國立中山大學海洋地質及化學研究所

碩士論文

Institute of Marine Geology and Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

南海時間序列測站 1999~2012 年間表水酸化之探討

Seawater Acidification over the Past Decade (1999~2012) at the SEATS Site

研究生：張馨文

Shin-Wen Chang

指導教授：許德惇 博士

Dr. David D. Sheu

中華民國 102 年 5 月

May 2013

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校海洋地質及化學研究所碩士班

研究生張馨文（學號：M995030012）所提論文

南海時間序列測站1999~2012年間表水酸化之探討

Seawater Acidification over the Past Decade (1999~2012) at the SEATS Site

於中華民國 102 年 5 月 2 日經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 魏慶琳 _____ 委　員 許德惇 _____

委　員 林慧玲 _____ 委　員 周文臣 _____

委　員 _____ 委　員 _____

指導教授(許德惇) _____(簽名)

誌謝

時光飛逝，轉眼間我就要從海地化所畢業。承蒙恩師許德惇老師這三年的諄諄教誨，不論是在學業上或是人生的學習態度上都不吝嗇的開導學生。在老師開明的教誨下，讓我能夠有信心展翅放眼未來。老師的用心良苦，千言萬語道不盡，在此獻上最誠摯的敬意與感激。

感謝口試委員魏慶琳老師、林慧玲老師及周文臣老師，對學生的論文給予寶貴的意見，讓論文更添完整且學生獲益良多。謝謝所上陳鎮東老師、洪佳章老師在課程中讓學生的專業知識提升，以及劉祖乾老師、簡國童老師、洪慶章老師在 seminar 報告時給學生的建議。所辦陳兄、秀梅姐在行政方面上給的幫助及所上圖書室瓊雯姊，在文獻查詢上的協助，以及提供工讀的機會，在此表達十分的感謝。

非常謝謝許老師實驗室的秀苓學姊、偉萍學姊及家維學長，不論在實驗或是論文寫作上都不厭其煩地教導，若沒有他們的輔助，論文也不會這麼順利的完成。還要感謝與我一同打拼的同學們–祥晟、婷婷、秀貞、映學、華升、妍君、榮泰、威翰、盟順、熙日及峻誌，謝謝你們一路共同的扶持與努力，以及漢杰學長、婷萱學姐和昱涵學姊在專業上給我的指導，感激不盡。

最後要感謝我的家人，有了你們的支持和鼓勵，是支持我念碩士班的最大原動力，有你們在，讓我能勇敢的向前走，完成碩士學位。

摘要

「海洋酸化」是近年來相當受重視的議題之一，目前為止，以時間序列測站觀測海水酸化的區域大都位於開放性大洋，而在邊緣海地區尚未有深入的研究。因此本研究利用位於南海(邊緣海)的東南亞時間序列測站(SouthEast Asian Time-series Study, SEATS)，於 1999 年 9 月至 2012 年 9 月間共 43 個航次所測得之水文及碳化學參數等時間序列變化趨勢，探討南海海水酸化之情況，並與 HOT 和 BATS 兩個時間序列測站之觀測結果進行比較。

結果顯示，SEATS 測站與其他大洋之時間序列測站(如 HOT、BATS 測站)同樣有 pH 逐年下降(-0.0018 yr^{-1})、nDIC 逐年升高(1.3~1.4 μmol kg^{-1} yr^{-1})的現象，顯示 SEATS 測站海水與其他大洋相仿，亦同樣在逐漸酸化中。

將 SEATS 測站與 HOT 和 BATS 兩測站相比較，其酸化的速率為：BATS (-0.0036yr^{-1})、HOT (-0.0007 yr^{-1})、SEATS (-0.0018 yr^{-1})。筆者認為各測站酸化速率的不同應與緯度有關，高緯度地區由於受到較多人為二氧化碳影響，其酸化速率最快(BATS)，而位於最低緯度的 SEATS 測站的酸化速率卻比 HOT 測站快，推測應為 SEATS 測站混合層深度逐年加深(約 1.6m yr^{-1})所致。由於 SEATS 位於近熱帶地區，混合層都相當淺，因此混合層一旦加深，便帶更多下方較高 DIC、TA 及低 pH

的次表水至表層，造成觀測到的酸化速率加快。在 2004~2008 年間，其冬季混合層的深度，確實顯示較其他年份的混和層深度為深。在鹽度時間序列上也可觀測到類似的現象。因此造成 SEATS 測站的酸化速率較 HOT 為高，推測應是由於 SEATS 測站混合層深化的結果。

關鍵字：海洋酸化、pH 值、東南亞時間序列測站、二氧化碳、南海

eThesys

Abstract

"Ocean acidification" is one of the most important and popular topics today. Our present knowledge from time-series studies has largely focused in the open ocean rather than in the marginal seas. In this study, a total of 43 cruises from September 1999 to September 2012 with measurements of the hydrological and carbon chemical parameters in surface seawater have been conducted to better understand the ocean acidification at SEATS (SouthEast Asian Time-series Study, SEATS) site in the northern South China Sea (SCS). A comparison of results from this station with those from the HOT (Hawaii Ocean Time-series) and BATS (Bermuda Atlantic Time-series Study) time series stations was thoroughly delineated.

Results shows that rate of the pH decrease between September 1999 to September 2012 was 0.0018 yr^{-1} at the SEATS site, and the normalized dissolved inorganic carbon concentration (nDIC) has increased at a rate of 1.3 ~ 1.4 μmol kg^{-1} yr^{-1}. Such results show that surface seawater at the SEATS station is acidifying in line with other oceanic region.

As compared to HOT (-0.0007 yr^{-1}) and BATS (-0.0036 yr^{-1}), surface seawater pH at SEATS station declines at a rate of -0.0018 yr^{-1}. It has been suggested that the acidification rate of the surface seawater is latitudinally related, as seawater at the high latitude regions absorb more carbon dioxide than those of the lower latitudes. However, our observed results show that the acidification rate at the SEATS station is faster than the HOT station, presumably due to the increasing mixed layer depth at the SEATS became deeper (approximately 1.6m yr^{-1}) during the study period. Comparing our results with those from the HOT and BATS stations, it appears that the

SEATS station locates in a subtropical region where the mixed layer is relatively shallow. When the mixed layer becomes deeper, more higher DIC, TA but low pH sub-surface water reaches to the surface, causing surface seawater to be more acidic. From 2004 to 2008, the mixed layer depth was deeper than those of the other years and so is salinity. However, these were not observed at the other two stations. In other words, the deeper the mixed layer at the SEATS site, more acidic of seawater at the SEATS is.

Key words: ocean acidification, pH, SEATS station, carbon dioxide, south china sea

目錄

誌謝.....i

摘要.....ii

Abstract.....iv

目錄.....vi

圖目錄.....viii

表目錄.....xi

壹、緒論.....1

1.1 前言.....1

1.2 東南亞時間序列測站緣起及文獻回顧.....9

1.3 研究區域之背景介紹.....11

1.3.1 南海簡介.....11

1.3.2 南海水文特性.....14

1.3.3 南海的氣候型態……..…16

1.4 研究目的.....19

貳、研究材料與方法.....20

2.1 採樣方法……..…….……..20

2.2 研究方法……..…….……..23

2.2.1 酸鹼值(pH)之測定……..……..23

2.2.2 溶解態無機碳(DIC)之測定……...23

2.2.3 海水滴定總鹼度(TA)之測定……...25

2.2.4 海水中二氧化碳分壓(fCO_2)之計算……26

2.2.5 海氣交換通量(CO_2 flux)之計算……..27

2.2.6 海水總溶解態無機碳碳同位素組成($\delta^{13}C_{DIC}$)之測定…….28

參、結果與討論.....32

3.1 SEATS 測站各化學水文參數之時間序列分布.....32

3.1.1 溫鹽資料…….....32

3.1.2 5m TA、DIC及$\delta^{13}C_{DIC}$之時間序列變化.....34

3.1.3 5m $pH_{meas.}$及 $pH_{cal.}$之時間序列變化….....39

3.1.4 Ωa和Ωc之時間序列變化.....42

3.1.5 二氧化碳海氣交換(CO_2 flux)通量之時間序列變化….....43

3.2 SEATS 測站與 HOT 及 BATS 測站之比較.....48

3.2.1 溫鹽時間序列變化比較.....49

3.2.2 碳化學參數時間序列變化比較.....52

肆、結論.....61

伍、參考文獻.....63

圖目錄

圖 1.1 1850~2005 年全球地表平均溫度異常之時間變化圖.....1

圖 1.2 海水之 Bjerrum 圖.....3

圖 1.3 (a) 、(b) Mauna Loa 大氣二氧化碳和 ALOHA 測站之 pCO_2、pH、Ωc 和Ωa 時間序列圖.....5

圖 1.4 模擬 1750~3000 年不同海水深度 pH 值的改變量.....6

圖 1.5 由過去 250 萬年至 2100 年海水 pH 值之變化.....7

圖 1.6 CCSM3 系統模式模擬在 1875、1995、2050 和 2095 年海洋表面的(a)pH、(b)Ωa、(c)Ωa 值.....8

圖 1.7 各時間序列測站之分布圖.....10

圖 1.8 南海地形圖及 SEATS 測站之站位圖.....13

圖 1.9 南海海水與外界海水交換示意圖.....13

圖 1.10 南海表層海水水溫月平均變化圖.....15

圖 1.11 南海與西菲律賓海之溫鹽圖.....16

圖 1.12 南海季風風速及風向平均變化圖.....17

圖 1.13 南海冬季及夏季表面環流圖.....18

圖 2.1 Gran titration 滴定終點判定示意圖.....26

圖 2.2 氣相同位素比值質譜儀構造圖.....29

圖 2.3 真空製備系統全圖.....30

圖 3.1 SEATS 測站 1999 年至 2012 年表水之溫鹽圖(T-S diagram).....33

圖 3.2 SEATS 測站 1999 年至 2012 年表水之(a)Potential temperature (b)Salinity 時間序列圖.....34

圖 3.3 SEATS 測站 1999 年至 2012 年表水之(a)TA 與 nTA (b)DIC 與 nDIC (c)$^{13}C_{DIC}$ 時間序列圖.....38

圖 3.4 SEATS 測站 TA 和 Salinity 的相關性圖.....38

圖 3.5 模擬大氣二氧化碳於不同濃度下海水$\delta^{13}C$ 的變化.....39

圖 3.6 SEATS 測站 1999 年至 2012 年表水之(a)$pH_{meas.}$ 和(b)$pH_{cal.}$時間序列圖.....41

圖 3.7 $pH_{cal.}$ 和 $pH_{meas.}$之相關性圖.....41

圖 3.8 SEATS 測站 1999 年至 2012 年表水之Ωa 和Ωc 時間序列圖.....43

圖 3.9 SEATS 測站 1999 年至 2012 年表水之(a) $fCO_{2(sea)}$及大氣 fCO_2 (b)ΔfCO_2 (c) CO_2 flux (d) Revelle Factor 時間序列圖……..……47

圖 3.10 Revelle Factor 水平分布圖…….....48

圖 3.11 SEATS 、HOT 及 BATS 測站表水之(a) Potential temperature、(b) Salinity 時間序列圖……..50

圖 3.12 世界各海域的鹽度水平分布圖.....51

圖 3.13 南海海域月平均之蒸發量(E)及降雨量(P).....51

圖 3.14 SEATS、HOT 及 BATS 測站表水之(a)TA、 (b)nTA (c)DIC、

(d)nDIC 時間序列圖…….…….…….54

圖 3.15 SEATS、HOT 及 BATS 測站表水之 fCO_2 時間序列圖.....55

圖 3.16 SEATS、HOT 及 BATS 測站表水之 pH 時間序列圖.....60

圖 3.17 SEATS 測站 1999 年至 2012 年之混合層時間序列圖.....60

表目錄

表 2.1 SEATS 測站歷年航次.....20

表 3.1 模擬在不同緯度的海域在不同濃度 fCO_2 情況下 pH、Carbonate、Ωc、Ωa 的變化情況.....56

表 3.2 各測站之酸化速率.....58

壹、 緒論

1.1 前言

大氣中主要的溫室氣體有二氧化碳(CO_2)、甲烷(CH_4)、氫氟碳化物(HFCs)、氧化亞氮(N_2O)、全氟化碳(PFCs)及六氟化碳(SF6)等，其中又以 CO_2 對全球溫度升高的影響最大(約占 60%),是造成溫室效應加劇的主要氣體(IPCC, 2001)。工業革命前，大氣中二氧化碳濃度約為 280 ppmv；工業革命後，因人類使用化石燃料、大量砍伐森林及水泥工業興起，使得大量的二氧化碳釋放到大氣中(稱為人為二氧化碳或過量二氧化碳)，到目前為止(2013 年 4 月)，大氣中二氧化碳濃度已達 397.3 ppmv (NOAA)。根據 IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)估計，二氧化碳濃度自 1750 年後約增加 31%，其增加的速率可能是過去兩百萬年以來最快的。此外，根據 IPCC (2007)研究報告指出，這些因人為活動所造成過多的二氧化碳已引發了一連串的相關議題，如全球暖化、海洋酸化、南北極冰原及冰川融化、海平面上升等，這些現象不僅對生態環境造成衝擊，亦使得人文、社會與經濟產生改變。由於二氧化碳對全球溫度升高的貢獻百分比最高，因此一旦大氣中二氧化碳持續增加，將加速地表溫度的升高，導致全球暖化。根據 IPCC 的估算，自 1850~2005 這短短不到兩百年間，全球溫度已經上升 0.76℃(圖 1.1)。

