

## サンゴ礁海域における二酸化炭素分圧と大気-海洋間のCO<sub>2</sub>フラックス

藤村弘行\*, 大森 保\*, 北田幸男\*, 真栄平司\*

### Carbon Dioxide and Air-Sea CO<sub>2</sub> Flux in Coral Reef

Hiroyuki FUJIMURA, Tamotsu OOMORI, Yukio KITADA, Tsukasa MAEHIRA

**Abstract:** In order to obtain long term CO<sub>2</sub> monitoring data in coral reef, studies on the methods of *p*CO<sub>2</sub> measurement in seawater (*p*CO<sub>2<sub>seawater</sub>) and air-sea CO<sub>2</sub> flux estimate have been carried out; 1) Conventional *p*CO<sub>2<sub>seawater</sub> estimation by pH-alkalinity method is well correlated ( $R^2 = 0.962$ ) with the *p*CO<sub>2<sub>seawater</sub> measurements by NDIR method, and is applicable to the long term monitoring of *p*CO<sub>2<sub>seawater</sub> in coral reef.</sub></sub></sub></sub>

- 2) Air-sea CO<sub>2</sub> flux measured by "chamber method" is largely dependent on the difference in *p*CO<sub>2</sub> between air and seawater, and wind velocity. Gas exchange coefficient values obtained in this study are in good agreement with those of previously reported values.
- 3) Preliminary long term monitoring of *p*CO<sub>2<sub>seawater</sub> and air-sea CO<sub>2</sub> flux in coral reef has been carried out for 6 months by pH-alkalinity method; daily, monthly and seasonal variations of *p*CO<sub>2<sub>seawater</sub> in coral reef are clearly seen. Rather low *p*CO<sub>2<sub>seawater</sub> values are seen typically in daytime of low tide hours, and high *p*CO<sub>2<sub>seawater</sub> values are seen at nighttime with low tide, respectively throughout the monitoring period. Air-sea CO<sub>2</sub> flux is largely dependent on the daily *p*CO<sub>2<sub>seawater</sub> variation and on the wind velocity.</sub></sub></sub></sub></sub>
- 4) Monthly balance of CO<sub>2</sub> budget demonstrates that evasion of CO<sub>2</sub> from sea to air is seen during summer season, which is caused by relatively high *p*CO<sub>2<sub>seawater</sub>, high water temperature and temporally strong winds, while invasion of CO<sub>2</sub> from air to sea is seen in spring.</sub>

**Key words :** coral reef, carbon dioxide, CO<sub>2</sub> flux, monitoring

#### 1. はじめに

サンゴ礁は、貧栄養の海に多様な生物が生息し、生物による有機・無機炭素生産が活発におこなわれる熱帯・亜熱帯域の生物圏である。近年、化石燃料の大量消費が主要な原因となって大気中の二酸化炭素分圧が顕著に増加し、グローバルな温暖化の傾向が進行しつつある。これらの進行しつつあるグローバルな環境変動に対しサンゴ礁はどのように応答するのであろうか？ サンゴ礁における生物生産（光合成・石灰化）は、海水中の二酸化炭素分圧変動や大気-海洋間の二酸化炭素フラックスを通して、大気中の二酸化炭素分圧と密接な関係がある。

サンゴ礁における主要な炭素循環過程は、有機炭素生

産（光合成-呼吸）と無機炭素生産（石灰化-炭酸塩の溶解）である。光合成と炭酸塩の溶解は二酸化炭素の吸収過程であり、呼吸と石灰化は二酸化炭素の放出過程であることが知られている。サンゴ礁では、これらが相互に複合的に関連しながら同時に進行し、熱帯雨林に匹敵する高い生産性を有することに特徴がある。サンゴ礁における総有機炭素生産量は700~3000gCm<sup>-2</sup>y<sup>-1</sup>であり、無機炭素生産量は12~480gCm<sup>-2</sup>y<sup>-1</sup>である（KINSEY, 1985）。しかし、サンゴ礁群集は高い有機炭素生産を有するにもかかわらず、群集呼吸量が高いために過剰の有機生産量（純有機炭素生産量）はほとんどゼロであるか、わずかにゼロより大きい程度であると考えられている（KINSEY, 1985; CROSSLAND *et al.*, 1991）。

大気中の二酸化炭素に対してサンゴ礁が吸収源（シンク）になるか、それとも供給源（ソース）になるかについて議論がされ、通常のサンゴ礁海域では総有機炭素生産量（P<sub>gross</sub>）/呼吸量（R）比 > 1 および純有機炭素生

\*琉球大学理学部海洋自然科学科

Department of Chemistry, Biology and Marine Science, University of the Ryukyus

〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町字千原1番地  
Senbaru 1, Nishihara, Okinawa, 903-0213 Japan

産量 ( $P_{net}$ ) / 石灰化量 ( $G$ ) 比) 0.6 が吸収源としてのポテンシャルを有することが示された (WARE *et al.*, 1992; 加納, 1990; FRANKIGNOULLE *et al.*, 1994; SUZUKI *et al.*, 1995)。

最近, サンゴ礁における生物生産や二酸化炭素分圧と関係した二酸化炭素フラックスの研究がおこなわれている。モーレア島とグレートバリアリーフの Yonge Reef では, 海水中の二酸化炭素分圧の変動に伴って大気-海洋間の  $CO_2$  フラックスが最大で  $-900 \sim +2500 \mu mol m^{-2} h^{-1}$  の範囲で変動し, 放出の傾向にあることが観測された (FRANKIGNOULLE *et al.*, 1996; GATTUSO *et al.*, 1996)。KAWAHATA *et al.* (1997) はパラオ堡礁で外洋の 316ppm に対して礁湖内で 414ppm の高い二酸化炭素分圧を測定し, サンゴ礁が二酸化炭素の放出源になることを示唆した。他方, 沖縄本島の南西に位置するルカン礁では短期間の観測が断続的に3年間おこなわれ, 昼間の二酸化炭素の吸収量と夜間の放出量が釣り合う結果が得られた (OHDE, 1995; OHDE and van WOESIK, 1999)。裾礁である石垣島の白保サンゴ礁では高い有機炭素生産量と約 200~500ppm の範囲の二酸化炭素分圧の日周変動を観測し, サンゴ礁が二酸化炭素を吸収することが示された (KAYANNE *et al.*, 1995)。サンゴ礁メソコズム (隔離水界) においては, サンゴ礁群集の生物活動が高く, 日周変動を繰り返しながら二酸化炭素が吸収される結果がえられた (大森, 1993; FUJIMURA *et al.*, 2001)。

サンゴ礁における活発な生物活動は, 昼間の光合成によって二酸化炭素を吸収し, 反対に, 石灰化と夜間における呼吸によって二酸化炭素を放出するが, 時間と場所, 季節によってその差が大きい。従来の研究は, 短期的あるいは, 任意の季節における観測に基づくものが多く, 必ずしもサンゴ礁の全体的な姿を示してはいない。地球規模の環境変動に対するサンゴ礁の応答を研究するためには, 有機炭素・無機炭素生産, 二酸化炭素分圧および二酸化炭素フラックスに関する系統的な観測をおこない, 精度の高い長期的な時系列データを得ることが要求される。

本研究では, サンゴ礁における二酸化炭素変動と大気-海洋間の二酸化炭素フラックスの長期にわたる連続的な時系列データを取得するための基礎的な研究として, (1) 海水中の二酸化炭素分圧の測定法のクロスチェック, (2) サンゴ礁における大気-海洋間の  $CO_2$  フラックスの測定と気体交換係数の検討, および (3) サンゴ礁における海水中の二酸化炭素分圧の時系列連続測定と大気-海洋間の二酸化炭素フラックスの見積り可能性について検討した。

