最大 48 本とし、図 5 のように配置した。式 (3) を得るための作業用標準海水を連続 4 本ずつ、5ヶ所に置いた。そして観測試料を 4 本ずつ用意して作業用標準海水の間に置いた。式 (3) の ΔBGD46 の係数を連続 4 本の作業用標準海水で 1 つ、計 5 つ得られるので、それらの平均値をその実験の ΔBGD46 の係数 a とし、

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{meas}} - a \times \Delta\text{BGD46} \text{ (mV)} \quad (4)$$

で補正する。ここで $\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$ はバックグラウンド補正值、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{meas}}$ は測定値で、いずれも VSMOW 規格化前の値である。式 (4) による補正を全バイアルについて適用したうえで、20 本の作業用標準海水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$ 値を平均して

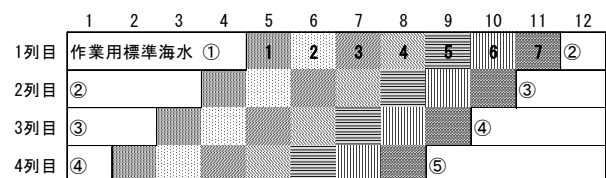


図 5. $\delta^{18}\text{O}$ 値測定時の恒温槽内バイアル配置例

1 実験回当たりバイアル 48 本使用で、作業用標準海水は 4 本連続を 5 回 (合計 20 本)、その間に観測試料を 7 つずつ配置。作業用標準海水は 1 実験回の間ですべて同じ水を用いる。図中の丸囲み数字は作業用標準海水の測定回。太字数字は観測試料の番号、同じ塗りつぶしパターンの箇所に同じ観測試料を置く。

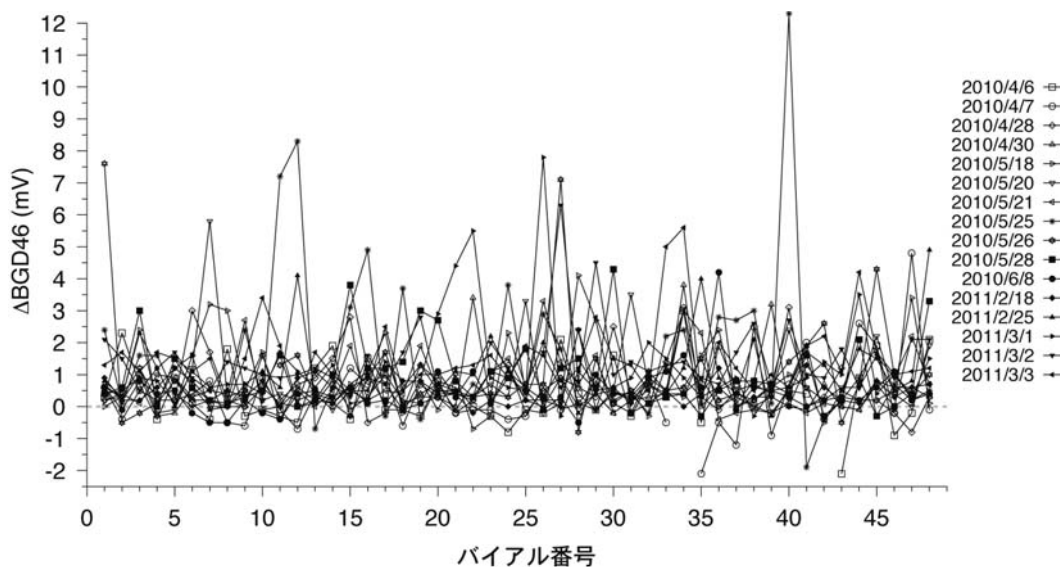


図6. $\delta^{18}\text{O}$ 値測定実験における ΔBGD46 値の変動
横軸はバイアル番号 右端凡例の日付は実験日

VSMOW 規格化を行い、各観測試料について4本の平均値を規格化後の測定値とする。

本研究の手法を、「根室南部沿岸調査」で得た観測試料¹⁷⁾のうち112サンプル(実験16回分相当)について適用した。図6に示すように、 ΔBGD46 値 (0.863 ± 1.263 mV, $n = 764$) は多くが $-0.5 \sim +2$ mV で、それ以上は大気混入等の影響が比較的大きいと考えられる。 -1.0 mV 以下の ΔBGD46 値が見られるが、これらは直前のバイアルの測定中に放電等が起こっていた。各実験回の所要時間は約17時間で、その間に得る ΔBGD46 の5つの係数は大きい時で約0.1変化した。16回の a の平均値は -0.041 ± 0.019 (1σ) で、式(3)の係数とほぼ一致した。各観測試料の4本の測定値の標準偏差は 0.047 ± 0.036 ‰ (1σ) で、表2の繰返し再現性実験よりもばらついたが、バックグラウンド補正前に比べ0.01~0.02 ‰ 小さかった。 ΔBGD46 値が5 mV (平均値 + 3σ 以上) を超すような場合もバックグラウンド補正が有効か検討の余地はあるが、実験作業が人手に頼るが故に生じる変動分をある程度計算により相殺することで、従来の方法に近い精度のデータを得られることが示された。