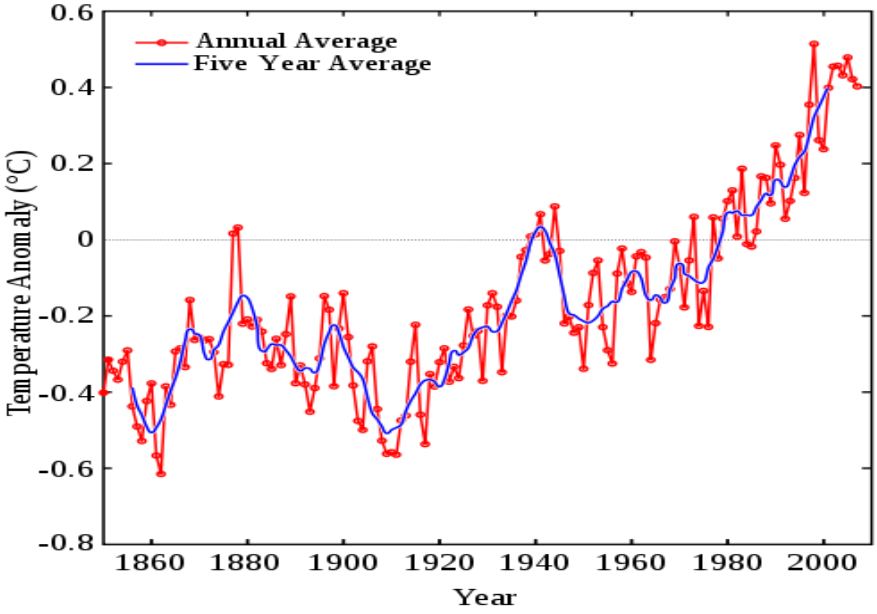

圖 1.1 1850~2005 年全球地表平均溫度異常之時間變化圖(NASA)

海洋為大氣中二氧化碳最大的儲存庫(海洋 39800 Gt、大氣 600 Gt、陸地 550 Gt，Siegenthaler and Sarmiento, 1993)。當海洋吸收過多的人為二氧化碳後，將造成海水 pH 值下降、碳酸根(CO_3^{2-})濃度下降(公式 1、2)，進而使霰石的飽和程度(Ωa)和方解石的飽和程度(Ωc)下降，由於霰石及方解石成分皆為碳酸鈣，綜合上述所述之現象稱為「海洋酸化- Ocean Acidification」 (Caldeira and Wickett, 2003； Feely et al., 2009)。海洋酸化的形成主要是由於大氣中二氧化碳進入海水後，會與水分子反應形成碳酸(H_2CO_3)，接著解離為碳酸氫根(HCO_3^-)和碳酸根(CO_3^{2-})，反應過程中釋放的氫離子(H^+)使海水 pH 值下降，因此可以知道二氧化碳進入致海水中主要以 H_2CO_3、 HCO_3^- 及 CO_3^{2-}的形式存在。目前海水的 pH 值介於 8~8.1 之間，大都以 HCO_3^-的形式存在(圖 1.2)，當二氧化碳持續的進入海水中，將造成 H^+增加，pH 下降，迫使公式(1)中的反應向左進行，同時也可從圖 1.2 中見到水體中的 CO_3^{2-}濃

度降低。一旦 CO_3^{2-}的濃度越來越低，將使得 $CaCO_3$ 不易形成，更進一步可能會導致以碳酸鈣為殼體之生物其新生殼體不易形成，或是死亡殼體不易保存。

$$CO_{2(aq)} + H_2O \overset{k_1}{\rightleftarrows} H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \overset{k_2}{\rightleftarrows} 2H^+ + CO_3^{2-} \ldots(1)$$

$$k_1 = \frac{[HCO_3^-]\,[H^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$k_2 = \frac{[CO_3^{2-}]\,[H^+]}{[HCO_3^-]}$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_{3(s)} \ldots(2)$$

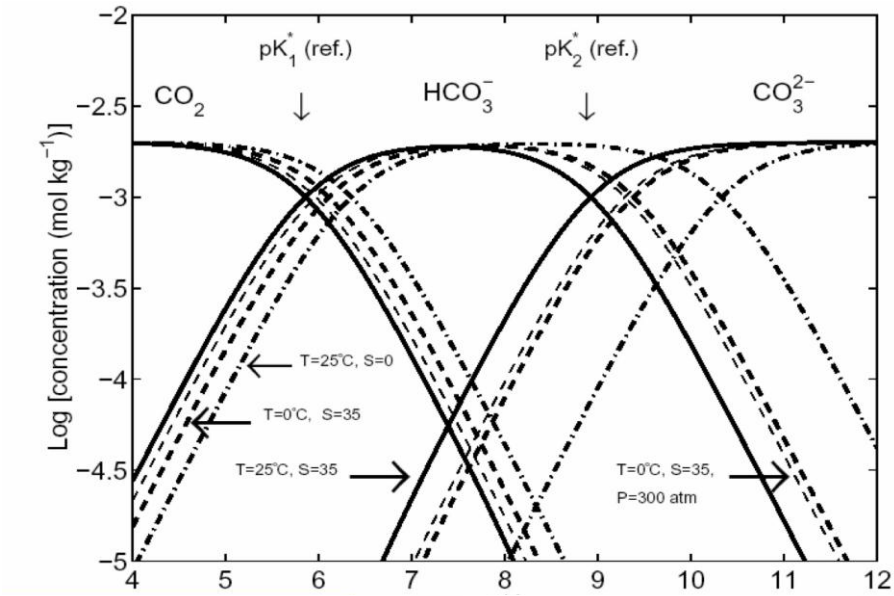

圖1.2 海水之Bjerrum圖(Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001)

我們可藉由Keeling 於1958年在Mauna Loa 所設置的大氣二氧化碳偵測站得知大氣二氧化碳濃度的變化，圖1.3(a)中紅色線代表1958~2009年間，所觀測之大氣二氧化碳數據。深藍、綠線及圖1.3(b)中紫線及淺藍色線分別為ALOHA (A Long-term Oligotrophic Habitat Assessment)測站(同Hawaii Ocean Time-series, HOT)於1990年至2007年pCO_2、pH值、Ωc和Ωa和觀測之結果。由圖可見，隨著大氣中二氧化碳的濃度逐年增加(約1.9μatm yr^{-1})，海水中pCO_2 也同步在上升(約1.8μatm yr^{-1})，造成海水pH值逐年降低(約-0.0018 yr^{-1})，而Ωa和Ωc也分別以-0.00758 yr^{-1}及-0.012 yr^{-1}的速率逐年降低。

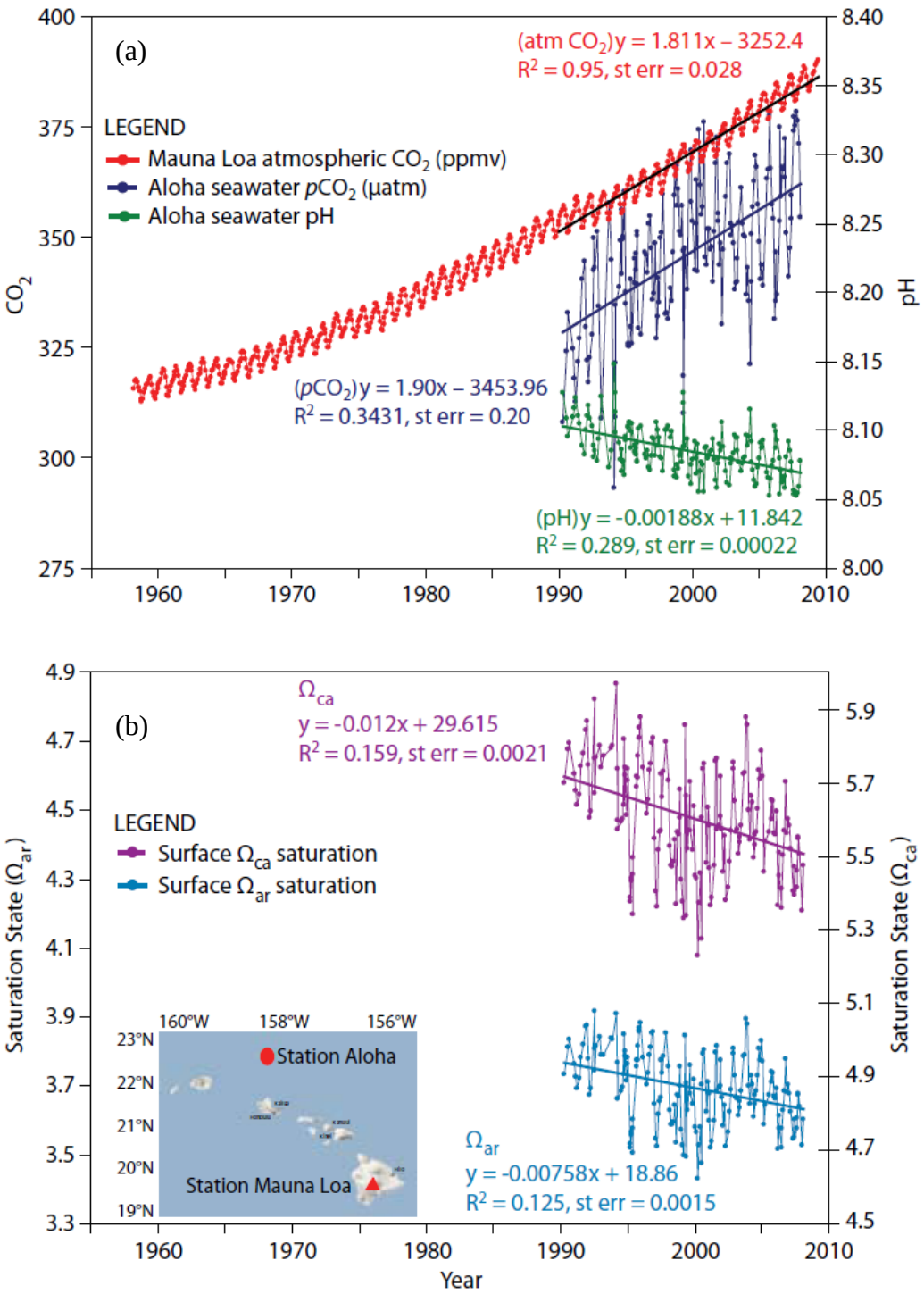

圖 1.3 (a) 、(b) Mauna Loa 大氣二氧化碳和 ALOHA 測站之 pCO_2、pH、Ωc 和Ωa 時間序列圖(Feely et al., 2009)

Sabine (2004)指出，自 1800~1994 年間，海洋約吸收了~48% (約 118 ±19 PgC)的人為二氧化碳。而工業革命至今海水中的氫離子濃度已增加 30%，pH 值則是下降了 0.1 個單位(Feely et al., 2009)。

由上述可知，大氣中二氧化碳增加，確實會對海洋造成碳化學上的變化。因此，眾多科學家便模擬及估算大氣中二氧化碳持續增加，將會對海洋所造成什麼樣的影響。Caldeira and Wickett (2003)為了解人為二氧化碳的增加對海水 pH 值造成的改變，利用模式估算 1750~3000 年，海水 pH 值的變化量。結果顯示，1750~2000 年，海洋 pH 值下降約 0.1 個單位，至2100年時，海水降下降0.4個單位，預估未來到 2300 年時，海洋 pH 值將下降 0.7 個單位(圖 1.4)。全球表水的 pH 值於過去 2500 萬年迄今，其 pH 值波動範圍在 0.3 個單位以內(圖 1.5)，但是從工業革命後，因人類大量燃燒化石燃料釋放出大量二氧化碳，使得海水酸化的速率在短短 250 年內就已降低了 0.1 個單位。

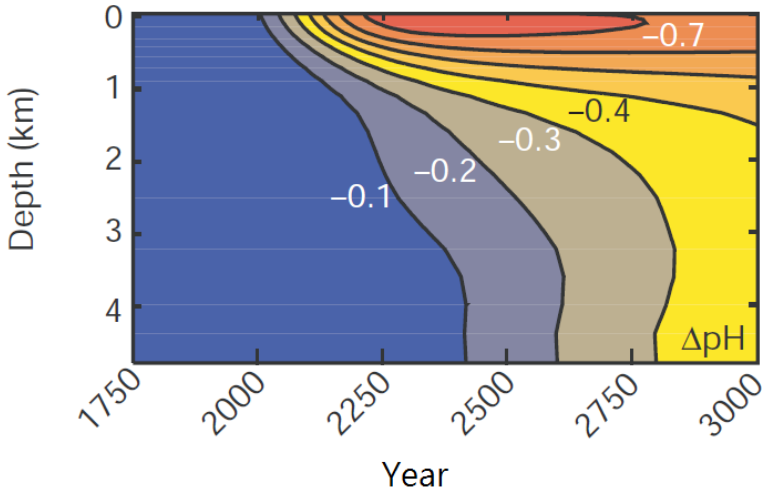

圖 1.4 模擬 1750~3000 年不同海水深度 pH 值的改變量(Caldeira and Wickett, 2003)

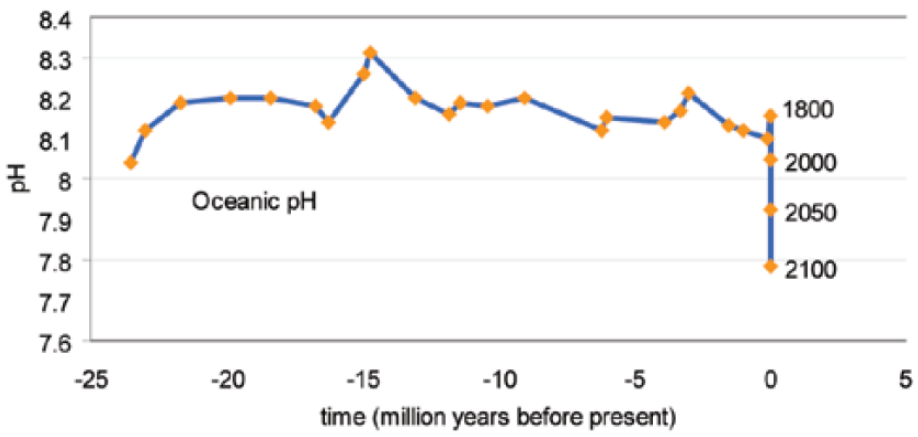

圖 1.5 模擬由過去 2500 萬年至未來 2100 年海水 pH 值之變化(Turley et al., 2006)