## 2. 方法

海水中の二酸化炭素分圧の測定は一般に気液平衡器を装備した非分散型赤外線ガス分析計 (NDIR) 法によって精度よく測定されている (INOUE *et al.*, 1987)。しか

し, サンゴ礁で長期間の連続測定を行なうには大がかりな装置を必要とし, 費用やメンテナンスにかかる負担が非常に大きい。他方, 海水の化学分析と化学平衡計算に基づく pH-アルカリ度法は平衡器-NDIR 法に比べると, 大がかりな装置を必要とせず簡便である。本研究では, まず海水中の二酸化炭素分圧の信頼性を確認するために pH-アルカリ度法による測定値を平衡器-NDIR 法によりクロスチェックをおこなった。

次に, 大気-海洋間の  $CO_2$  フラックスの算出に必要な気体交換係数の検討を行なった。一般に大気-海洋間の  $CO_2$  フラックスは大気と海水の二酸化炭素分圧の差および風速の関数として表される気体交換係数を基にして見積られている。これは外洋での観測に適した見積りであり, サンゴ礁のように水深の浅い, 地形の複雑な沿岸域では, 潮流等の影響によって気体交換係数が変化し, 乱流の効果が無視できない (FRANKIGNOULLE *et al.*, 1996)。サンゴ礁における連続的な長期間の  $CO_2$  フラックスを算出するには, より正確な交換係数が必要である。そこで, 大気-海洋間の  $CO_2$  フラックスをサンゴ礁の現場でチャンパー法によって測定し, これまでの風速依存の気体交換係数との関係を検討した。

さらに, 実際のサンゴ礁において pH と溶存酸素濃度の連続測定を行ない, pH-アルカリ度法を基礎とした二酸化炭素分圧と大気-海洋間の  $CO_2$  フラックスを算出することにより, その変動性を確かめた。

### 2.1 海水の二酸化炭素分圧測定法のクロスチェック

1996年11月に, 琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所において, サンゴを飼育している屋外大型水槽中の二酸化炭素分圧を, 平衡器-NDIR 法および pH-アルカリ度法によって1時間ごとに27時間測定した。

平衡器-NDIR 法では, 気液平衡器にシャワー型平衡器 (気象研究所仕様) を使用した。また, NDIR は LI 6252 (LI-COR 社) を用い,  $N_2$  ガス (0ppm) と 151 ppm, 259ppm, 355ppm の  $CO_2$  標準ガス (空気ベース, 日本酸素 KK) で検量線を作成し, 装置の校正を行った。次に水槽内の海水を気液平衡器へ流し, 海水シャワーと気体を平衡にし, NDIR で二酸化炭素分圧の測定を行なった。一連の測定が終了した後は, 校正に使用した同じ  $N_2$  ガスと  $CO_2$  標準ガスを測定し, ドリフトのチェックを行った。この NDIR は 0.1ppm の分解能の読みとりが可能で, 海水中の二酸化炭素分圧測定の繰り返し精度は  $\pm 1$  ppm である。クロスチェックのために二酸化炭素分圧の測定値は, 25°C に規格化した。

pH-アルカリ度法では, 大型水槽内の海水を1時間ごとに採水し pH と全アルカリ度の測定を行なった。pH は採水後数時間以内に NBS スケールの標準溶液 (pH 6.863, pH 4.006 Golden Buffer, TOA) で校正した pH メータ (PHM95 pH/ion meter, Radiometer 社) を用いて 25.0°C で測定した ( $\pm 0.002$ pH)。全アルカリ度は自動滴定

装置 (ABU93 TIM90, Radiometer社) を用いて滴定を行ない, グランプロット法 (STUMM and MORGAN, 1981) によって終点を決定した ( $\pm 0.1\%$ )。海水中の二酸化炭素分圧 ( $p\text{CO}_{2\text{sea}}$ ) は (1) 式より算出した。

$$p\text{CO}_{2\text{sea}} = \frac{A_c \cdot a_{\text{H}^+}}{K'_0 K'_1 (2K'_2 + a_{\text{H}^+})} \quad (1)$$

ここで,  $A_c$  は炭酸アルカリ度,  $a_{\text{H}^+}$  は水素イオンの活量,  $K'_0$  は  $\text{CO}_2$  の溶解度 (Plummer and Busenberg, 1982),  $K'_1$ ,  $K'_2$  は NBS スケールのみかけの炭酸の第 1, 第 2 平衡定数 (MEHRBACH *et al.*, 1973) であり, 水温と塩分の測定値からそれぞれ算出した。

炭酸アルカリ度 ( $A_c$ ) は (2) 式によって全アルカリ度 ( $A_T$ ) の測定値からホウ酸アルカリ度 ( $A_B$ ) の寄与分を差し引くことによって求めた。

$$A_c = A_T - A_B \quad (2)$$

ここで,  $A_B$  は次式により求められる (MILLERO, 1979)。

$$A_B = \frac{K'_B \cdot 1.212 \times 10^{-5} \cdot S}{a_{\text{H}^+} + K'_B} \quad (3)$$

但し,  $K'_B$  はホウ酸のみかけの平衡定数 (LYMAN, 1957),  $S$  は塩分を表す。

本研究においては pH と全アルカリ度の繰り返しの測定誤差は, それぞれ  $\pm 0.002\text{pH unit}$  と  $\pm 2 \mu\text{mol kg}^{-1}$  であり, この誤差からくる二酸化炭素分圧の誤差は  $\pm 2\text{ppm}$  である。

## 2.2 サンゴ礁における大気-海洋間二酸化炭素フラックスの測定

海洋における二酸化炭素フラックス ( $\text{FCO}_2$ ) は, 大気-海洋間の  $\text{CO}_2$  分圧差 ( $\Delta p\text{CO}_2$ ),  $\text{CO}_2$  の気体交換係数 ( $k_t$ ) および  $\text{CO}_2$  の溶解度 ( $K'_0$ ) に依存し, 次のような関係にある (LISS and MERLIVAT, 1986)。

$$\text{FCO}_2 = k_t \cdot K'_0 \cdot \Delta p\text{CO}_2 \quad (4)$$

本研究ではサンゴ礁における  $\text{CO}_2$  フラックスをチャンバー法によって現場測定するとともに, 大気および海水中の二酸化炭素分圧を測定し, 現場における気体交換係数を見積り, 文献値と比較した。

チャンバー法による  $\text{CO}_2$  フラックスの現場測定は, 1999年12月31日, 2000年1月4日と1月7日に, 瀬底実験所前のサンゴ礁においておこなわれた。サンゴ礁海水の表面状態は風の他に潮流などの影響を受けると考えられる。海面での潮流の影響をみるために満潮停留時 (12月31日), 干潮から満潮へ向かう上げ潮時 (1月4日), 満潮から干潮へ向かう下げ潮時 (1月7日) にそれぞれ15分~30分ごとに約10分間の測定を行なった。

用いた測定システムの概念図を Fig. 1 に示す。このシステムは非分散型赤外線ガス分析計 (NDIR) と箱型のチャンバー, ポンプ, 除湿剤 (過塩素酸マグネシウムと塩化カルシウム), フィルターなどで構成されている。

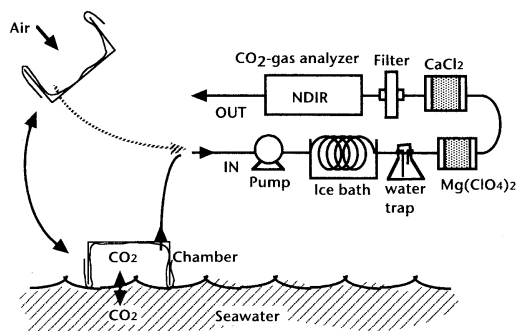


Fig. 1. Measurement system for air-sea  $\text{CO}_2$  flux.