謝 辞

作業用標準海水の分譲等同位体測定に御協力頂きました北海道大学大学院環境科学院の吉川久幸教授・渡邊豊准教授、国立極地研究所の高村友海博士に深く感謝致します。また質量分析計の維持管理に御尽力いただいています独立行政法人水産総合研究センター北海道区水産研究所の葛西広海主任研究員、サーモフィッシュサイエントフィック株式会社の川西伸明氏に心より御礼申し上げます。そして根室湾の調査観測に携わりました野付

漁業協同組合所属指導船のつけ丸の乗組員の皆様、故富田秋男船長、独立行政法人水産総合研究センターさけますセンター根室事業所他プロジェクト参加機関の皆様に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。なお本研究は、社団法人根室管内さけ・ます増殖事業協会からの委託を受け、地方独立行政法人北海道立総合研究機構さけます・内水面水産試験場(旧道立水産孵化場)道東支場を中心とするプロジェクト「根室南部沿岸調査」の一貫として行われました。

文 献

- 1) 小笠原淳六(1990) 北海道東部・南部沿岸海域 II 物理. 続日本全国沿岸海洋誌, 473-483.
- 2) OGUMA, S., T. ONO, A. KUSAKA, H. KASAI, Y. KAWASAKI and T. AZUMAYA (2008) Isotopic tracers for water masses in the coastal region of eastern Hokkaido. *J. Oceanogr.*, **64**, 525-539.
- 3) KROOPNICK, P. (1974) The dissolved $\text{O}_2\text{-CO}_2\text{-}^{13}\text{C}$ system in the eastern equatorial Pacific. *Deep-Sea Res.*, **21**, 211-227.
- 4) TANAKA, T., Y. W. WATANABE, S. WATANABE, S. NORIKI, N. TSURUSHIMA, and Y. NOJIRI (2003) Oceanic Suess effect of $\delta^{13}\text{C}$ in subpolar region: The North Pacific. *Geophys. Res. Lett.*, **30**, doi:10.1029/2003GL018503.
- 5) 堀 真子・高島千鶴・松岡 淳・狩野彰宏(2009) 連続フロー型質量分析計を用いた炭酸塩および水試料の炭素・酸素安定同位体比測定. 比較社会文化, **15**, 51-57.
- 6) BROECKER, W. S. and E. MAIER-REIMER (1992) The influence of the air and sea exchange on the carbon isotope distribution in the sea. *Global Biogeochem. Cycles*, **6**, 315-320.
- 7) ITOU, M., T. ONO, and S. NORIKI (2003) Provenance of intermediate waters in the western North Pacific deduced from thermo-

- dynamic imprint on $\delta^{13}\text{C}$ of DIC. *J. Geophys. Res.*, **108**, 3347, doi:10.1029/2002JC001746.
- 8) ZHANG, J., P. D. QUAY, and D. O. WILBUR (1995) Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 107-114.
 - 9) LYNCH-STIEGLITZ, J., T. F. STOCKER, W. S. BROECKER and R. G. FAIRBANKS (1995) The influence of air-sea exchange on the isotopic composition of oceanic carbon: Observations and modeling. *Global Biogeochem. Cycles*, **9**, 653-665.
 - 10) MOOK, W. G. (2001) Chapter 3 Estuaries and the sea. in "Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle - Principles and Applications, Volume III: Surface Water" (ed. by W. G. MOOK) , IHP-V, Technical Documents in Hydrology, 39, UNESCO/IAEA.
 - 11) FOGEL, M. L., L. A. CIFUENTES, D. J. VELINSKY and J. H. SHARP (1992) Relationship of carbon availability in estuarine phytoplankton to isotopic composition. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **82**, 291-200.
 - 12) CHANTON, J. P. and F. G. LEWIS (1999) Plankton and dissolved inorganic carbon isotopic composition in a river-dominated estuary: Apalachicola Bay, Florida. *Estuaries*, **22**, 575-583.
 - 13) MIZOTA, C. and M. KUSAKABE (1994) Spatial distribution of δD - $\delta^{18}\text{O}$ values of surface and shallow groundwaters from Japan, south Korea and east China. *Geochem. J.*, **28**, 387-410.
 - 14) YAMAMOTO, M., N. TANAKA and S. TSUNOGAI (2001) Okhotsk Sea intermediate water formation deduced from oxygen isotope systematics. *J. Geophys. Res.*, **106**, C12, 31075-31084.
 - 15) YAMAMOTO, M., S. WATANABE, S. TSUNOGAI, and M. WAKATSUCHI (2002) Effects of sea ice formation and diapycnal mixing on the Okhotsk Sea intermediate water clarified with oxygen isotopes. *Deep-Sea Res. Part I*, **49**, 1165-1174.
 - 16) EPSTEIN, S. and T. MAYEDA (1953) Variation of O^{18} content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**, 213-224.
 - 17) 東屋知範・小熊幸子 (2007) 根室南部沿岸における海洋構造. 平成 19 年度根室南部沿岸調査結果報告書, 8-30.