Feely et al. (2009)利用CCSM3 (Community Climate System Model 3.1)系統模式模擬海洋若持續的酸化，海水中之pH、Ωa和Ωc將會如何改變(圖1.6 a、b、c)。由模式結果可得，在1875年時，表水pH值大約介於8.2~8.3之間，Ωa約於2~5之間，Ωc為2~6之間。隨著時間的增加，明顯可見pH、Ωa和Ωc皆有逐漸下降的趨勢，預估到2095年時，全球表水pH值已低於8，而霰石和方解石也呈現不飽和的狀態。一旦兩者呈現不飽和的狀態時，會使得生物形成碳酸鈣殼質的能力減弱(如：牡蠣、珊瑚等)，或是已死亡的生物殼體不易保存。由上述模擬的結果，顯示了人類活動對海洋已產生了巨大的改變，且對海洋生態影響更劇烈。

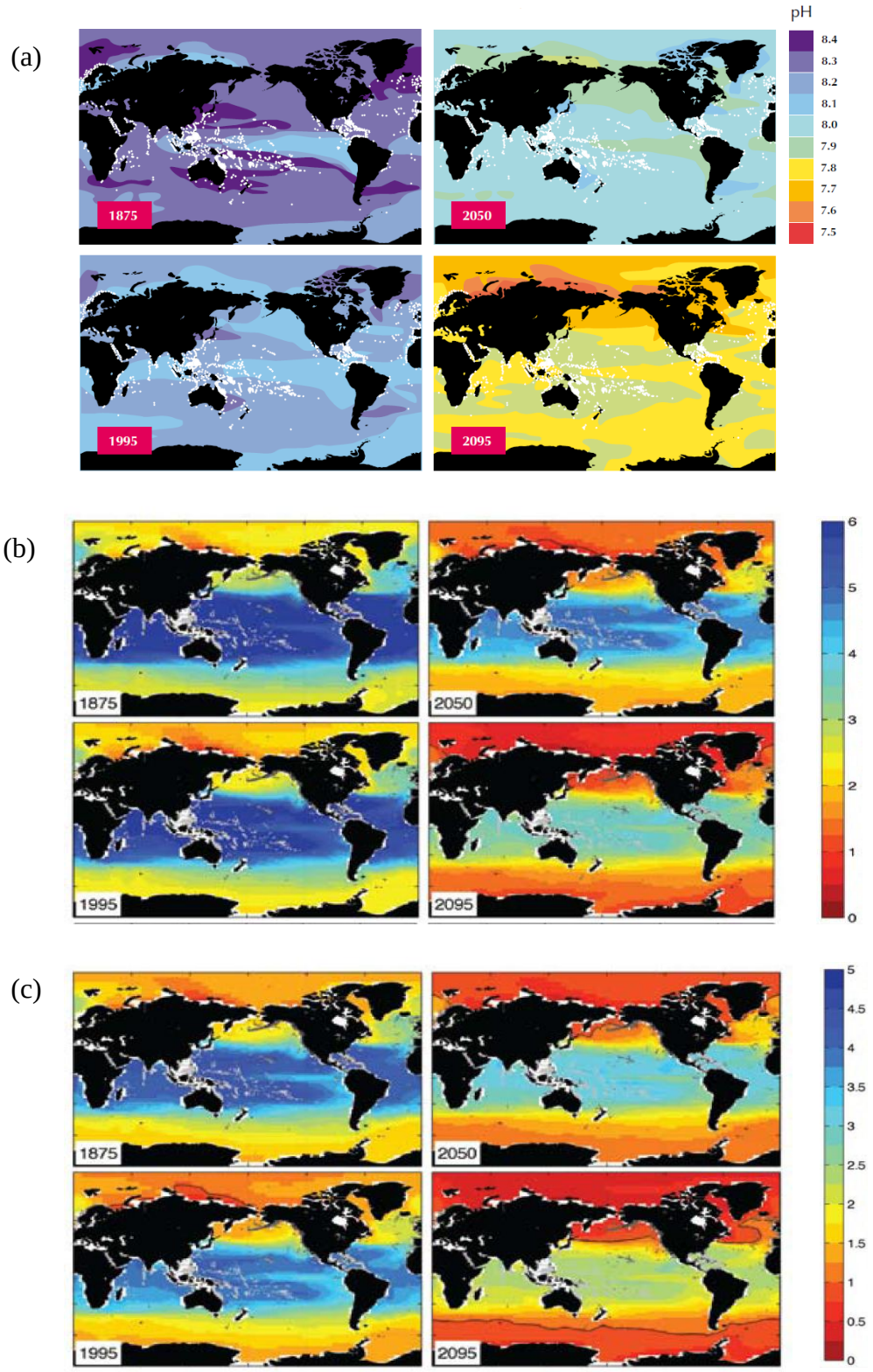

圖 1.6 CCSM3 系統模式模擬在 1875、1995、2050 和 2095 年海洋表面的(a)pH、 (b)Ωc、 (c)Ωa 值(Feely et al., 2009)

1.2 東南亞時間序列測站緣起及文獻回顧

為回應全球暖化、海洋酸化等議題，JGOFS (Joint Global Ocean Flux Study)建構了由分布於各海域的時間序列測站所組成的全球海洋時間序列觀測網。藉由長時間觀測亦可得知這些海域生地化作用之控制機制，進而估算海洋對人為二氧化碳的吸收能力，及了解海洋吸收二氧化碳的能力在人為活動持續影響下，所可能發生的改變。

目前世界上主要有 7 個時間序列測站(圖 1.7)，其中位於太平洋的有 HOT (Hawaii Ocean Time-series)、 SEATS (SouthEast Asian Time -series Study)、 KNOT (Kyodo North Pacific Ocean Time-series)測站及 137˚E 測線；大西洋則有 BATS (Bermuda Atlantic Time-series Study)和 ESTOC (European Station for Time-series in the Ocean at the Canary Islands)測站；北大洋有 Is-ts (Iceland Sea Time-series)測站。其中東南亞時間序列測站(亦同南海時間序列測站，SEATS)，是唯一一個位於邊緣海的時間序列測站，不僅可以提供邊緣海地區二氧化碳的變化及其機制，還可補足全球海洋時間序列觀測網中，缺乏近熱帶貧營養海域觀測資料的缺憾。

SEATS 探測計畫始於 1998 年，至今其累積的數據及成果相當豐碩。根據 Wong et al. (2007)研究指出，南海所處區域季風變化明顯、內部湧升強烈、有較淺的混合層以及在夏秋時颱風經過頻率高等，使得此地水文環境相當複雜，因此南海環境的獨特性使 SEATS 測站明顯有別於其他時間序列測站。

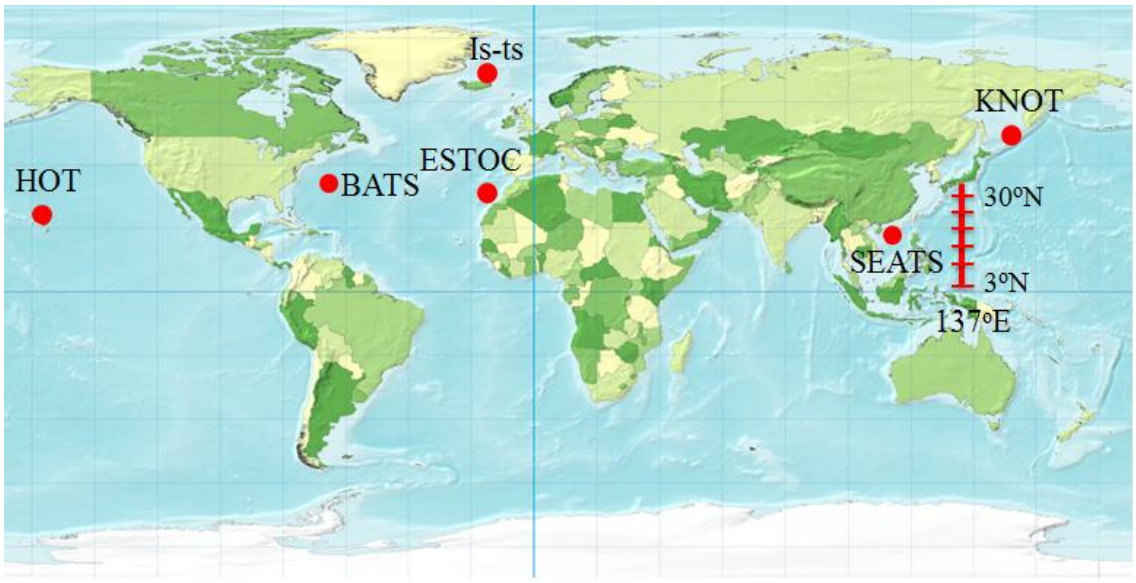

圖 1.7 各時間序列測站之分布圖

Chou et al. (2005)利用 1999~2003 年共 8 個航次之溶解態無機碳(Disolved Inorganic Carbon, DIC)、總鹼度(Total Alkinity, TA)及海水二氧化碳分壓(fugacity pressure, fCO_2)之觀測數據，探討造成其季節變化之控制因子。結果顯示，DIC 最高值出現在冬季，而進入春夏之際時，DIC 則隨之降低，造成 DIC 季節變化的原因主要是受到混合層深度的改變及生物作用兩個因素所致。TA 變化起伏幾乎與鹽度同步，表示鹽度亦是控制 TA 變化的主要因子。fCO_2 在春夏之際逐漸上升，但進入秋冬之際，則逐漸下降，與溫度呈現同步變化，表示溫度亦是控制 fCO_2 季節變化之重要因素。二氧化碳海氣交換通量經由計算結果得知，淨通量為-0.11±0.08～-0.23±0.18 gC m^{2-} yr^{-1}，所以是大氣二氧化碳的“匯”。Tseng et al. (2007) 估算 SEATS 測站四個季節的二氧化碳海氣交換通量(Air-Sea CO_2 Flux)，及 SEATS 測站為大氣二氧化碳的“源”或“匯”。結果顯示，在春、夏及秋三季其淨通量為正值，也就是大

氣二氧化碳的“源”，而在冬季時為大氣二氧化碳的“匯”。但整年的淨通量為-0.02 gC m^2 yr^1，為大氣二氧化碳的“匯”。Sheu et al. (2010)利用碳化學參數之時間序列探討聖嬰與反聖嬰年對南海碳通量之影響。文中指出，在聖嬰年的二氧化碳海氣交換淨通量為 1.57±0.13～1.61±0.28 gC m^{2-} yr^{-1}，而在反聖嬰年的二氧化碳海氣交換淨通量為 10.35±0.66～10.67±0.93 gC m^{2-} yr^{-1}。根據 Feely et al. (2006)指出，在東赤道太平洋地區會釋放二氧化碳至空氣中，為大氣二氧化碳的“源”。但 Sheu et al. (2010)研究指出，在聖嬰年間，由於東北季風減弱，使得海水垂直混合能力下降，因此富含較高濃度之二氧化碳之次表水不易被帶至表水，因此在這段期間內海洋至大氣的碳通量減少約 85%，所以海洋釋放二氧化碳至大氣中的能力會減弱。

1.3 研究區域之背景介紹

1.3.1 南海簡介

本研究測站(SEATS)位於南海(South China Sea)北部，南海為全世界最大的邊緣海(marginal sea，圖 1.8)，且與加勒比海和地中海並稱世界三大內海(陳，2001)。一般而言，邊緣海是指位於大陸邊緣與開放性大洋間的海域，包含了河口、海岸區及陸棚區。雖然邊緣海面積僅佔全世界海洋表面積約 7％，但是邊緣海介於陸地及開闊海域的交接地區，陸緣物質經由此向大海傳輸，此外沿岸海流循環及湧升作用所帶入豐沛的高營養鹽的影響下，生產力卻佔全世界海域的 20％(Walsh, 1989)，因此邊緣海的重要性可見一斑。

南海的地理位置介於南緯 3°至北緯 22°間，東經 105°~120°之間，為一東北西南走向的半封閉海盆。其面積為 3.5×10^6 km^2，平均深度 1350 m，水深最深位於呂宋島西側，達 5567 m(陳，2001)。由於四周島陸為鄰，因此使南海成為一半封閉性的海域，僅藉由各海峽與鄰近海域相通。東邊可經明多羅海峽 (Mindoro Strait)與蘇祿海 (Sulu Sea)相連，並以呂宋島、菲律賓群島及婆羅洲西北部為界；南部則藉由麻六甲海峽(Malacca Strait)及巽他海峽(Sunda Strait)作為與印度洋交換海水的通道；西臨歐亞大陸的中南半島、暹羅灣及馬來西亞，此處分別有珠江、紅河、湄公河及湄南河等主要河川注入；北邊則可接台灣南端的鵝鑾鼻，經由台灣海峽與東海相連接。但這些海峽多半很淺，唯有東北部的呂宋海峽，海檻深度可達 2200m (圖 1.9)，寬度 380km，其餘海檻深度均小於 500m，因此呂宋海峽是南海和西北太平洋海水進行交換的主要通道(陳，2001)。