本研究では従来のチャンバー法 (FRANKIGNOULLE, 1988; FUJIMURA *et al.*, 1999) を改良し, チャンバーの内圧を常に大気圧に維持するためにフレキシブルな体積バッファを有した構造にし, ポンプで吸引した気体を測定後に排気して, チャンバー内へ戻さない半閉鎖型とした。チャンバーの容積は  $33.6 \pm 0.3\text{L}$  であり, 海面に接している断面積は  $0.14\text{m}^2$  ( $0.45 \times 0.31\text{m}$ ) である。

チャンバー法による  $\text{CO}_2$  フラックス ( $\text{FCO}_{2\text{chamber}}$ ) は以下のようにして得られる。まず, 時間  $t$  におけるチャンバー内の  $\text{CO}_2$  フラックス ( $\text{FCO}_{2\text{chamber},t}$ ) は, 次の式で与えられる。

$$\text{FCO}_{2\text{chamber},t} = - \frac{V}{RTS_A} \cdot \frac{d\Delta p\text{CO}_2}{dt} \quad (5)$$

ここで,  $d\Delta p\text{CO}_2/dt$  はチャンバー内空気と海水間の二酸化炭素分圧差の変化速度,  $V$  はチャンバーの容積,  $R$  は気体定数,  $T$  は絶対温度,  $S_A$  はチャンバーが海面と接する開口部の断面積を表す。

(4), (5) 式より  $k_t K'_0 RTS_A / V = \lambda$  とおくと, 次の式が導かれる。

$$\frac{d\Delta p\text{CO}_2}{dt} = -\lambda \Delta p\text{CO}_2 \quad (6)$$

ここで,  $\lambda$  はチャンバー内の分圧差が変化するときの速度定数である。この式はチャンバー内の二酸化炭素分圧が, 大気-海洋間の分圧差に応じて一次反応的に変化 (吸収または放出) するという SUGIURA *et al.* (1963) の結果と合致している。

次に速度定数  $\lambda$  を求めるために (6) 式の微分方程式を解くと (7) 式を得る。

$$\ln(\Delta p\text{CO}_{2,t} / \Delta p\text{CO}_{2,0}) = -\lambda t \quad (7)$$

ここで,  $\Delta p\text{CO}_{2,0}$  ( $= p\text{CO}_{2\text{sea}} - p\text{CO}_{2\text{air},0}$ ) はチャンバーを海水面に浮かべた瞬間における大気-海洋間の二酸化炭素分圧差,  $\Delta p\text{CO}_{2,t}$  ( $= p\text{CO}_{2\text{sea}} - p\text{CO}_{2\text{air},t}$ ) は  $t$  時間後の分圧差である。海水の二酸化炭素分圧とチャンバー内の二酸化炭素分圧の経時変化を測定し, 時間  $t$  に対して  $\ln(\Delta p\text{CO}_{2,t} / \Delta p\text{CO}_{2,0})$  をプロットすると, その傾きから速度定数を求めることができる (チャンバー内の  $\text{CO}_2$  が

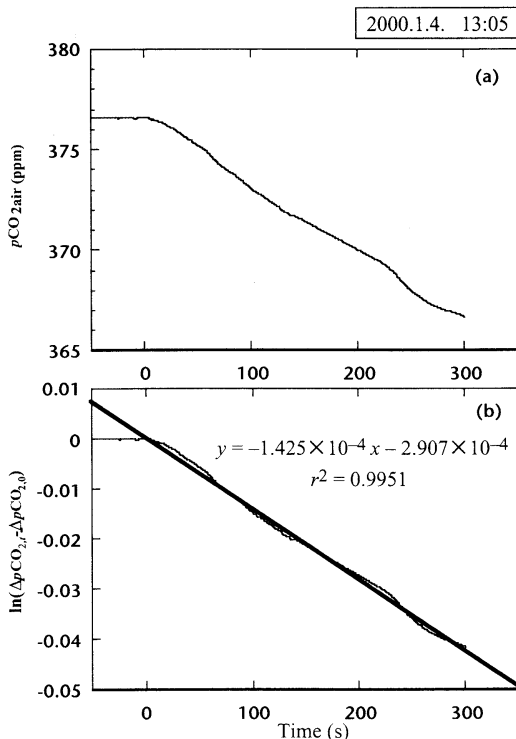


Fig. 2. An example of measurement of  $\text{CO}_2$  flux by chamber method.

増加すれば $-\lambda$ は正の値(放出)となり、減少すれば負の値(吸収)となる。

(7)式で得られた $\lambda$ 値と $t=0$ における分圧差( $\Delta p\text{CO}_{2,0}$ )を(6)式に代入するとチャンバーをかぶせた瞬間における二酸化炭素分圧差の変化速度( $d\Delta p\text{CO}_2/dt$ )が得られる。これを(5)式に代入するとチャンバー法による大気-海洋間の $\text{CO}_2$ フラックス値( $\text{FCO}_{2\text{chamber}}$ )が求められる。

チャンバー内の二酸化炭素分圧の値を1秒ごとに測定した測定例(2000年1月4日13時05分のデータ)をFig. 2(a)に示す。チャンバーを海面に浮かべたときの二酸化炭素分圧(376.6ppm)が5分間に約10ppm減少した。Fig. 2(b)の直線の傾きより、このときの速度定数 $\lambda$ は $-1.43 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ となり、大気-海洋間の $\text{CO}_2$ フラックスは $-1241 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ となった。

なお、本研究ではチャンバー内の空気を吸引することによって気体の体積が減少するので、見かけ上(7)式における $p\text{CO}_{2,t}$ の変化が大きくなる。排出した空気をチャンバーへ戻したと仮定して $p\text{CO}_{2\text{air},t}$ について(8)式のように近似的な体積補正を試みた。

$$p\text{CO}_{2\text{air},t} = \frac{\sum_{n=1}^t (p\text{CO}_{2\text{air},n-1} \cdot \Delta V) + p\text{CO}_{2\text{air},t} \cdot V_t}{V} \quad (8)$$

ここで、 $p\text{CO}_{2\text{air},t}$ 、 $p\text{CO}_{2\text{air},n-1}$ はそれぞれ $t$ 、 $n-1$ 秒後のチャンバー内の二酸化炭素分圧の実測値、 $V_t$ は $t$ 秒後のチャンバーの容量、 $\Delta V$ は1秒間の吸引容量をそれぞれ示す。

本研究では、すべての測定において $\Delta V$ は $5 \text{ ml s}^{-1}$ としたので、(8)式の補正にともなう二酸化炭素分圧の補正值は5分後の測定で約0.18ppm(0.05%)であった。したがって、本研究では測定後の気体を排気することによって生じる体積変化の効果は、ほとんど無視できるものであった。

### 2.3 水質モニターゾンデによるサンゴ礁の連続観測

琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所前のサンゴ礁にて、2000年5月~10月までの6ヶ月間、棧橋の先端に水質モニターゾンデ(YSI-6600)を設置し、海水中のpH、溶存酸素、塩分、水温を15分ごとに取得した。約3週間ごとにゾンデを引き上げ、データの回収とセンサーの校正を行った。また、ゾンデを引き上げる前と後にセンサー周辺の海水を採水し、実験室においてpH、溶存酸素(ウィンクラー法)、全アルカリ度(グランプロット法によるHCl滴定)の精密測定を行った。この高精度のpHと溶存酸素の分析値を用いて、ゾンデによるpHと溶存酸素の現場における観測値を校正した。

海水中の二酸化炭素分圧は(1)式より算出できる。但し、二酸化炭素分圧の算出に必要な炭酸アルカリ度の値は現場におけるアルカリ度の連続測定が難しいので、次に示す方法で求めた。

まず、サンゴ礁における有機炭素生産量(OP)と無機炭素生産量(IP)は、全炭酸の変化量( $\Delta C_T$ )と次の関係にある

$$-\Delta C_T = OP + IP + \text{FCO}_2 \quad (9)$$

ここで、実際のサンゴ礁では生物生産量が大きいため $\text{FCO}_2$ は、OPとIPに比べて小さく、全炭酸の変化量にほとんど影響しないため無視できる(SMITH 1973)。

有機炭素生産量(OP)は、溶存酸素の変化量( $\Delta \text{DO}$ )から(10)式で与えられる。

$$OP = Q(\Delta \text{DO} + \text{FO}_2) \quad (10)$$

ここで、 $\text{FO}_2$ は大気-海洋間の酸素フラックスを示し、KANWISHER(1963)の風速依存式を用いて風速と酸素飽和度から算出される。OPに対する $\text{FO}_2$ の割合は、溶存酸素の変化量が小さい明け方と夕方時間帯に約20%に達する。しかし、それ以外の大部分の時間帯は0.5%以下である。Qは光合成商または呼吸商を表す。多くのサンゴ礁群集で光合成商と呼吸商はほぼ1.0であることが報告されており(GATTUSO *et al.*, 1999)、(10)式においてもQは1.0とした。

無機炭素生産量(IP)は炭酸アルカリ度( $A_c$ )の変化量から算出される。サンゴ礁における無機炭素生産量

は全アルカリ度 ( $A_T$ ) を基礎にしても求められる (SMITH and KEY, 1975) が、通常の海水条件ではどちらも同じ値が得られ、本質的な違いはない。

$$IP = -\Delta A_c / 2 \quad (11)$$

また、全炭酸は、化学平衡にあるとき炭酸アルカリ度と次の関係にある。

$$C_T = \alpha \cdot A_c \quad (12)$$

ここで、 $\alpha$  は平衡定数と水素イオンの活量を含む係数であり次の式で表す。

$$\alpha = (1 + K'_2/a_{H^+} + a_{H^+}/K'_1)(1 + 2K'_2/a_{H^+})^{-1} \quad (13)$$

(9) 式に (10), (11), (12), (13) 式を代入して (14) 式を得る。結局、ある時間における炭酸アルカリ度 ( $A_{c,t}$ ) は、ゾンデ投入直後の海水の全アルカリ度 ( $A_{T,i}$ ) と、15分ごとの pH と溶存酸素の測定値を与えることによって算出される。

$$A_{c,t} = \frac{(\alpha_t - 0.5)(A_{T,i} - A_{B,i}) - \Delta DO - FO_2}{\alpha_t - 0.5} \quad (14)$$

ここで、添字の  $i$  と  $t$  はそれぞれ初期の値と  $t$  時間後の値を表す。

(14) 式によって得られた炭酸アルカリ度の値を (1) 式に代入して15分ごとの連続的な海水中の二酸化炭素分圧を算出した。ゾンデによる測定時の繰り返し誤差は pH:  $\pm 0.01$ , DO:  $\pm 0.07 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$ , 水温:  $\pm 0.02^\circ \text{C}$ , 塩分:  $\pm 0.15\%$  であった。

15分ごとの連続的な大気-海洋間  $\text{CO}_2$  フラックスの計算値は15分ごとの海水中の二酸化炭素分圧の値と大気中の二酸化炭素分圧の値 (366 ppm), LISS and MERLIVAT (1986) の風速依存の気体交換係数 ( $k_t$ ), そして WEISS (1974) の  $\text{CO}_2$  の溶解度 ( $K'_0$ ) を用いて (4) 式より算出した。

## 2.4 風速の観測

大気-海洋間の  $\text{CO}_2$  フラックスの計算に必要な風速のデータは風速計 (Met-One model 038) を棧橋に設置しデータロガー (LI-COR LI-1000) で収集した。

## 3 結果と考察

### 3.1 海水中の二酸化炭素分圧測定法のクロスチェック

NDIR-平衡器法による測定と pH-全アルカリ度の平衡計算を用いた測定の結果を Fig. 3 に示す。両者はほぼ直線的な関係にある。350 ppm 付近ではおよそ 3 ppm の違いであり、250 ppm 付近では pH-全アルカリ度法で求めた分圧が 16 ppm 程低い値を示した。これは、海水温度や pH の測定誤差、使用した平衡定数の違い、シャワー型平衡器の測定条件などにより、両者の間に系統的に生じた差であると考えられる。

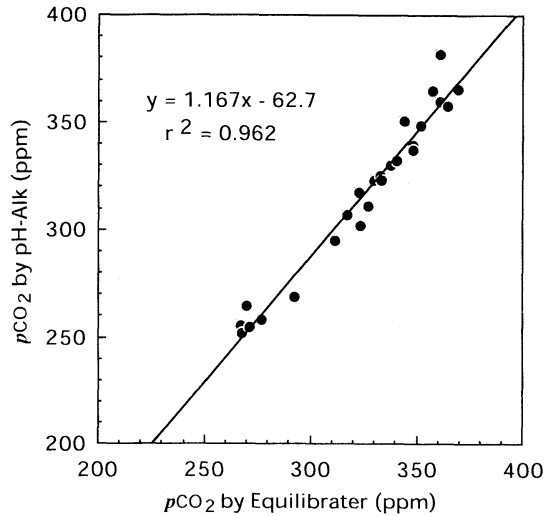


Fig. 3.  $p\text{CO}_{2\text{sea}}$  values measured by pH-alkalinity method versus NDIR method.

MILLERO *et al.* (1993) は二酸化炭素分圧が 336~364 ppm の太平洋表層水のクロスチェックを行ない、pH-全アルカリ度と MEHRBACH *et al.* (1973) の平衡定数を組み合わせた時の二酸化炭素分圧は NDIR-平衡器法の実測値と  $\pm 5 \text{ ppm}$  の範囲で一致することを示した。したがって、本研究における 350 ppm 付近での pH-全アルカリ度法と NDIR-平衡器法の結果はよく一致しているものと考えられる。ただし Fig. 3 が示すように、pH-全アルカリ度法は二酸化炭素分圧が 350 ppm よりも低い時に過小評価となり、大きい時に過大評価となるため、今後は 2 つの方法の系統誤差を取り除く必要がある。

### 3.2 大気-海洋間二酸化炭素フラックスの測定と気体交換係数の検討

1999年12月31日, 2000年1月4日, 1月7日の瀬底島サンゴ礁における大気-海洋間の  $\text{CO}_2$  フラックスと大気中の二酸化炭素分圧, pH-全アルカリ度による海水の二酸化炭素分圧の結果を Table 1 に示す。

チャンバー法により得られた大気-海洋間の  $\text{CO}_2$  フラックスは  $-2 \mu \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  から、最大で  $-1241 \mu \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  までの負の値であり、大気から海水へ  $\text{CO}_2$  が吸収されていることを示した。このことは大気中の二酸化炭素分圧が 373.8~384.8 ppm であるのに対して、海水の二酸化炭素分圧は 119.1~249.9 ppm と低いことと合致している。

測定した大気-海洋間の  $\text{CO}_2$  フラックスと大気と海水の二酸化炭素分圧差から (4) 式により各測定における  $\text{CO}_2$  の気体交換係数を求めた (Table 1)。この気体交換係数を風速に対してプロットし、これまで一般に使われている風速依存性の文献値と比較した (Fig. 4)。風速依存性は海水表面での乱流や気泡の巻き込み、薄層