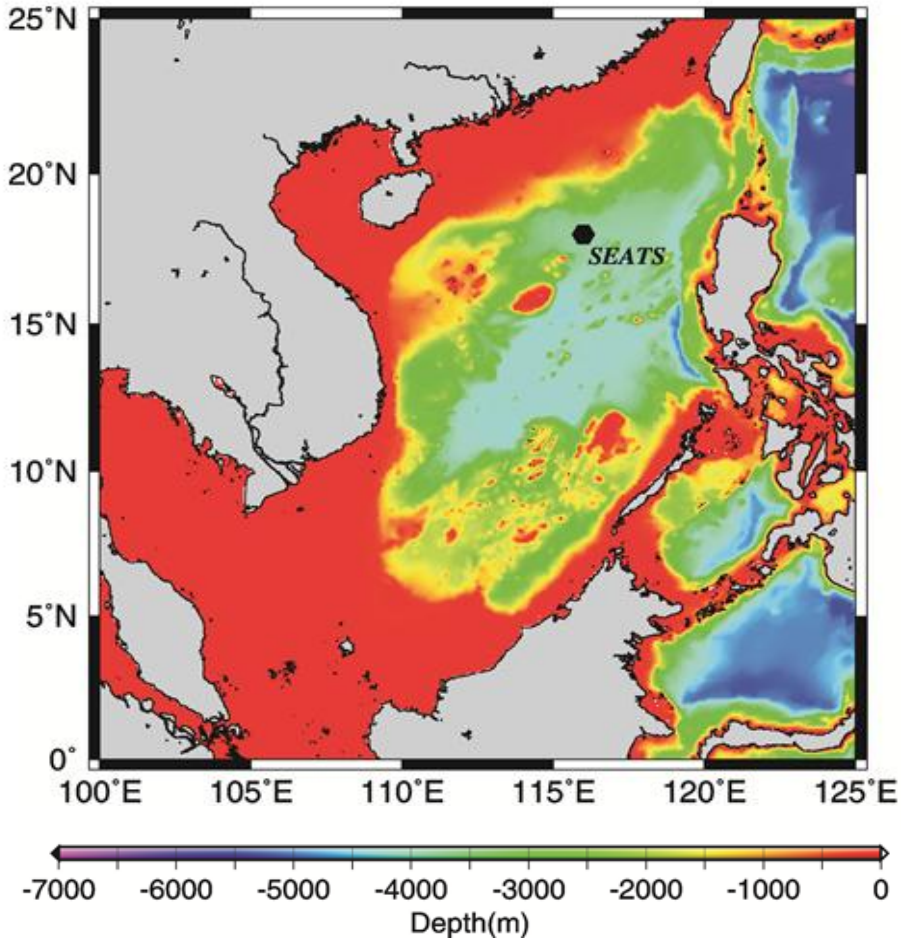

圖 1.8 南海地形圖及 SEATS 測站之站位圖

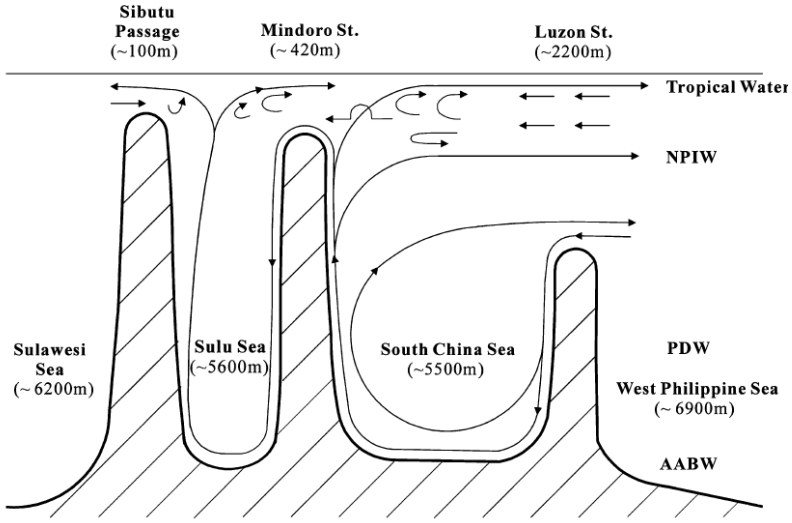

圖 1.9 南海海水與外界海水交換示意圖(Chen and Huang, 2006)

1.3.2 南海水文特性

南海表水溫度分布特徵，呈現明顯之季節性變化。於冬季時，表水溫度梯度最大，其等溫線並非與緯度平行，而是呈東北—西南走向。以一月為例，表水溫度可由海盆南方的 27℃向北遞減至 21℃，南北的溫差可達 6℃(圖 1.0)。而夏季時(以七月為例)，整個南海海域表水溫度的分布是非常均勻，由北到南大致均為 28、29℃左右(陳，2001)。造成南海表水年際之變動，可能與聖嬰事件有關。聖嬰年時，由於東北季風減弱，海水垂直混和及湧升能力減弱，故表水溫度較高(Chao et al., 1996)。

南海海水鹽度由於所處蒸發、降水、環流等自然地理條件各不相同，因此，鹽度的地理分布和年際變化也十分複雜。在上層海水由於會受到陸源淡水注入及每年近 2000mm 降雨的影響，因此南海表水的鹽度明顯較相鄰之西菲律賓海水為低(陳，2001)。

南海水團分布具有太平洋水團分布的一般特徵，2200m 以下的海盆水是由菲律賓海深層水，通過呂宋海峽 2200m 深的海檻，進入南海後沉降而成，幾乎沒有季節性的變化。因此，南海表層以下海水之水文特性，深受到西菲律賓海水之影響。例如，西菲律賓海的鹽度極大值和極小值的訊號，在南海可觀察到，不過由於南海內部垂直混和及湧升作用強烈，使得鹽度極值的訊號變得較弱(極大值變小而極小值變大)，且極大、極小值出現的深度，皆有抬升的現象(Chen and Huang, 1996；見圖 1.11)。除此之外，由於海水的垂直混合及湧升作用，造成了南海次表層水(約 100~600m)較西菲律賓海同層的海水水溫為冷。而

南海的深層及底層水，因受呂宋海峽海檻 2200m 的限制，故其水文性質相當均勻。

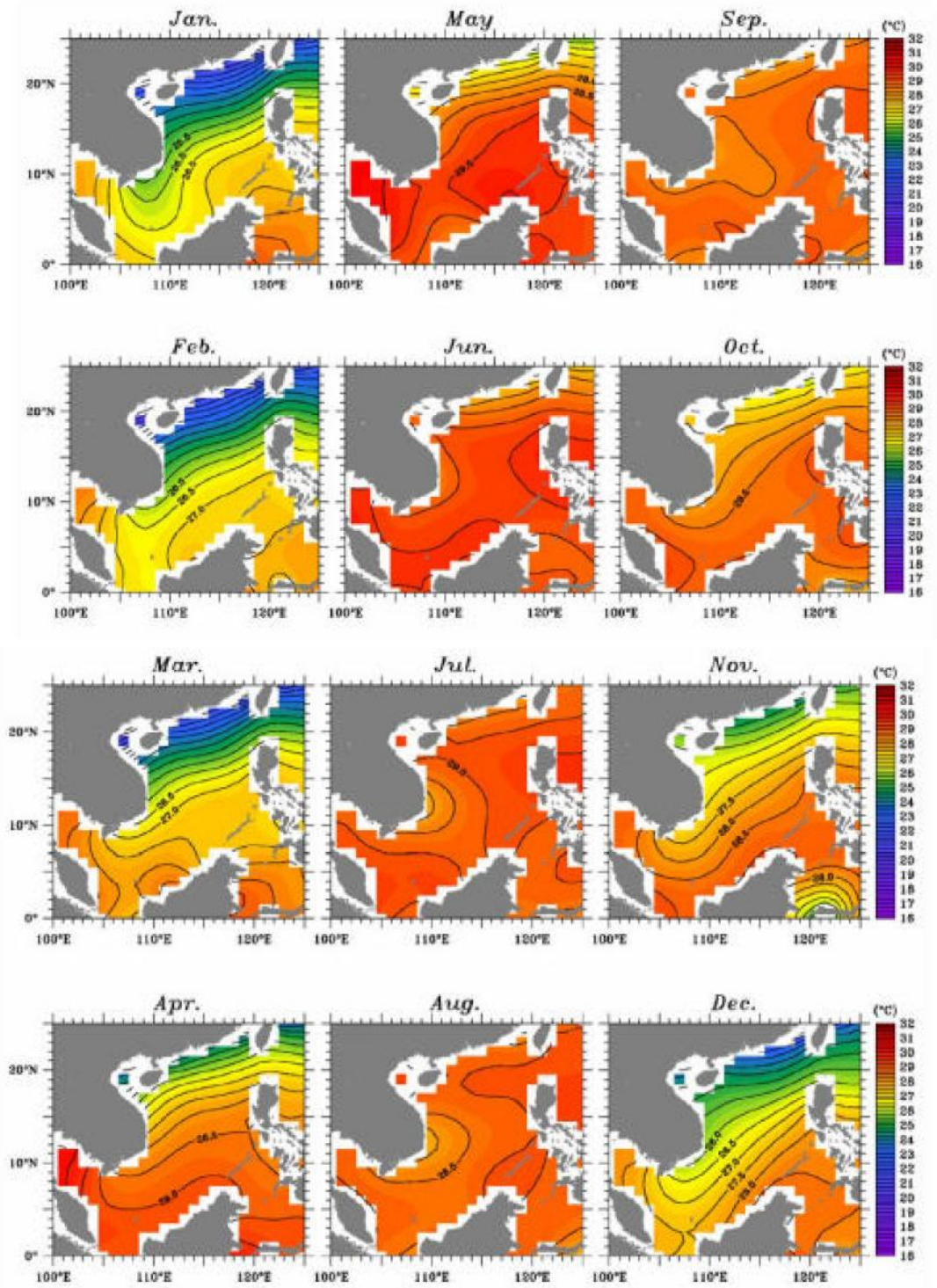

圖 1.10 南海表層海水水溫月平均變化圖(Liang et al., 2000)

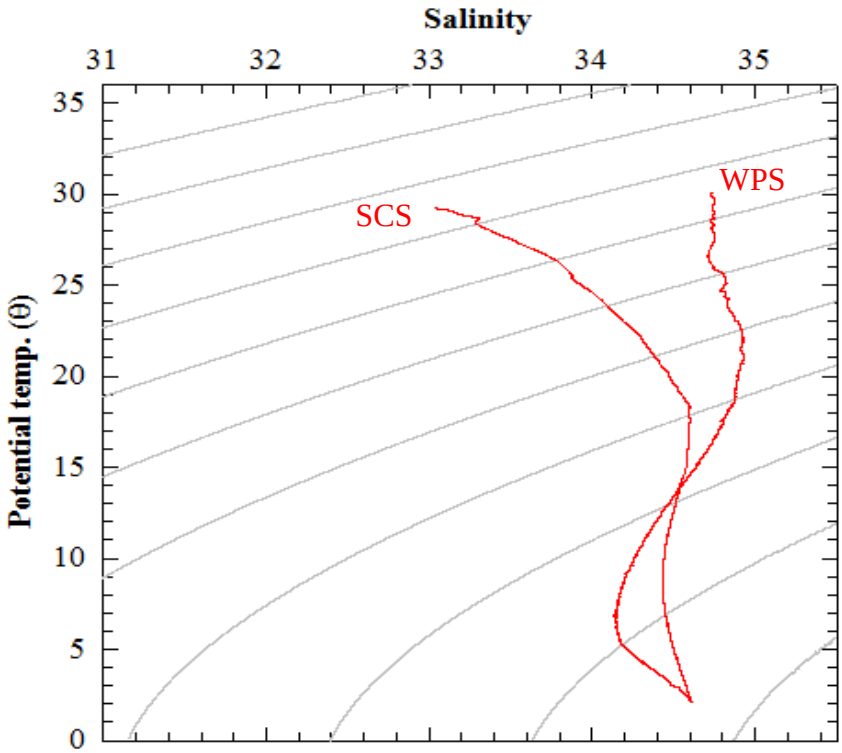

圖 1.11 南海與西菲律賓海之溫鹽圖

1.3.3 南海的氣候型態

南海周邊地區屬於亞熱帶及熱帶，又可細分為南亞熱帶、北熱帶、中熱帶及南熱帶(蘇，1991；孫，1995)，屬於氣溫高、熱量足之海域。且南海位於亞洲季風區，冬季時，大陸冷氣團由北向南流下，但因受地球自轉偏向力的影響，季風會偏向西，形成東北季風；夏季時則相反，形成西南季風(圖 1.12)。東北季風盛行於 11 月至 3 月，平均風速約為 9 m/sec；西南季風盛行於 6 月至 8 月，平均風速約為 6 m/sec，東北季風明顯比西南季風強，而 4 月至 5 月及 9 月至 10 月則是季風轉換的時期(Liang et al., 2000， Hu et al., 2000)。

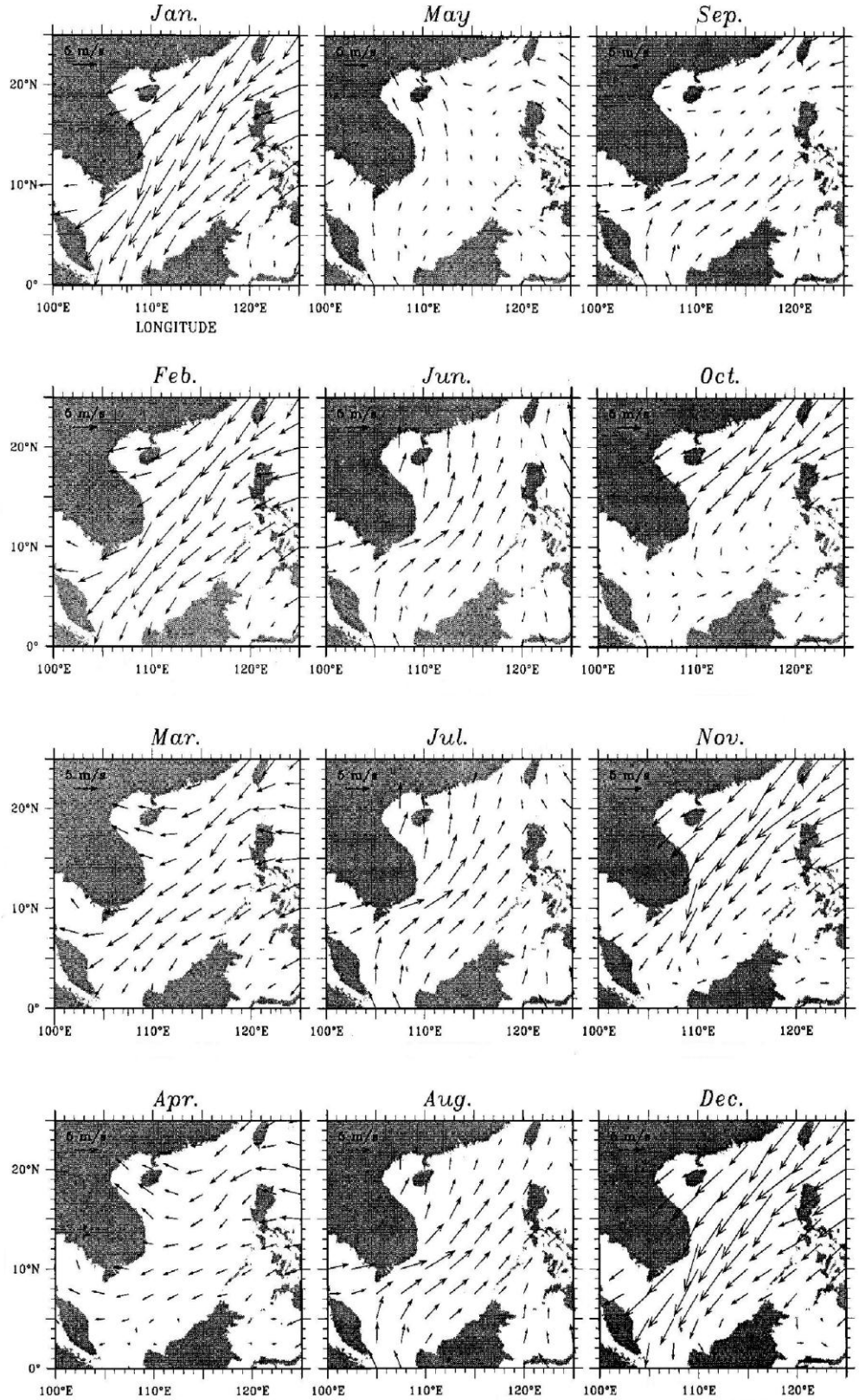

圖 1.12 南海季風風速及風向平均變化圖(Houghton et al., 2001)

由於南海位於季風盛行帶上，風向亦會影響表面環流循環方向，因此南海表面環流主要受季風之控制(圖 1.13)。冬季時，由於東北季風盛行，強風區位於菱形海盆縱軸略為偏西的位置上，故南海西部形成強大的漂流；而東部海區的風力相對的較弱，因此有利於形成一北上的逆流，該逆流具有補償的性質，因此西部漂流及東部逆流構成了冬季時涵蓋整個南海的反氣旋式的環流系統(Hu et al., 2000)。夏季時，在西南季風盛行時期，南海的表層環流與冬季的流場大致相反。

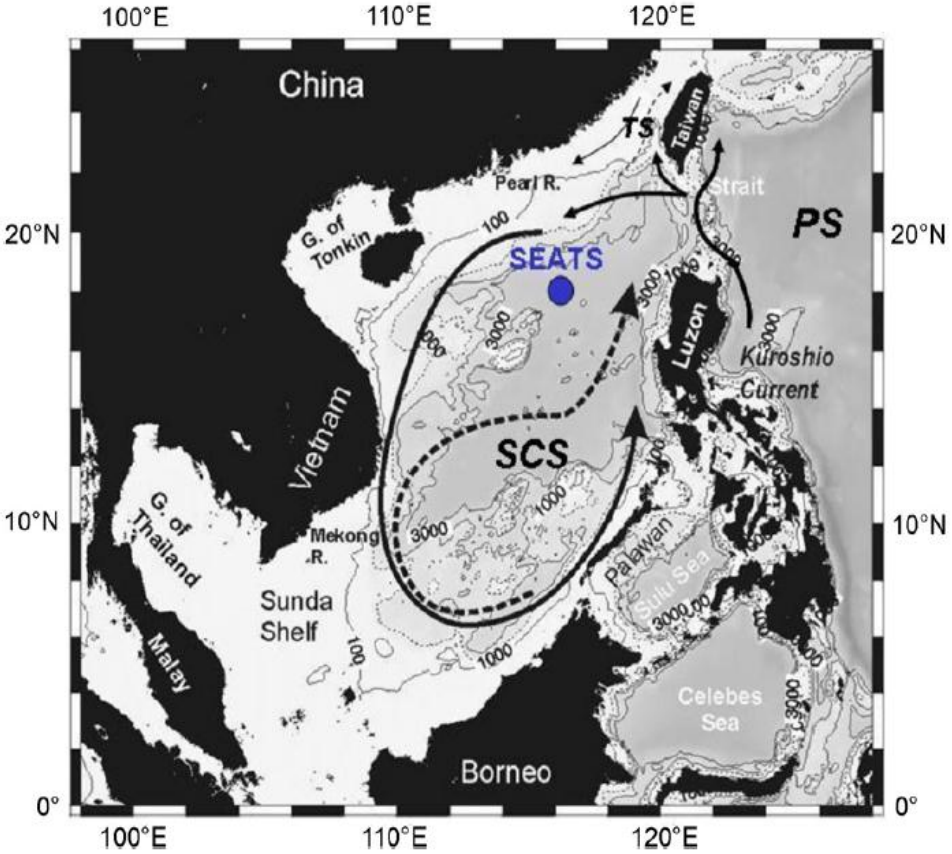

圖 1.13 南海冬季及夏季表面環流圖(圖中實線為冬季時表水流動之方向，虛線為夏季表水流動之方向；Tseng et al., 2007)

1.4 研究目的

前人所探討海水酸化的區域大都位於開放性大洋，而在邊緣海地區尚未有深入的研究。因此若能將這 13 年的結果完整呈現且加以討論，便能清楚描述南海碳化學長時間尺度的變化及海洋酸化之情況。

筆者根據 SEATS 測站 1999~2012 年之 pH、DIC 及 TA 等參數的時間序列變化趨勢，與其他大洋中之時間序列測站的觀測結果相比(如：HOT、BATS 測站)，同樣有 pH 逐年下降、DIC 逐年升高的現象。因此，本文除了對 SEATS 測站各個水文參數進行討論外，並將表水酸化之變化趨勢與 HOT 和 BATS 兩個觀測時間最久的時間序列測站進行比較(1988 年~至今)，探討造成各個測站酸化速率不同之原因。

貳、研究材料與方法

本研究利用 SEATS 測站於 1999~2012 年間，共 43 個航次(見表 2.1)所測得之表水數據進行討論，自 2010 年 ORI-944C 航次至 2012 年 ORI-1010 航次為筆者進行實驗而得。

2.1、採樣方法

本研究之水樣是使用輪盤採水器(Rosette Sampler)，搭配 10 公升的 Niskin 採水瓶進行採集。當輪盤採水器(Rosette)下放至預定深度採集水樣後，回收至甲板時，便將水樣分裝至 350mL 棕色玻璃瓶中，並加入約 0.2mL 過飽和氯化汞，以避免水樣中的生物作用影響樣品之保存。最後再以封口膜(Parafilm)密封後帶回實驗室進行分析。本研究所採用之深度、溫度及鹽度數據皆由溫鹽深儀(Conductivity-Temperature-Depth Pressure, CTD)取得。CTD 原理是利用溫度探針測量溫度、導電度探針測量導電度後換算鹽度、壓力探針測量壓力後換算成深度(劉，2001)。

表 2.1 SEATS 測站歷年航次

年份	日期	航次名稱
1999	09/17 - 09/22	OR3 - CR561
	11/22 - 11/26	OR3 - CR585
2000	01/16 - 01/19	OR3 - CR600
	03/12 - 03/17	OR3 - CR607

年份	日期	航次名稱
2000	05/22 - 05/27	OR3 - CR629
	07/24 - 07/28	OR3 - CR644
	10/16 - 10/20	OR3 - CR657
2001	02/27 - 03/04	OR3 - CR682
	06/26 - 07/01	OR3 - CR716
2002	03/19 - 04/02	OR1 - CR639
	09/02 - 09/06	OR1 - CR656
	11/9 - 11/15	OR1 - CR664
2003	01/18 - 01/24	OR1 - CR673
	03/03 - 03/08	OR1 - CR674
	08/05 - 08/10	OR1 - CR690
	10/02 - 10/07	OR1 - CR696
	12/15 - 12/20	OR1 - CR705
2004	03/10 - 03/18	OR1 - CR711
	05/03 - 05/08	OR1 - CR717
	08/03 - 08/08	OR1 - CR726
	11/05 - 11/11	OR1 - CR736
2005	01/20 - 01/24	OR1 - CR743
	07/26 – 08/01	FRI
	11/07 – 11/15	OR1 – CR333

年份	日期	航次名稱
2005	12/23 - 12/31	ORI - CR780
2006	06/30 - 07/07	FR1 - 950630
	08/06 - 08/09	ORIII-1168
	10/18 - 10/24	OR1-812
2007	01/12 - 01/19	OR1-821
	01/23-01/27	ORIII-1203
	05/31-06/06	ORIII-1226
	07/28-08/03	ORIII-1239
	10/21-10/30	ORI-845
2008	05/28 - 06/06	OR1-866
	12/18 - 12/24	OR1-887
2009	1/4-5	Xia-I
	7/21-25	ORI-907
	8/11-12	Xia-II
2010	10/12-17	ORI-944
	12/07-11	ORI-950
2011	12/19 - 12/29	ORI-988
2012	8/24 - 9/4	OR1 - 1010

2.2、研究方法

2.2.1、酸鹼值(pH)之測定

本研究之酸鹼值測定使用型號 PHM-240 精密酸鹼儀進行測量。於常壓、恆溫(25℃)之條件下，利用 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (Tris buffer, pH: 8.0893) 和 2-aminopyridine (AMP buffer, pH: 6.7866)兩種緩衝溶液，作為儀器校正之依據。實驗品質之控制是使用 Andrew G. Dickson 教授實驗室所出品的標準海水(用於二氧化碳測量之校正)作為標準品，而標準品 pH 值是利用已知的 DIC 及 TA 以 CO_2 system (Lewis and Wallace, 1998)計算所得知。計算過程中，所用 pH 標準為 Total scale (Diskson, 1993)。實驗的過程首先將待測樣品置於 25℃恆溫槽內恆溫約 10 分鐘後，打開瓶蓋將 pH 電極放入樣品中進行測量，每瓶水樣重複測量三次取其平均值。實驗過程不宜太長，以免海水樣品受到生物作用及與大氣交換的影響，而使 pH 值改變。其量測之精確度控制在±0.003 pH 單位之內。

2.2.2 溶解態無機碳(DIC)之測定

本研究 DIC 測定方法是採用庫倫電量滴定法(coulometric titration)來進行(DOE, 1994)。測定方式是藉由美國羅德島大學海洋系儀器發展實驗室研發 SOMMA 系統(Single Operator Multiparameter Metabolic Analyzer)，搭配 UIC 公司所產的庫倫計量器(Model 5011)進行測定。整個實驗過程可分為兩大步驟：首先將樣品置於 15℃恆溫槽內，待溫度穩定後，利用壓縮空氣將海水樣品推送至定量管內(約 22ml)，再將定

量管內的海水送入二氧化碳萃取槽中，與預先配置好的 10% 磷酸進行混合。當海水被磷酸酸化至 pH 小於 2 時，海水中碳酸根(CO_3^{2-})及碳酸氫根離子(HCO_3^-)全部轉變為碳酸(H_2CO_3)，此時高純氮氣通過底部氣泡孔所形成之小氣泡會攪動海水，將海水中的碳酸全數趕出。而被趕出的二氧化碳氣體，經過水分萃取管柱後，會進入二氧化碳庫倫計量器，便開始進行 DIC 含量的測定。

二氧化碳庫倫計量器主體是一個光電比色管作終點判定的電解槽，其測定原理簡述如下:

1. 當二氧化碳進入電解槽陰極後，會與陰極溶液中所含之乙醇胺(ethanolamine)反應生成弱酸(hydroxylcarbamic acid):

$$CO_2 + HO(CH_2)_2NH_2 \rightarrow HO(CH_2)_2NHCOO^- + H^+$$

2. 陰極溶液內的酸鹼指示劑 (thymolphthalin)，會由原本的深藍色(不含二氧化碳)，逐漸轉變成淡藍色或或更淺的顏色(含二氧化碳)。

光電比色法會依據顏色變化的幅度，從陽極(銀電極)釋出銀離子及電子:

$$Ag_{(s)} \rightarrow Ag^+ + e^-$$

此時陰電極(鉑電極)發生水電解反應:

$$H_2O + e^- \rightarrow {}^1/_2H_{2(g)} + OH^-$$

3. 水電解反應生成 OH^-離子可用來平衡陰極溶液在吸收二氧化碳後，釋出 H^+離子，待陰極溶液回復至原來不含二氧化碳時之深藍色狀態，亦即反應終點。最後依法拉第電解定律，將達到反應終點所需的電流量換算成二氧化碳莫耳數。

電流法二氧化碳分析儀附有輸出串列，能將電流量及時間等訊號傳送至電腦，並由軟體換算成所需的資料模式。利用電量滴定法計算海水中溶解態無機碳總量的精確度極高，其精確度可控制在千分之一以內，是目前各個實驗室測量海水中溶解態無機碳最普遍的方法，同時也是 JGOFS 指定的標準分析方法。