Table 1 Data for air-sea CO<sub>2</sub> flux and gas exchange coefficient

Date	Time	$-\lambda$ (S <sup>-1</sup> )	$FCO_{2\text{chamber}}$ ( $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	$pCO_{2\text{sea}}$ (ppmv)	$pCO_{2\text{air}}$ (ppmv)	$K'_0$ ( $\text{mol kg}^{-1}\text{atm}^{-1}$ )	Wind speed ( $\text{ms}^{-1}$ )	Gas exchange coefficient( $k_t$ ) ( $\text{ms}^{-1}$ )
1999.12.31	14 : 05	$-5.13 \times 10^{-5}$	-413	147.7	375.4	0.02999	6.8	$1.68 \times 10^{-5}$
	14 : 20	$-8.75 \times 10^{-5}$	-693	152.0	376.0	0.02998	6.8	$2.87 \times 10^{-5}$
	14 : 35	$-7.26 \times 10^{-5}$	-574	152.2	374.8	0.02997	6.8	$2.39 \times 10^{-5}$
	14 : 50	$-1.10 \times 10^{-4}$	-869	152.3	374.6	0.02995	6.8	$3.62 \times 10^{-5}$
	15 : 05	$-1.14 \times 10^{-4}$	-917	148.1	375.5	0.02991	7.0	$3.75 \times 10^{-5}$
	15 : 20	$-1.18 \times 10^{-4}$	-912	156.5	374.1	0.02993	7.0	$3.89 \times 10^{-5}$
	15 : 35	$-1.57 \times 10^{-4}$	-1217	157.1	374.3	0.02994	7.0	$5.20 \times 10^{-5}$
	15 : 50	$-1.04 \times 10^{-4}$	-804	157.2	373.8	0.02994	7.0	$3.44 \times 10^{-5}$
	2000.1.4	11 : 35	$-9.34 \times 10^{-5}$	-740	156.3	377.3	0.03086	4.3
11 : 50		$-7.80 \times 10^{-5}$	-606	160.3	377.0	0.03075	4.3	$2.52 \times 10^{-5}$
12 : 05		$-9.74 \times 10^{-5}$	-752	160.9	376.6	0.03066	4.5	$3.16 \times 10^{-5}$
12 : 20		$-9.04 \times 10^{-5}$	-727	152.2	376.8	0.03059	3.9	$2.94 \times 10^{-5}$
12 : 35		$-9.55 \times 10^{-5}$	-781	147.7	376.6	0.03054	4.0	$3.11 \times 10^{-5}$
12 : 50		$-1.36 \times 10^{-4}$	-1147	140.2	376.6	0.03048	3.8	$4.42 \times 10^{-5}$
13 : 05		$-1.43 \times 10^{-4}$	-1241	132.6	376.5	0.03041	3.5	$4.65 \times 10^{-5}$
13 : 20		$-1.10 \times 10^{-4}$	-994	123.0	376.2	0.03035	3.7	$3.59 \times 10^{-5}$
13 : 35		$-1.09 \times 10^{-4}$	-1001	119.1	376.0	0.03025	4.3	$3.58 \times 10^{-5}$
2000.1.7		7 : 30	$-4.30 \times 10^{-6}$	-25	224.7	384.8	0.03099	2.6
	8 : 00	$-5.91 \times 10^{-6}$	-30	244.1	385.0	0.03102	3.4	$1.92 \times 10^{-6}$
	8 : 20	$-4.67 \times 10^{-6}$	-23	249.9	384.2	0.03110	3.0	$1.51 \times 10^{-6}$
	8 : 36	$-2.55 \times 10^{-6}$	-12	255.3	383.8	0.03118	2.6	$8.20 \times 10^{-7}$
	8 : 50	$-3.97 \times 10^{-6}$	-18	254.4	383.4	0.03126	3.1	$1.27 \times 10^{-6}$
	9 : 05	$-2.80 \times 10^{-6}$	-14	248.0	383.8	0.03121	3.2	$9.02 \times 10^{-7}$
	9 : 20	$-0.33 \times 10^{-6}$	-2	247.4	383.7	0.03123	3.0	$1.07 \times 10^{-7}$
	9 : 35	$-6.39 \times 10^{-6}$	-32	246.5	383.3	0.03126	3.0	$2.05 \times 10^{-6}$
	9 : 52	$-6.29 \times 10^{-6}$	-31	244.7	382.8	0.03132	3.0	$2.02 \times 10^{-6}$
	10 : 05	$-1.11 \times 10^{-5}$	-58	238.5	383.0	0.03134	3.5	$3.56 \times 10^{-6}$
	10 : 21	$-2.10 \times 10^{-5}$	-110	236.8	382.0	0.03134	3.8	$6.73 \times 10^{-6}$
	10 : 35	$-3.55 \times 10^{-5}$	-201	224.9	382.0	0.03131	4.1	$1.14 \times 10^{-5}$
	11 : 00	$-4.30 \times 10^{-5}$	-253	218.2	381.4	0.03125	4.6	$1.38 \times 10^{-5}$

(Stagnant Film) の厚み変化などによる気体交換係数への影響を、一義的に風速の関数として表わしている。風速依存式は文献によって異なっており、湖と風洞実験での結果を基にして作られた Liss and MERLIVAT (1986) の式が海洋における CO<sub>2</sub> フラックスの見積りにもっともよく用いられている。UPSTILL-GODDARD *et al.* (1990) の SF<sub>6</sub> を用いた湖での測定結果から作られた式は風速の大きな時に比較的低い値を示し、KOMORI and SHIMADA (1995) の乱流渦の影響を反映した風洞実験によって得られた式は風速の小さいときに比較的高い値を示している。また、最近では WANNINKHOF (1992) の SF<sub>6</sub> の実験結果から得られた風速依存式もよく用いられている。

今回の測定値は、下げ潮時 (1月7日) の気体交換係数は Liss and MERLIVAT (1986) のこれまでの風速依存式と比較的良好一致を示した (Fig.4)。下げ潮時の結果は打ち寄せる波の影響が少なく、風による海面の攪乱のみ

が気体交換に影響していることが考えられる。満潮時 (12月31日) の気体交換係数は  $1.7 \sim 5.2 \times 10^{-5} \text{ms}^{-1}$  の幅広い値であった。これらの値は、Liss and MERLIVAT (1986) の風速依存式に比較的近い値を示した。上げ潮 (1月4日) の時間帯では風速が  $3 \sim 5 \text{ms}^{-1}$  と下げ潮時の風速と同程度であるのに対して  $2.5 \sim 4.6 \times 10^{-5} \text{ms}^{-1}$  の高い気体交換係数を示した。上げ潮の時間帯は、外洋からサンゴ礁に波が打ち寄せているために、乱流の影響を受けて通常の風速依存の気体交換係数よりも高い値を示したと考えられる。FRANKIGNOULLE *et al.* (1996) のムルロワ環礁での CO<sub>2</sub> フラックスの測定でも、風速が  $3 \text{ms}^{-1}$  以下のときに  $1 \sim 7 \times 10^{-5} \text{ms}^{-1}$  の高い気体交換係数が観測されている。

したがって、サンゴ礁の気体交換係数は基本的には下げ潮時 (1月7日) のデータが示すように一般に用いられている Liss and MERLIVAT (1986) の風速依存式に従っている。ただし、潮の干満による影響で一時的にやや大

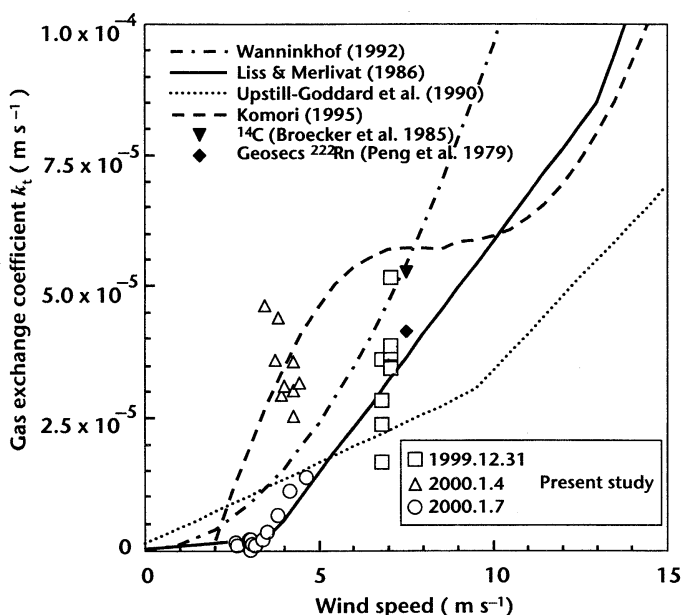


Fig. 4. Gas exchange coefficient versus wind speed.