2.2.3 海水滴定總鹼度(TA)之測定

本研究海水鹼度測定(Titration Alkalinity, TA)是採用格蘭滴定法(Gran titration)測量。整個滴定系統由自動式滴定儀(AS-ALK2, Apollo Sci Tech Inc.)、酸鹼儀(Orion 3-Star, Thermo electron corporation)、酸鹼電極(Orion 81-02, Thermo electron corporation)及可維持恆溫之滴定槽及恆溫槽等所組成。其測量方法說明如下：由自動滴定儀吸取定量(18 ml)之海水樣品，置入恆溫槽內(25℃)恆溫後，以已知濃度(0.1N)之鹽酸進行滴定。滴定過程中，隨時以玻璃電極與參考電位所組成的 pH 計監測電位的變化。當 pH 值約為 4.4 時，可將溶液中之干擾離子去除，便可開始進行測定。量測樣品 pH 值範圍為 3.0~3.8 間，直至 pH 值達 2.98 以下滴定終止。格蘭滴定法(Gran titration)是利用樣品 pH 值的改變(EMF; Electromotive Force)對已知濃度加入樣品之鹽酸的消耗量，與電位變化之關係(圖 2.1)，以 Gran function 求得海水樣品之 TA 濃度(Gran, 1952)，利用此方法量測海水中 TA 值其精確度約在±0.001 之內。

$$GF=(V+18)/18*10^{-pH}$$

V:HCl 消耗之體積

$TA= V_{eq}*[HCl]/18$

V_{eq}:滴定終點所需酸之體積

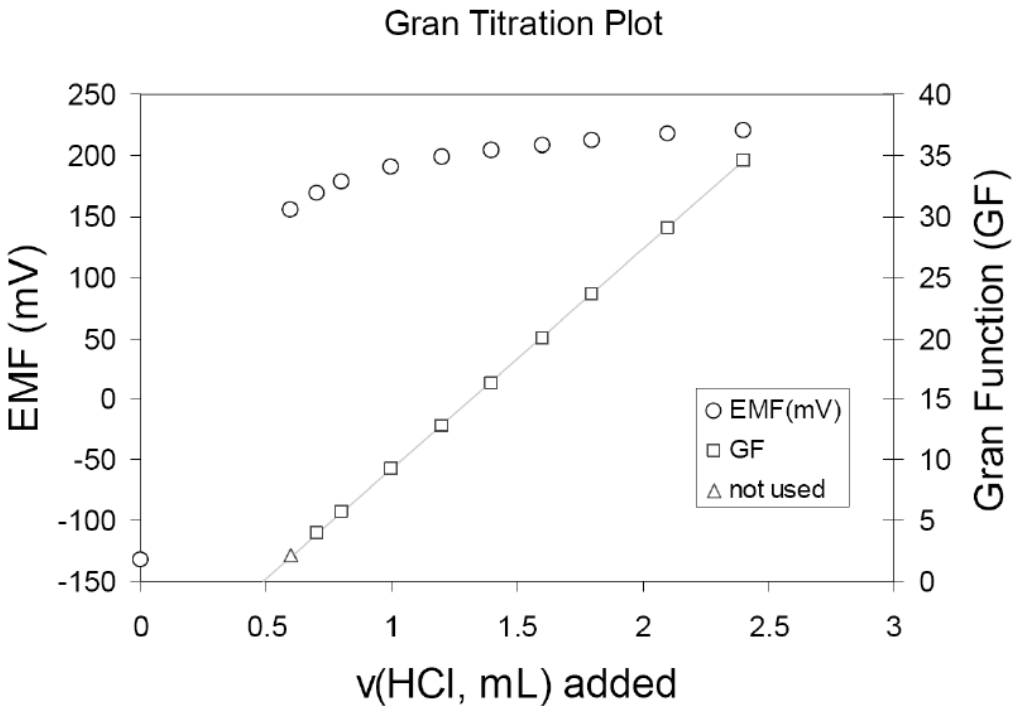

圖 2.1 Gran titration 滴定終點判定是意圖(取自 Appllo SciTech Inc. Instruction manual)

2.2.4 海水中二氧化碳分壓(fCO_2)之計算

海水中二氧化碳分壓的值是利用Lewis and Wallace (1998)所建立之二氧化碳系統程式(CO_2 system)來計算。該程式需輸入海水中四個主要碳化學參數(DIC、TA、pH、fCO_2)中的任2個參數，以及溫度、鹽度和營養鹽資料(SiO_2、PO_4^{3-})，即可求得其他兩項碳化學參數的值(營養鹽資料感謝中研院黃天福老師實驗室提供)。本研究是採用DIC及TA兩

參數進行計算，計算碳酸解離常數採用Mehrbach et al., (1973)及Dickson and Millero (1987)重新修訂之k1和k2之值。根據(Lee et al., 2000; Lueker et al., 2000)研究認為此常數以DIC及TA來計算fCO_2時，為最適用的解離常數。

2.2.5 海氣交換通量(CO_2 flux)之計算

本研究海氣交換之計算方式如下:

$$F = k_{av} \times s \times (\Delta fCO_2)$$

F：海氣交換之碳通量

k_{av}：二氧化碳氣體交換速率(air-sea gas transfer rate)，單位為m day^{-1} (Wanninkhof and McGillis, 1999）。

s：二氧化碳氣體於海水中的溶解度(solubility of CO_2 gas)，利用鹽度與溫度（K）所計算得知，單位為moles atm^{-1} m^{-3}(Weiss, 1974)。

ΔfCO_2：表示海水與大氣fCO_2之間的差值($fCO_{2(sea)}$ - $fCO_{2(atm)}$)，單位為μatm。式中$fCO_{2(sea)}$表示海水fCO_2值，$fCO_{2(atm)}$表示大氣fCO_2值。$fCO_{2(sea)}$計算如上所示，而$fCO_{2(atm)}$則是由NOAA網站公佈之Mauna Loa觀測站(19.54 ^{o}N; 155.58 ^{o}W）其大氣pCO_2 (http://esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)，經扣除水蒸氣壓的影響後所得(Guggenheim, 1967; Levelt-Sengers et al., 1971)。

Wanninkhof and McGillis (1999)所建立的海氣交換速率(k_{av})計算式：

$$k_{av} = [\ 1.09\ u10av - 0.333\ u^2 10av + 0.078\ u^3 10av\ ] \times (\ Sc / 660\ )^{-0.5}$$

$Sc = 2073.1-125.62 \times T + 3.6276 \times T^2 0.043219 \times T^3$ (T in ℃)。

u_{10av}：海平面上10m之平均風速，單位為m sec^{-1}，使用風速為東沙測站之月平均風速。

Sc：Schmidt number 為一溫度函數(Wanninkhof, 1992)。

T：為溫度，本研究之溫度資料取自於CTD之資料，單位為℃。

2.2.6 海水總二氧化碳碳同位素組成($\delta^{13}C_{DIC}$)之測定

由於輕、重同位素間其鍵結能、質量的差異，即使進行相同的化學反應，但其反應速率也會不同，這就是所謂的同位素分化作用(彭等，2006)。而穩定同位素的研究是建立在因為同位素分化作用所造成的元素組成差異，主要是利用氫、碳、氮、氧和硫等元素之同位素，而測定這些元素之同位素組成是用氣相同位素比值質譜儀(gas isotope ratio mass spectrometer， GAS-IRMS，圖 2.2)。本文的海水$\delta^{13}C_{DIC}$之分析，分為 DIC 萃取及同位素組成分析兩大步驟。樣品中 DIC 的萃取是利用一套由真空幫浦以及玻璃管件所組成的真空製備系統來進行(圖 2.3)。DIC 萃取步驟簡述如下：首先先將真空幫浦打開，並把液態氮冷杯(溫度約為-197℃)置於 D 處，再將敲碎的乾冰放置 C 處，待真空系統正常運作後，加入 2 毫升 85%的磷酸於反應瓶中，將反應瓶密封並在真空系統內抽為真空後便可開始進樣。以針筒注入 40 ml 的水樣製反應瓶中與磷酸反應，此時水樣中碳酸根及碳酸氫根離子會全部轉為碳酸。利用磁石攪拌器(F)加速磷酸與水樣反應完全，並且將海水中的碳酸全數趕出，再將液態氮冷杯於 G 處收集被趕出之二氧化碳。此過程需等待

約十分鐘，以確保磷酸與水樣反應完全，再改以乾冰和酒精之混合液(溫度約為-97℃)將先前與二氧化碳同時被收集之水氣加以凝固。同樣等待十分鐘後，經過此步驟所產生之二氧化碳必須再經過液態氮收集二氧化碳及乾冰和酒精混合液所組成的水氣收集器收集水器(置於 H 處)，以確保無殘存的水分在氣體樣品中。最後再將液態氮冷杯置於 J 處把二氧化碳氣體固結於玻璃管中，之後用火焰將玻璃管融封。如此一來，海水中總溶解態的無機碳，便以氣態二氧化碳的形式被保存於玻璃管中，以待質譜儀進行同位素組成分析。本研究$\delta^{13}C_{DIC}$ 製備之精確度利用 SEATS 深水之數據與 SEATS 測站 2002~2011 年之深水數據做精確度之確認(-0.21±0.04‰)，而本研究之結果同樣為-0.21‰，其精確度控制在±0.04‰以內。

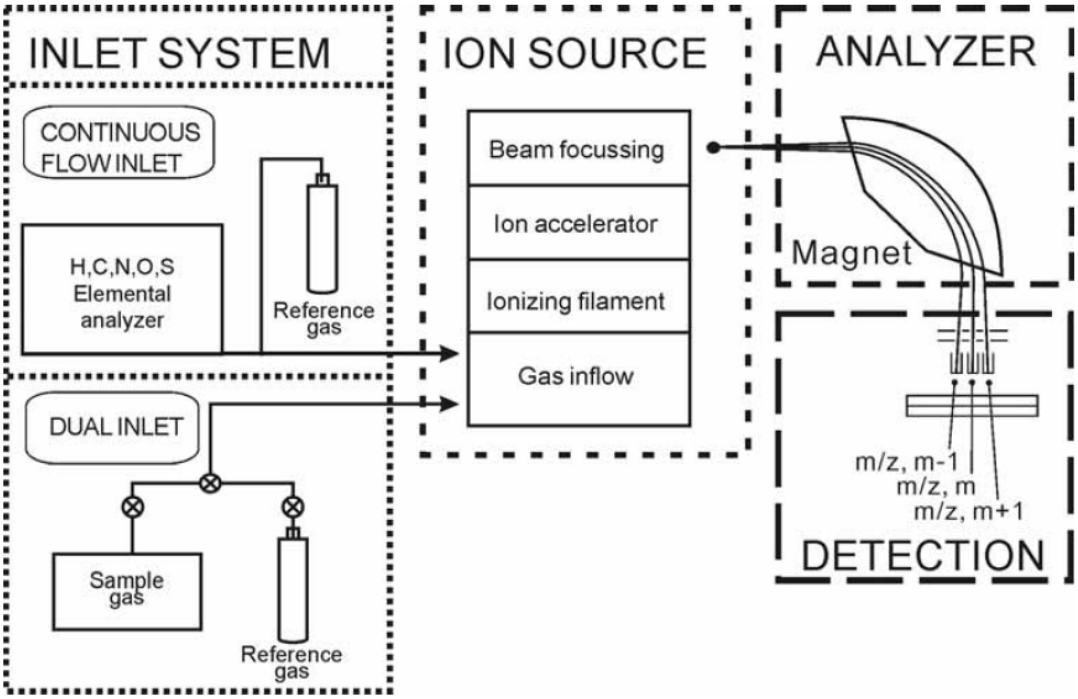

圖 2.2 氣相同位素比值質譜儀構造圖(彭等，2006)

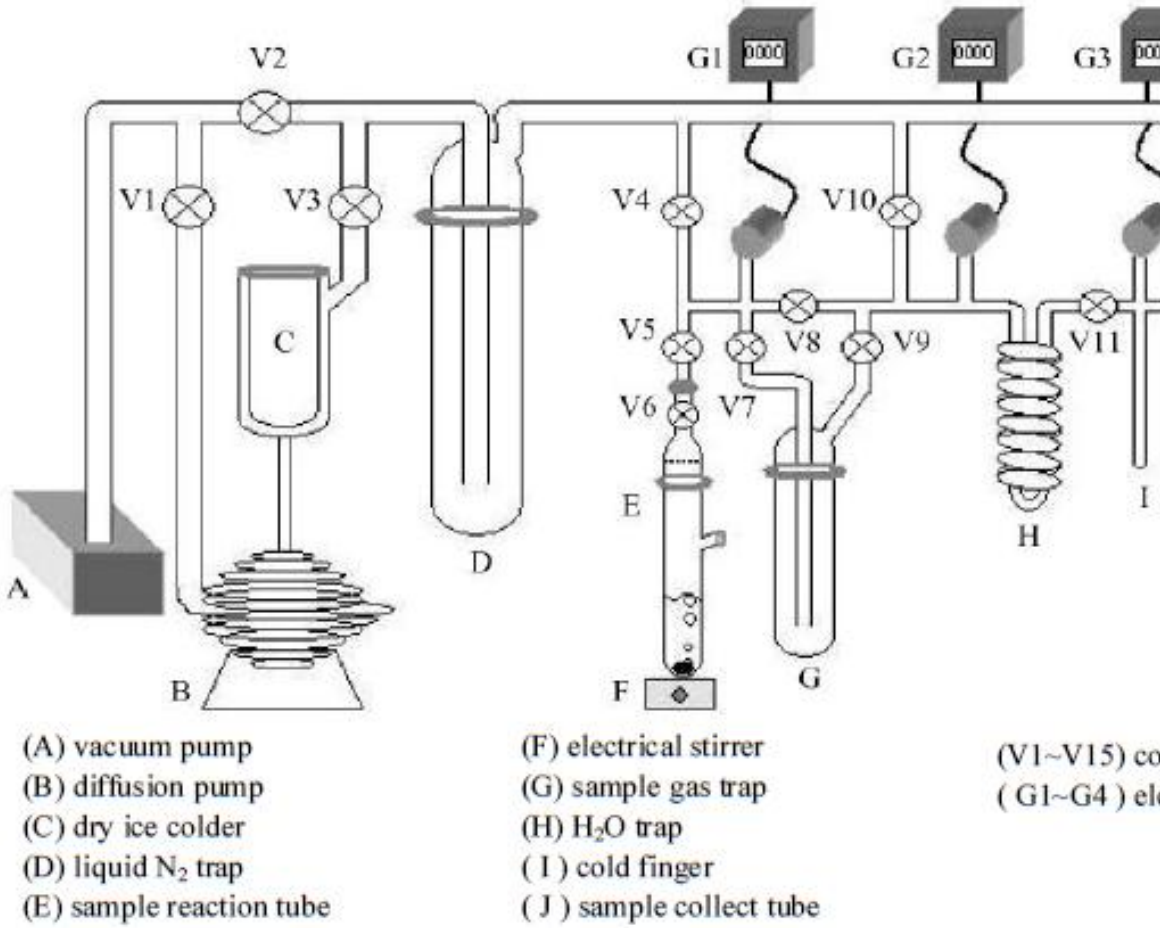

圖 2.3 真空製備系統全圖(林，2003)

本實驗二氧化碳氣體之$\delta^{13}C$ 是以 VG OPTIMA 穩定同位素比值質譜儀來進行測定。實驗中用以分析$\delta^{13}C$ 之工作標準樣(working standard) 是美國 OZTECH 公司 SYS-929C 同位素比值參考氣體，其碳同位素對 NBS19 的測值分別為-3.65‰及-15.82‰ (vs. PDB)。$\delta^{13}C$ 計算公式如下，所測得之同位素比值會以 per mil (‰)表示：

$$\delta^{13}C_{DIC}(‰)=[(R_{sample}/R_{standard}) -1]*1000$$

上式中，R 為 $^{13}C/^{12}C$ 之值；R_{sample} 及 $R_{standard}$ 分別代表樣品和實驗室所使用之工作標準樣。最後之分析結果以 PDB 國際標準碳酸鹽為比對標準來表示。