きなフラックスが得られたことから、サンゴ礁のような沿岸域で風速依存の式を用いることは、二酸化炭素フラックスの見積りを過小評価してしまう可能性がある。サンゴ礁のような沿岸域では風速に依存しない乱流の影響をいかに捉えるかが今後の課題となる。

3.3 瀬底島サンゴ礁における二酸化炭素分圧の連続観測

瀬底島サンゴ礁における二酸化炭素分圧の15分ごとの連続測定の結果を時系列図としてFig. 5 (a) に示す。縦軸は一日の時刻を示し、横軸は暦日を示す。青系色は大気中の二酸化炭素分圧より低い366ppm以下の部分を示し、200ppm以下の値は濃い紫色で示す。緑 (366 ppm) から黄 (460ppm)~, オレンジ (560ppm)~, 赤 (660~800 ppm) 系色の部分は大気中の値より高い部分を示す。

二酸化炭素の時系列図からサンゴ礁における二酸化炭素分圧変動の詳細な情報をみることができる。まず、海水中の二酸化炭素分圧は昼間に減少し、夜間に増加する周期的な日変動を繰り返す。5月から6月初旬までは、正午から午後6時までの間に200~300ppmと大気中の二酸化炭素分圧より低い値を示し、0時から午前6時までの時間帯に大気より高い400~500ppmに達した。5月下旬から6月上旬にかけて海水中の二酸化炭素分圧は全体的に大気中の値より低いことが多い。時系列図において、二酸化炭素分圧が夜間には極大値を示し、昼間には極小値を示す。しかし、極大値、極小値を示す時間帯が一日ごとに遅れることが時系列図からわかる。これは潮位に関係

し、干潮時に水深が浅くなると共に生物活動の効果が顕著に水質に反映される結果である。

海水中の二酸化炭素分圧が5月~6月初旬に低く、6月中旬~9月に高い傾向にあるのは海水温の上昇が主な要因であると考えられる。6月初旬から下旬にかけて、平均水温は24℃から29℃へと約5℃上昇した。海水中の二酸化炭素分圧は海水温度に依存し水温が1℃上昇すると14.8ppm上昇する (GORDON and JONES, 1973) ので、一ヶ月の間に二酸化炭素分圧が水温の影響で70ppmほど上昇したことになる。6月中旬から9月は全体的に二酸化炭素分圧が高い傾向にあり、夜間に600ppm~700ppmに達する期間がある。

特異的なこととして8月5~9日あるいは9月9~17日の台風通過時には昼間も夜間も海水中の二酸化炭素分圧は一時的に減少し、一日中はほぼ定常的な値を示した。これは台風によって海水が攪乱され、大気との濃度差が小さくなっていったと考えられる。

また、7月2日から4日には昼間であるにもかかわらず午後12時から4時頃にかけて二酸化炭素分圧の高い時間帯がある。これは大潮の最干潮時に相当し、水深が浅い (0.5m) ために海水の化学成分が生物活動の影響を受けやすい状態にあった。さらにこの期間は天候が悪く、7月3日のこの時間帯 (12:00から13:00) の光量は100~200  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  の非常に低い状態であった。この時の溶解酸素の値は大きく減少しており、光合成量よりも呼吸量が卓越していた。このような状況が重なり、昼間の時間帯としては異常な二酸化炭素分圧の高い値を示した (7/3 14:00 796ppm)。このように二酸化炭素分圧の変

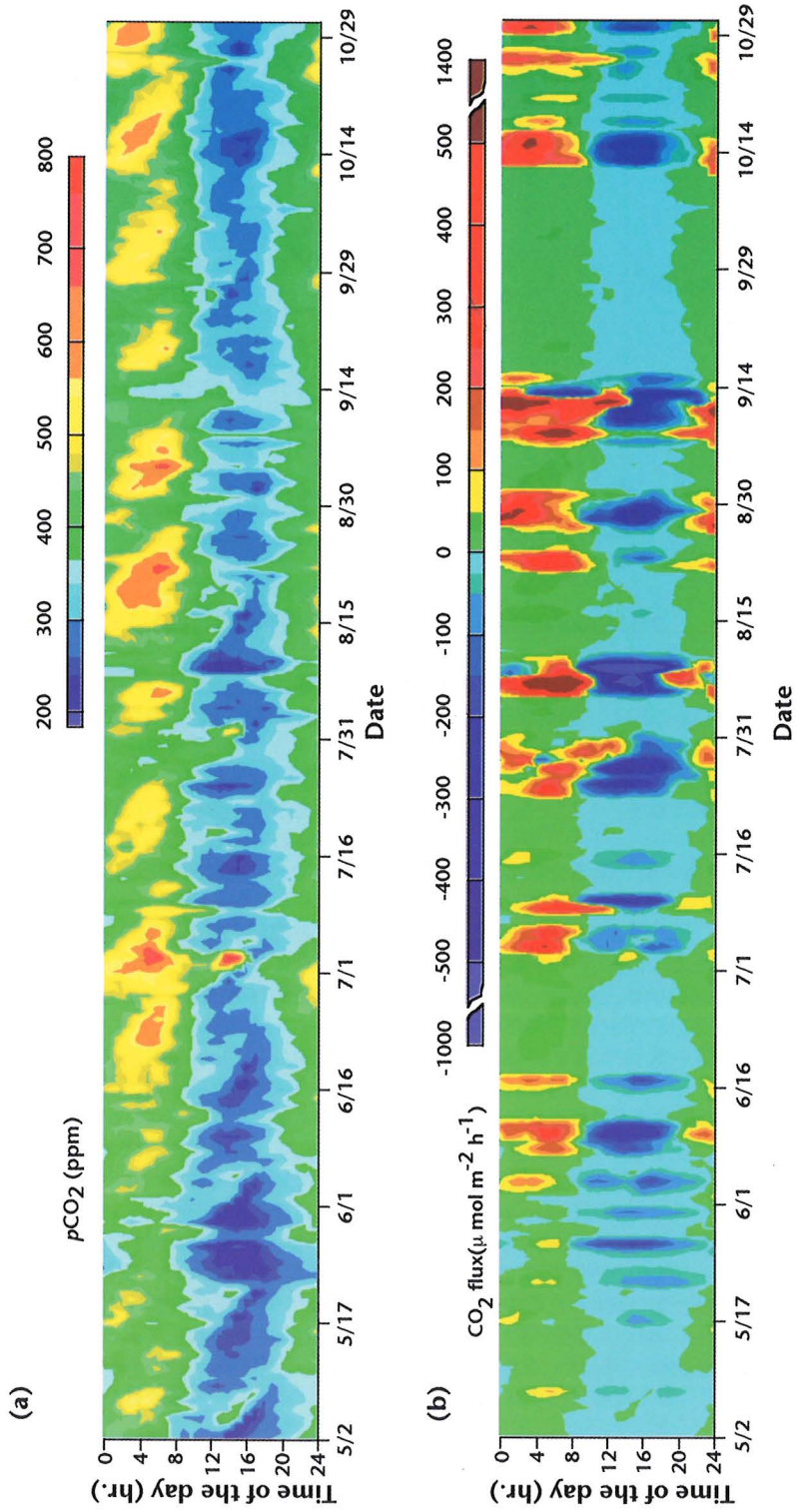


Fig. 5. Time series data of pCO<sub>2,sea</sub> (a) and air-sea CO<sub>2</sub> flux (b) from May to October, 2000.



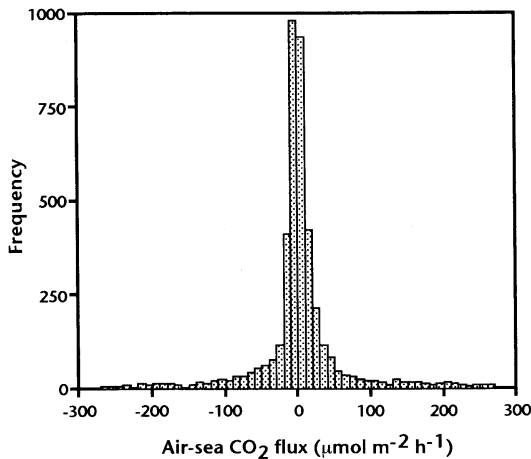


Fig. 6. Frequency histogram of air-sea CO<sub>2</sub> flux values.

動は周期的な潮の干満による影響や天候による生物活動の影響を常に受けている。

### 3.4 大気-海洋間の二酸化炭素フラックス

サンゴ礁の気体交換係数が基本的には Liss and MERLIVAT (1986) の風速依存式に従っている結果が得られたことから、瀬底島サンゴ礁における二酸化炭素分圧の連続測定値と風速の値を用いて (4) 式により長期間の大気-海洋間の二酸化炭素フラックスを算出した。大気-海洋間の二酸化炭素フラックスの結果を時系列図に示す (Fig. 5(b))。大気から海水へ二酸化炭素が吸収されている吸収帯を青 ( $-300 \sim 0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) 系色と濃い紫 ( $-300 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  以下) で示す。海水から大気へ二酸化炭素が放出されている放出帯を緑 ( $0 \sim +50 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )、黄 ( $+50 \sim +100 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )、オレンジ ( $+100 \sim +200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )、赤 ( $+200 \sim +300 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )、濃い赤 ( $+300 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  以上) で示す。

サンゴ礁で観測された風速は  $4 \text{ ms}^{-1}$  以下であることが多く、この風速以下では、大気-海洋間の CO<sub>2</sub> フラックスは薄い水色と緑色で示される  $-25 \sim +25 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  の範囲にある。通常の穏やかな日の CO<sub>2</sub> フラックスはこの範囲内での変動に対応して日変化を繰り返している。風速が  $5 \text{ ms}^{-1}$  以上になると CO<sub>2</sub> フラックスは急激に大きくなり、濃い紫色と濃い赤色の部分で表される強い吸収と放出の領域が出現する。特に8月上旬と9月中旬の大きなフラックスは台風通過時に相当し、8月5~9日の台風ではフラックスが  $-905 \sim +1370 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  であり、9月9~17日の台風では  $-483 \sim +1040 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  であった。9月17日の台風通過後の穏やかな日 (9/18~10/10まで) のフラックスは  $-16 \sim +39 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  であることから、台風によるフラックスは通常時のおよそ30

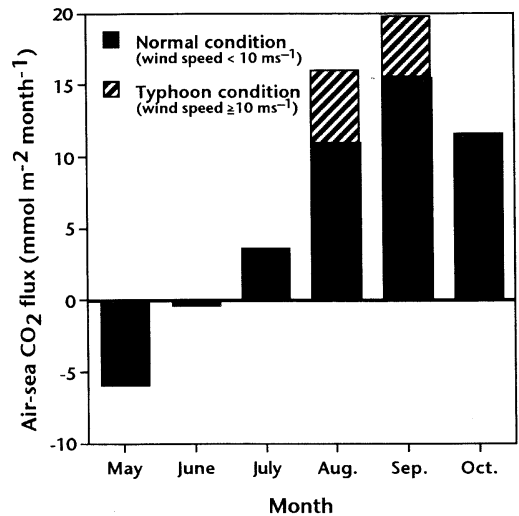


Fig. 7. Monthly budget of air-sea CO<sub>2</sub> flux.

倍である。このような台風による非常に大きな CO<sub>2</sub> フラックスは BATES *et al.* (1998) によっても報告されており、サルガッソ海では夏季の CO<sub>2</sub> の放出量の 55% が台風によるものであるとしている。

5月から10月までの15分ごとの大気-海洋間の CO<sub>2</sub> フラックスを積算して1時間ごとの値とし、約4400個のフラックスの頻度分布をとった (Fig. 6)。通常の瀬底島サンゴ礁における CO<sub>2</sub> フラックスの大部分は  $-100 \sim +100 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  の範囲にあり、特に  $-30 \sim +30 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  の範囲に多い。

季節変動では、大気-海洋間の CO<sub>2</sub> フラックスは海水の二酸化炭素分圧の変動と対応して青色の吸収帯が夏季に向かって狭くなり、放出の時間帯が増加している。そして、9月以降は再び吸収の時間帯が増加している。

大気-海洋間の二酸化炭素フラックスを月ごとに積算し、フラックスの収支を算出した (Fig. 7)。5月から6月の積算の CO<sub>2</sub> フラックスは海水への吸収ないしは、ほぼ釣り合っている。7月~10月までの夏期には海水から大気へ二酸化炭素が放出されていることが分かる。8、9月の放出量が高いのは主に台風時 (風速  $10 \text{ ms}^{-1}$  以上) のフラックスの寄与が大きいことを示している。月毎の CO<sub>2</sub> フラックスのピークは9月であり、10月から減少している。1999年12月~2000年1月の冬の短期 (2週間) の測定では、吸収の結果が得られているので、瀬底島サンゴ礁では二酸化炭素を冬季は吸収し、夏季は放出するという季節変動が予想される。

今後、サンゴ礁における代謝活動と二酸化炭素分圧変動の時系列観測を続けることによって、増加しつつある大気中の二酸化炭素分圧変動や地球温暖化に対するサンゴ礁の応答について詳細な情報を得られるものと思われる。

## 4. おわりに

本研究により、サンゴ礁における二酸化炭素分圧と大気-海洋間の二酸化炭素フラックスに関して以下のことが明らかになった。

- 1) サンゴ礁の生物生産と二酸化炭素分圧を測定できる pH-アルカリ度法は、高精度の標準的な赤外線ガス分析法 (NDIR) の二酸化炭素測定値と比較的よい一致を示した (350ppm付近において $\pm 3$ ppm以内)。
- 2) 大気-海洋間の二酸化炭素フラックスの実測をおこない、サンゴ礁における二酸化炭素の気体交換係数を求めた。今回得られた気体交換係数と風速との関係は、一般的な外洋や湖を基礎にした風速依存式の範囲にあることがわかった。但し、サンゴ礁において潮流の影響を受けやすい上げ潮時にはやや大きめの気体交換係数がえられた。
- 3) pH-アルカリ度法に基づいて、サンゴ礁の二酸化炭素分圧と大気-海洋間の二酸化炭素フラックスを15分ごとに6ヶ月間継続して観測した。その結果、二酸化炭素分圧は、日射量、潮位および水温などの影響を受けて、顕著な日変動、月変動および季節変動を示した。
- 4) 大気-海洋間の二酸化炭素フラックスは、二酸化炭素分圧および風速や水温などの気象・海象の影響を強く反映した。月毎の二酸化炭素フラックス収支は、初夏の5、6月は、大気から海への吸収を示し、反対に、夏-初秋の7、8、9、10月には、大気への放出となった。夏季の大気-海洋間のフラックスは、とくに台風の影響が顕著であった。
- 5) 今後、サンゴ礁における代謝活動と二酸化炭素分圧変動の時系列観測を続けることによって、増加しつつある大気中の二酸化炭素分圧変動や地球温暖化に対するサンゴ礁の応答について詳細な情報を得られるものと思われる。