參、結果與討論

本文利用 1999 年至 2012 年 SEATS 測站表水 5m 所測得之溫度、鹽度、TA、DIC、pH、$\delta^{13}C_{DIC}$、Ωc、Ωa、fCO_2 及 CO_2 flux 等參數之時間序列變化趨勢，探討這 13 年間海洋酸化之狀況。此外，並與 HOT 及 BATS 測站的研究結果進行比較，推測造成各個測站酸化速率不同之原因。

3.1 SEATS 測站各化學水文參數之時間序列分布

3.1.1 溫鹽資料

圖 3.1 為 SEATS 測站 1999 年至 2012 年共 43 的航次所測得之溫鹽圖(T-S diagram)，圖形呈倒 S 型。由圖可見，表水溫度介於 23.36~29.79℃之間；而表水鹽度介於 32.5~34.7 之間。由深度的分布來看，在溫度為 18~19℃之間存在一鹽度極大值(~34.63，σ_θ=24.5，水深約 150m 處)，為亞熱帶次表水(subtropical subsurface water)的訊號。隨著深度遞增，在溫度為 8~9℃之間存在一鹽度極小值(~34.4，σ_θ=26.8，水深約 350m 處)，為北太平洋中層水(NPIW)的訊號(Nitani, 1972；Chou et al., 2005)。而 400m 以下，溫度隨著深度的遞增而漸減，鹽度則是緩慢增加。直到 2200m 以下，由於南海深層水是由西菲律賓海水經由呂宋海峽 2200m 的海檻進入南海而形成，故溫度一致(Gong et al., 1992)，而鹽度幾乎不再改變(~34.62)。

南海表層以下海水，則是受到西菲律賓海水之影響，可以看到有西菲律賓海的鹽度極大值和極小值的訊號。不過因為南海內部垂直混

合及湧升作用強烈，使得鹽度的極值有極大值變小而極小值變大的現象產生。

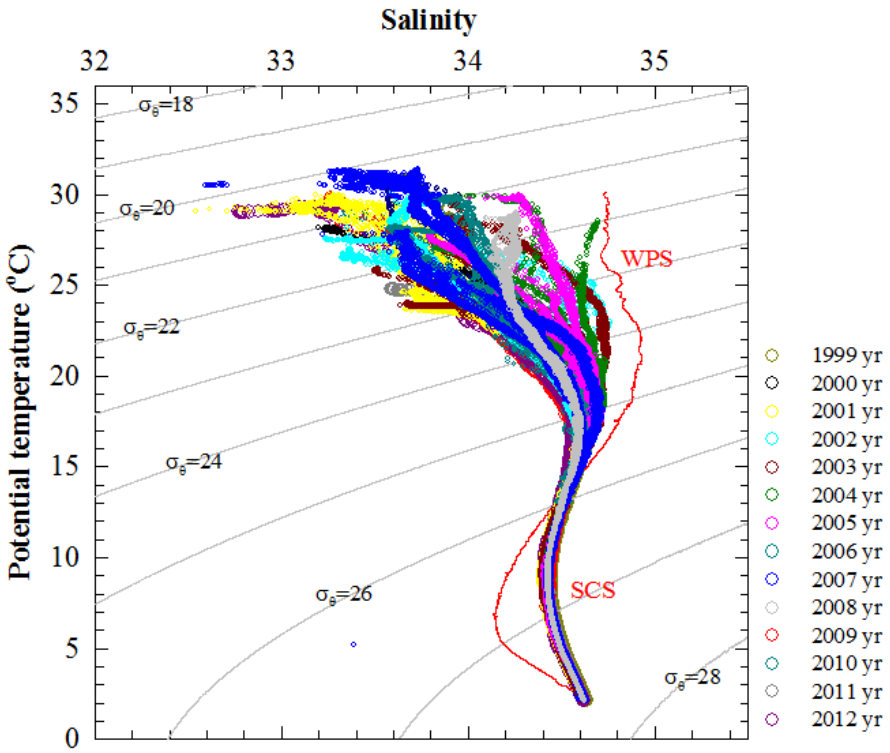

圖 3.1 SEATS 測站 1999 年至 2012 年之溫鹽圖(T-S diagram)

由 SEATS 測站表水 5m 的溫度時間序列圖(圖 3.2 a)可以看出，由於受到太陽輻射量改變影響，溫度呈現明顯季節性變化。冬季介於 23.3~26.9℃之間，夏季約介於 29.4~30.5℃之間，由冬至夏溫度遞增，由夏至冬溫度則遞減。此外，可發現溫度有逐年上升之趨勢，此海水變暖之現象與全球暖化有相呼應之處。

在鹽度的時序分布上，其範圍大約介於 33~34.7 之間(圖 3.2 b)，整體而言，並無明顯之年際間或季節性的變化。但較特別的是大約在 2004 年至 2008 年間，鹽度明顯有比其他年份高的現象(幾乎>33.7)，

其他年份大約都在 33.7 以下，關於此方面的解釋會在第 3.2 節做詳細的討論。

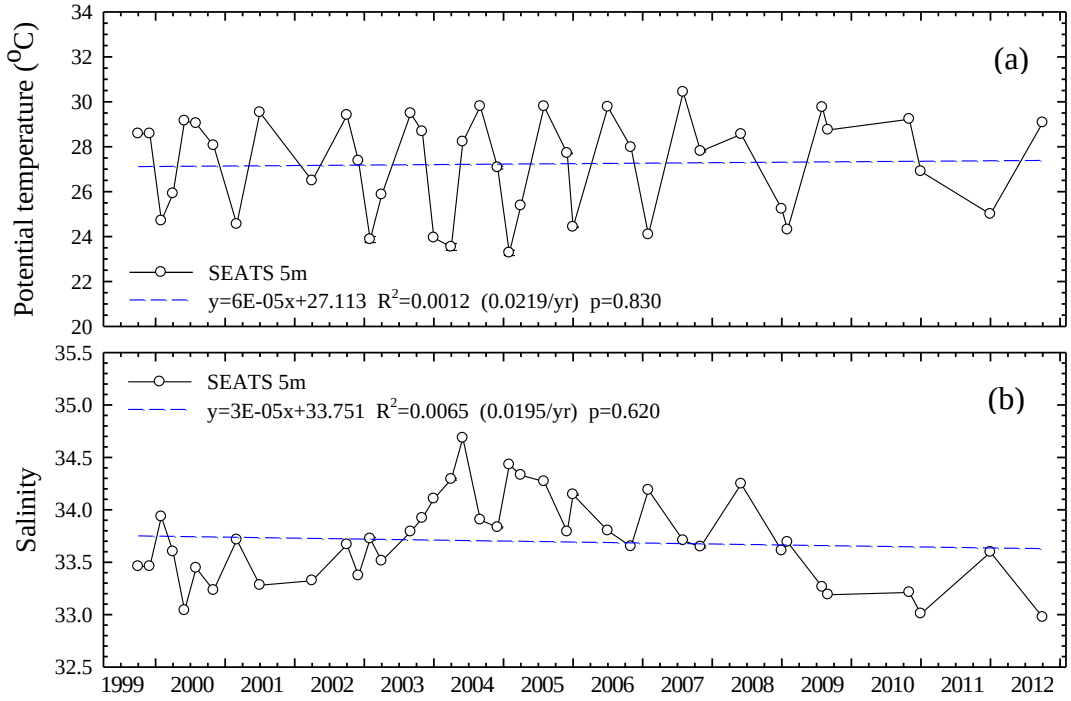

圖 3.2 SEATS 測站 1999 年至 2012 年表水之(a) Potential temperature 及 (b)Salinity 時間序列圖

3.1.2 5m TA、DIC 及$\delta^{13}C_{DIC}$之時間序列變化

圖 3.3(a)為 TA 的時間序列圖，在整個觀測期間內，TA 變化範圍大約介於 2166~2276μmol kg^{-1} 之間。由鹽度(圖 3.2 b)以及 TA 的時間序列圖上可以看出，其變化幅度相當一致，呈正相關 (R^2=0.92，$p<0.0001$，圖 3.4)，主要是因在 SEATS 測站其控制鹽度變動的因素同時也是控制 TA 改變的主要機制(蒸發、降雨及淡水注入等)。此種 TA 與鹽度同時變化的趨勢，在 HOT 及 BATS 測站同樣有類似的現象

（Winn et al., 1994； Bates et al., 1996）。為扣除蒸發、降雨等對 TA 的影響，於是將 TA 經由鹽度標準化後可發現 nTA (nTA=TA*35/S)的趨勢變得較為平緩(圖 3.4 a)，且無明顯季節性變化，其範圍大約介於 2280~2320μmol kg^{-1} 之間，變化範圍明顯比 TA 小。由年際變化來看，nTA 隨著時間的增長有些微增加的現象，其上升的速率為 0.99μmol kg^{-1} yr^{-1}。一般而言，除了鹽度會造成 TA 的變動外，碳酸鈣的生成與溶解也可能造成 TA 的改變(Bate et al., 1996)，如：碳酸鈣溶解時，釋放出 CO_3^{2-}，造成 TA 增加(TA=2[CO_3^{2-}]+[CO_3^{2-}]+[$B(OH)_4^-$]+[OH^-]+…-[H^+])。

海洋中影響 DIC 的變化主要有 3 個因素，分述如下：

(1) 溫度：海水表面溫度低時(如冬季)，氣體溶解度較高，大氣中人為二氧化碳溶入至海水中的濃度較高。在夏季時，海水表面溫度高時，大氣二氧化碳溶入至海水中的濃度較低，故 DIC 在季節變化上呈現冬季高夏季低的趨勢。

(2) 生物作用：生物行光合作用會消耗掉海水中之DIC；反之，行呼吸作用時會釋放DIC。

(3) 垂直混合作用：由於海洋中DIC的分佈是隨深度遞增，故當垂直運動加強時(如冬季)，較深處高DIC濃度的海水會進入混合層中，造成混合層中DIC濃度的升高。反之，夏季由於海水層化作用明顯，因此較深處高DIC海水不易進入混合層中。

由 SEATS 5m DIC 隨時間分佈圖來看(圖 3.3 b)，變化範圍大約介於 1860~1957μmol kg^{-1} 之間，可發現其變化趨勢比 TA 大，且季節變

化明顯，呈現冬高夏低的特徵。將 DIC 對鹽度標準化(nDIC=DIC*35/S)後，可見 nDIC 的變化趨勢變為較平緩，變化範圍減至為 1948~2007μmol kg^{-1} 之間，但依然可見有些微季節性的變化。推測是因為春夏之際，由於溫度高，上層海水層化良好，故混合層深度較淺(約 16~20m)，由於水層相當的穩定，因此 DIC 濃度較高的次表水不易帶至表水，所以在此段時間有遞減的趨勢。然而在秋冬之際時，由於東北季風增強，造成混合層的深化，易將次表水高 DIC 的海水帶至表水，因此可見到表水 DIC 較高的現象。此外，由於人為活動所釋放的二氧化碳進入至海水中，使 DIC (0.73μmol kg^{-1} yr^{-1})及 nDIC (1.3μmol kg^{-1} yr^{-1})皆有逐年上升的趨勢。

自然界中碳以 ^{12}C(約佔 99%)、^{13}C(約佔 1%)及 ^{14}C(約佔<<0.001%)等同位素形式存在。^{13}C 為穩定同位素，而 ^{14}C 為放射性同位素，其半衰期約為 5730 年。人類燃燒化石燃料所排放的二氧化碳幾乎為 ^{12}C，過多的 ^{12}C 排放至大氣中將會造成大氣中 ^{13}C 的比例相對減少。Körtzinger et al. (2003)模擬大氣二氧化碳隨時間增加，$\delta^{13}C$ 會如何變化(圖 3.5)。由圖中可明顯看出，隨著大氣人為二氧化碳濃度持續增加，大氣中的$\delta^{13}C$ 會降低。

在前言中曾提過，海洋為大氣中二氧化碳最大的儲存庫，而人為二氧化碳被海洋吸收後，同時也造成海洋$\delta^{13}C$ 的降低，提供了人為二氧化碳入侵海洋的證據。Yutaka et al. (2011)所發表的文章中，以觀察 $\delta^{13}C_{DIC}$ 及 DIC 的變化，討論 KNOT 測站由於受到人為二氧化碳入侵影響，造成海水逐漸酸化的情況。文中指出，隨著大氣二氧化碳增加，

$\delta^{13}C_{DIC}$ 有逐漸下降的現象(-0.019/yr)，其變化趨勢和 DIC 呈現負相關之關係。此外，在 HOT 及 BATS 測站也觀測到$\delta^{13}C_{DIC}$ 有同樣逐年降低的現象，兩測站皆以-0.025/yr 的速率持續下降(Bate et al., 2002；Gruber et al., 2002)。

SEATS 測站 5m $\delta^{13}C_{DIC}$ 的變化範圍約介於 0.48~0.82 之間(圖 3.3 c)，隨季節變化的特徵為冬低夏高的趨勢，且和 DIC 呈現負相關之關係(圖 3.3 b)。主要是因為$\delta^{13}C_{DIC}$ 在海洋中的垂直分布是隨深度遞減，因此在冬季時，由於混合層的深化，會將次表水較低$\delta^{13}C_{DIC}$ 的水帶至混合層內，會造成混合層內的$\delta^{13}C_{DIC}$ 數值較低。就年際間的變化來看，由於大氣人為二氧化碳的入侵，使得 SEATS 測站海水$\delta^{13}C_{DIC}$ 同 HOT 及 BATS 測站明顯有逐年下降的趨勢，其每年約下降-0.029 per mil。