## 謝辞

瀬底島サンゴ礁における測定では、琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所の中野義勝技官はじめ実験所の方々に大変お世話になりました。ここに感謝の意をこめ、厚くお礼を申し上げます。また、本研究の一部は文部省科学研究費補助金特定領域研究 (課題番号11131213および10144103) によっておこなわれました。

## 文 献

- BATES, N. R., A. H. KNAP and A. F. MICHAELS (1998) : Contribution of hurricanes to local and global estimates of air-sea exchange of CO<sub>2</sub>. *Nature*, **395**, 58-61.
- CROSSLAND, C. J., B. G. HATCHER and S. V. SMITH (1991) : Role of coral reefs in global ocean production. *Coral Reefs*, **10**, 55-64.
- FRANKIGNOULLE, M. (1988) : Field measurements of air-sea CO<sub>2</sub> exchange. *Limnol. Oceanogr.*, **33** (3), 313-322.
- FRANKIGNOULLE, M., C. CANON and J.-P. GATTUSO (1994) : Marine calcification as a source of carbon dioxide: Positive feedback of increasing atmospheric CO<sub>2</sub>. *Limnol. Oceanogr.*, **39** (2), 458-462.
- FRANKIGNOULLE, M., J.-P. GATTUSO, R. BIONDO, I. BOURGE, G. COPIN-MONTÉGUT and M. PICHON (1996) : Carbon fluxes in coral reefs. II. Eulerian study of inorganic carbon dynamics and measurement of air-sea CO<sub>2</sub> exchanges. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **145**, 123-132.
- FUJIMURA, H., T. OOMORI, T. MAEHIRA and K. MIYAHIRA (1999) : Air-sea CO<sub>2</sub> flux and the organic and inorganic carbon production in coral reef. *In Proc. 2nd Inter. Symp. CO<sub>2</sub> in the Oceans*. Y. Nojiri (ed.), CGER/NIES, Tsukuba, Japan, p. 413-419.
- FUJIMURA, H., T. OOMORI, T. MAEHIRA and K. MIYAHIRA (2001) : Change of coral carbon metabolism influenced by coral bleaching. *Galaxea, JCRS*, **3**, 41-50.
- GATTUSO, J.-P., M. PICHON, B. DELESALLE, C. CANON and M. FRANKIGNOULLE (1996) : Carbon fluxes in coral reefs. I. Lagrangian measurement of community metabolism and resulting air-sea CO<sub>2</sub> disequilibrium. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **145**, 109-121.
- GATTUSO, J.-P., M. FRANKIGNOULLE and S. V. SMITH (1999) : Measurement of community metabolism and significance in coral reef CO<sub>2</sub> source-sink debate. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 13017-13022.
- GORDON, L. I. and L. B. JONES (1973) : The effect of temperature on carbon dioxide partial pressures in seawater. *Mar. Chem.*, **1**, 317-322.
- INOUE, H., Y. SUGIMURA and K. FUSHIMI (1987) : *p*CO<sub>2</sub> and <sup>13</sup>C in the air and surface sea water in the western North Pacific. *Tellus*, **39B**, 228-242.
- 加納 裕二 (1990) : サンゴの増殖と大気中の二酸化炭素分圧の関係. *海と空*, **65** 特別号, 259-265.
- KANWISHER, J. (1963) : On the exchange of gases between the atmosphere and the sea. *Deep Sea Res.*, **10**, 195-207.
- KAWAHATA, K., A. SUZUKI and K. GOTO (1997) : Coral reef ecosystems as a source of atmospheric CO<sub>2</sub>: evidence from measurements of surface waters. *Coral Reefs*, **16**, 261-266.
- KAYANNE, H., A. SUZUKI and H. Saito (1995) : Diurnal changes in the partial pressure of carbon dioxide in coral reef water. *Science*, **269**, 214-216.
- KINSEY, D. W. (1985) : Metabolism, calcification and production: I systems level studies. *Proc. Fifth*

- Inter. Coral Reef Congr., Tahiti, **4**, 503-542.
- KOMORI, S. and T. SHIMADA (1995) : Gas transfer across a wind-driven air-water interface and effects of sea water on CO<sub>2</sub> transfer. *In* Air - Water Sea Transfer. JAHNE, B. and E. C. MONAHAN (eds.), Hanau, Germany, p. 553-569
- LISS, P. S. and L. MERLIVAT (1986) : Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis. *In* The role of air-sea exchange in geochemical cycling. BUAT-MENARD, P. (ed.), Dordrecht, Holland, p.113-127
- LYMAN, J. (1957) : Buffer mechanism of sea water. Ph. D. Thesis, University of California, Los Angeles, 196 pp.
- MILLERO, F. J. (1979) : The thermodynamics of the carbonate system in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1651-1661.
- MILLERO, F. J., R. H. BYRNE, R. WANNINKHOF, R. FEELY, T. CLAYTON, P. MURPHY and M. F. LAMB (1993) : The internal consistency of CO<sub>2</sub> measurements in the equatorial Pacific. *Marine Chemistry*, **44**, 269-280.
- MEHRBACH, C., C. H. CULBERSON, J. E. HAWLEY and R. M. PYTKOWICZ (1973) : Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.*, **18**, 897-907.
- OHDE, S. (1995) : Calcium carbonate production and carbon dioxide flux on coral reef, Okinawa. *In* Biochemical Processes and Ocean Flux in Western Pacific. SAKAI, H., NOZAKI, Y. (eds.), TERAPUB, Tokyo, p. 93-98
- OHDE, S. and R. van WOESIK (1999) : Carbon dioxide flux and metabolic processes of a coral reef, OKINAWA. *Bull. Mar. Sci.*, **65**, 559-576.
- 大森 保 (1993) : サンゴによる石灰化と二酸化炭素の固定 -サンゴ飼育水槽実験-. *地質ニュース*, **465**, 26-31.
- PLUMMER, L. M. and E. BUSENBERG (1982) : The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1011-1040.
- SMITH, S. V. (1973) : Carbon dioxide dynamics: a record of organic carbon production, respiration, and calcification in the Eniwetok reef flat community. *Limnol. Oceanogr.*, **18** (1), 106-120.
- SMITH, S. V. and G. S. KEY (1975) : Carbon dioxide and metabolism in marine environments. *Limnol. Oceanogr.*, **20**, 493-495.
- STUMM, W. and J. J. MORGAN (1981) : *Aquatic Chemistry* 2nd Ed. Wiley-Interscience, New York, 226-229 pp.
- SUGIURA, Y., E. R. IBERT and D. W. HOOD (1963) : Mass transfer of carbon dioxide across sea surfaces. *J. Mar. Res.*, **21**, 11-24.
- SUZUKI, A., T. NAKAMORI and H. KAYANNE (1995) : The mechanism of production enhancement in coral reef carbonate system: model and empirical results. *Sed. Geol.*, **99**, 259-280.
- UPSTILL-GODDARD, R. C., A. J. WATSON, P. S. LISS and M. I. LIDDICOAT (1990) : Gas transfer velocities in lakes measured with SF<sub>6</sub>. *Tellus*, **42B**, 364-377.
- WANNINKHOF, R. (1992) : Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.*, **97**, 7373-7382.
- WARE, J. R., S. V. SMITH and M. L. REAKA-KUDLA (1992) : Coral Reefs: Sources or sinks of atmospheric CO<sub>2</sub>? *Coral Reefs*, **11** (3), 127-130.
- WEISS, R. (1974) : Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.*, **2**, 203-215.

Received June 22, 2001

Accepted August 29, 2002