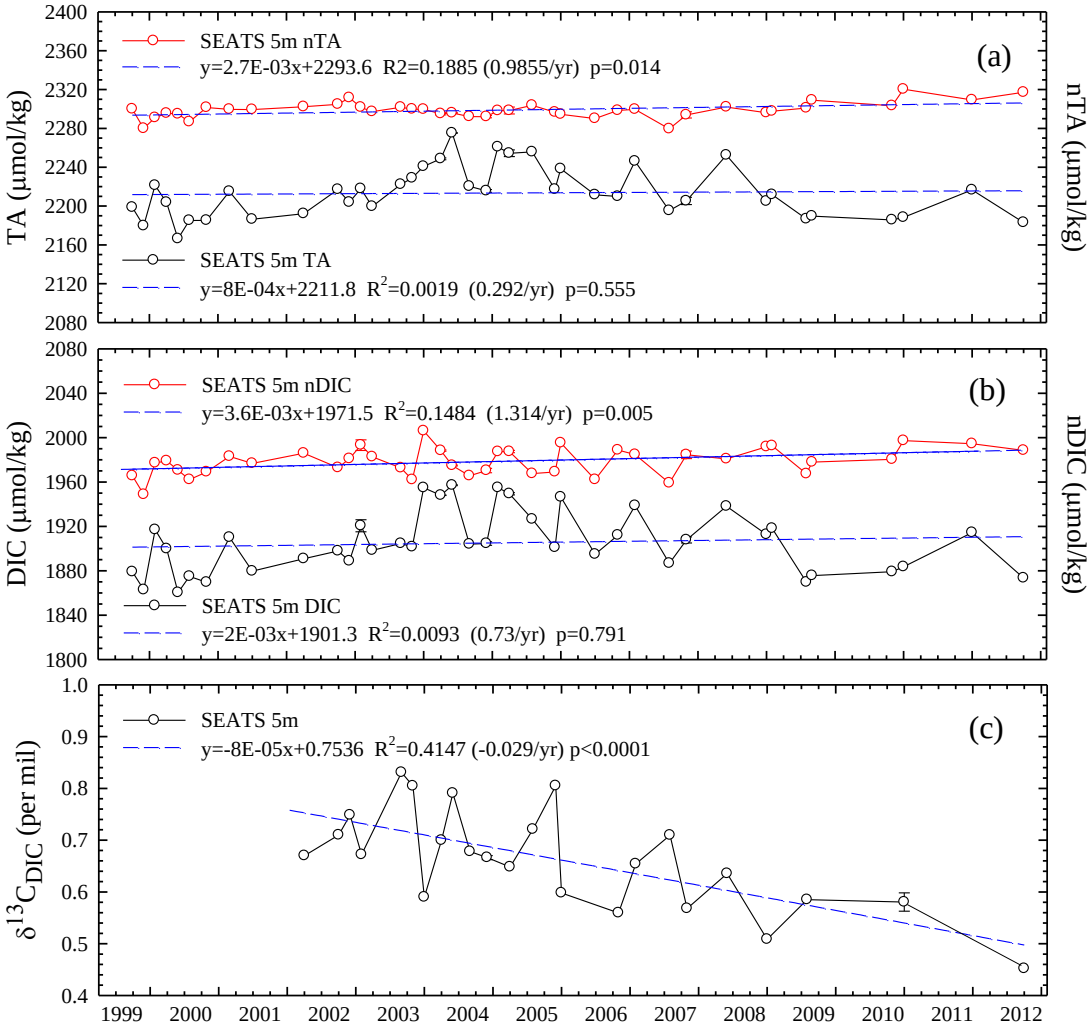

圖 3.3 SEATS 測站 1999 年至 2012 年表水之(a) TA 與 nTA 、(b) DIC 與 nDIC 及(c) $\delta^{13}C_{DIC}$ 時間序列圖

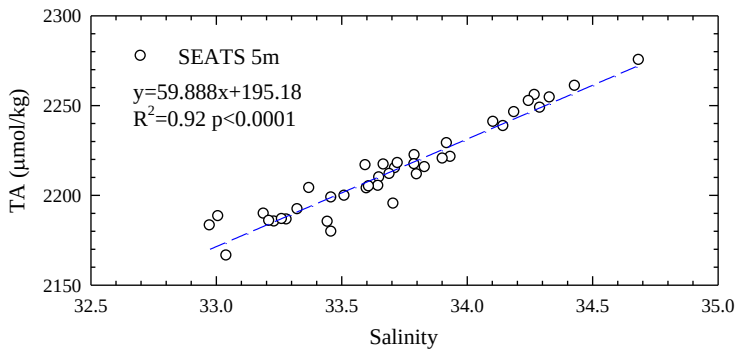

圖 3.4 SEATS 測站 TA 和 Salinity 的相關性圖

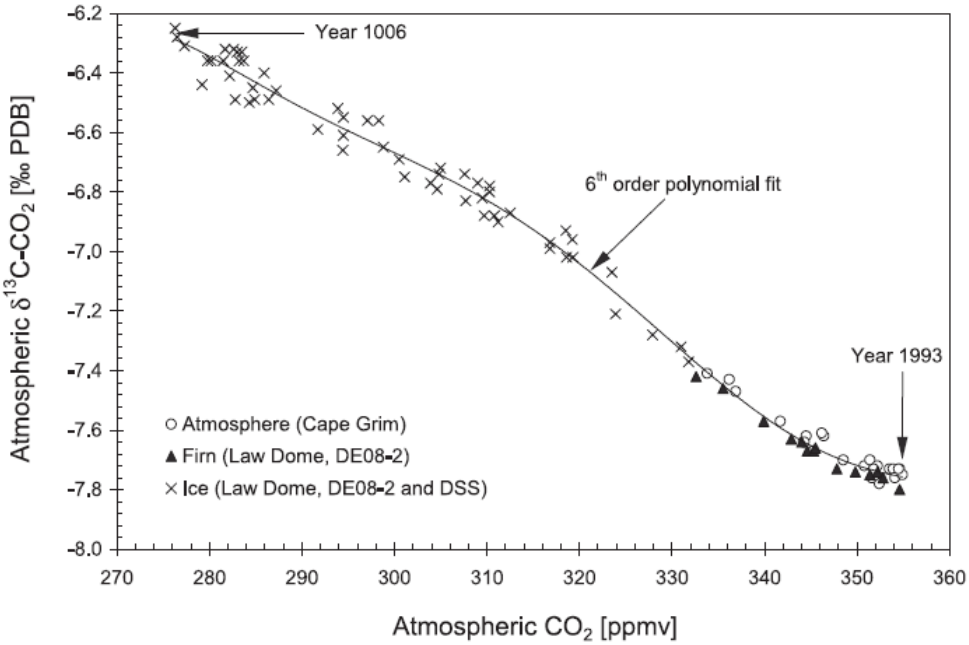

圖 3.5 模擬大氣二氧化碳於不同濃度下海水$\delta^{13}C$ 的變化(Körtzinger et al., 2003)

3.1.3 5m $pH_{meas.}$及 $pH_{cal.}$之時間序列變化

「海洋酸化」是海洋化學性質改變的主要現象之一，如果海水酸度不斷增加，可能破壞整個海洋的生態系統(Doney, 2006)。本研究統整 1999~2012 年 pH 值的時間序列圖，以期能了解南海海水酸化的現象。由於 $pH_{meas.}$是自 2003 年才開始進行實際測量(圖 3.6 a)，所以使用 Lewis and Wallace (1998)所提出的 CO_2 system 進行計算。輸入溫度、鹽度、DIC、TA 和營養鹽等參數回推 1999~2003 年 $pH_{cal.}$ 的數據(所得之 pH 是在溫度為 25℃的條件下)。結果發現，SEATS 測站 0~200m 的 $pH_{cal.}$和 $pH_{meas.}$的相關性良好($R^2 = 0.98$，圖 3.7)，顯示 pH 的計算值和實測值相當接近。為了增長研究時間並與其他時間序列測站(HOT、BATS 測站等)的結果做比較，因此本研究均以 $pH_{cal.}$的數據來進行討論。

由圖 3.6 (b)可見，pH 值的變化範圍介於 8.04~8.12 之間，隨季節變化之特徵為冬低夏高之趨勢，且和溫度呈現一正相關之關係(圖 3.2 a)，而和 nDIC 呈負相關之關係(圖 3.3 b)。此變化趨勢推測是由於冬季海水溫度較低，氣體溶解度較高，因此溶入海水中之二氧化碳較多，造成海水 DIC 上升，而 pH 值下降。反之，夏季時溫度較高，氣體溶解度較低，進入海水中的二氧化碳較少，使得海水 DIC 較低，pH 值升高。由年際變化來看，SEATS 測站由於受到大氣中人為二氧化碳增加之影響，造成海水逐年變酸，其酸化速率為每年約降低 0.0018 個單位。因此由結果可知，位於邊緣海地區的 SEATS 測站海水與位於大洋中的時間序列測站同樣在酸化中。

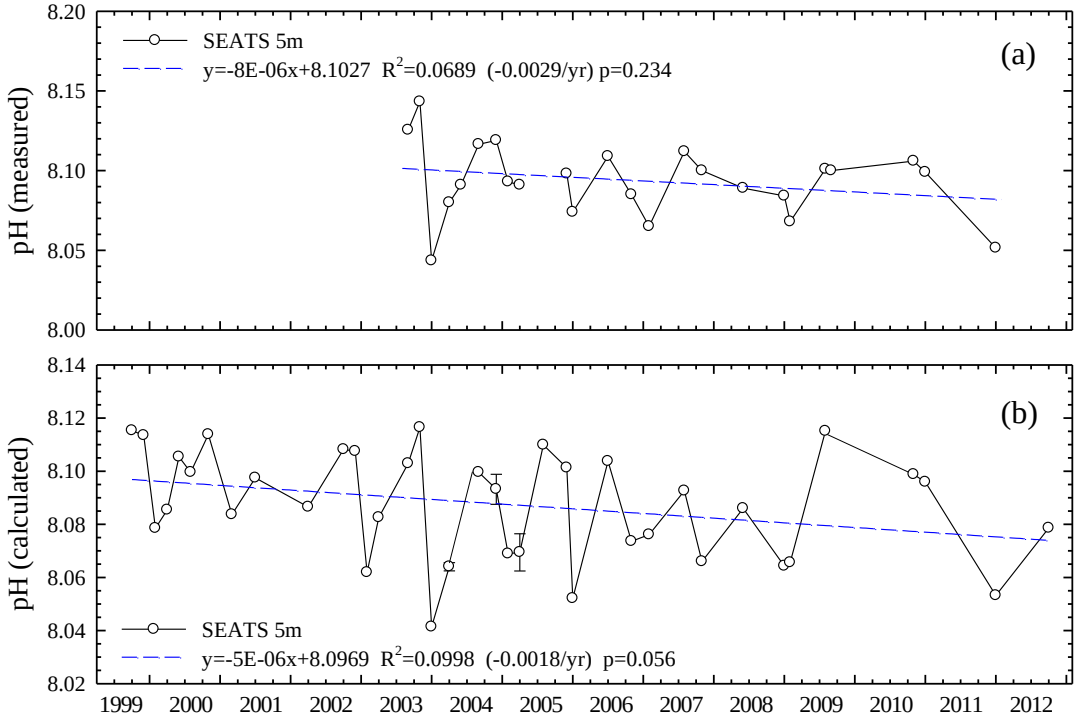

圖 3.6 SEATS 測站 1999 年至 2012 年表水之(a) $pH_{meas.}$ 及(b) $pH_{cal.}$時間序列圖

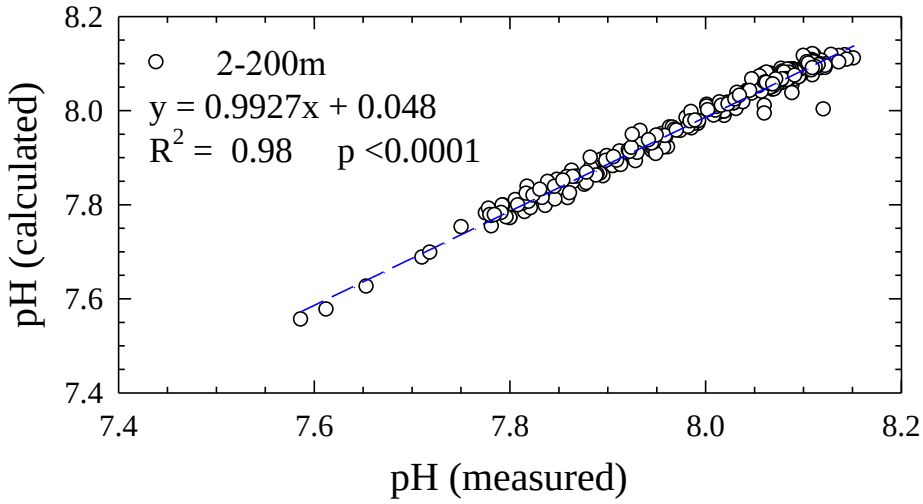

圖 3.7 $pH_{cal.}$ 和 $pH_{meas.}$之相關性圖

3.1.4 5m Ωa 和Ωc 之時間序列變化

Ωa 和Ωc 表示水體中霰石及方解石的飽和程度，兩者皆是由碳酸鈣所組成，但霰石(斜方晶系)和方解石(六方晶系)所屬晶系不同，所以晶體形狀也不一樣，兩者係屬同質異形體。一般而言，因為霰石較方解石易溶解，所以可見到 5m 水層中，Ωa 的數值較Ωc 低(圖 3.8 a、b)。由 SEATS 5m 的Ωc 和Ωa 的時間序列圖來看，Ωa 變化範圍介於 322~380%，而Ωc 變化範圍約介於 491~568%，皆呈現過飽和的狀態。在季節的變化上，Ωa 及Ωc 在秋冬之際其飽和度較低，而進入春夏之際時，飽和度逐漸上升，呈現秋冬低、春夏高的季節特徵，其季節變化相當明顯。由圖可以看出Ωa 和Ωc 的變化趨勢幾乎與 pH 值相同(圖 3.6 b)，顯示海水 pH 值之高低是影響Ωc 和Ωa 飽和度高低的主要因子，同樣在 BATS 測站亦可觀測到同樣的現象(Lomas and Bate, 2004)。此外，雖然Ωa 和Ωc 在表水處兩者皆為過飽和，但是卻有逐年下降之趨勢，推測是海水逐漸酸化所造成。根據 Feely et al. (2009)提出，如果人為二氧化碳釋放的速率不減緩，估計到 2100 年時，在表水處Ωa 和Ωc 都會低於飽和。

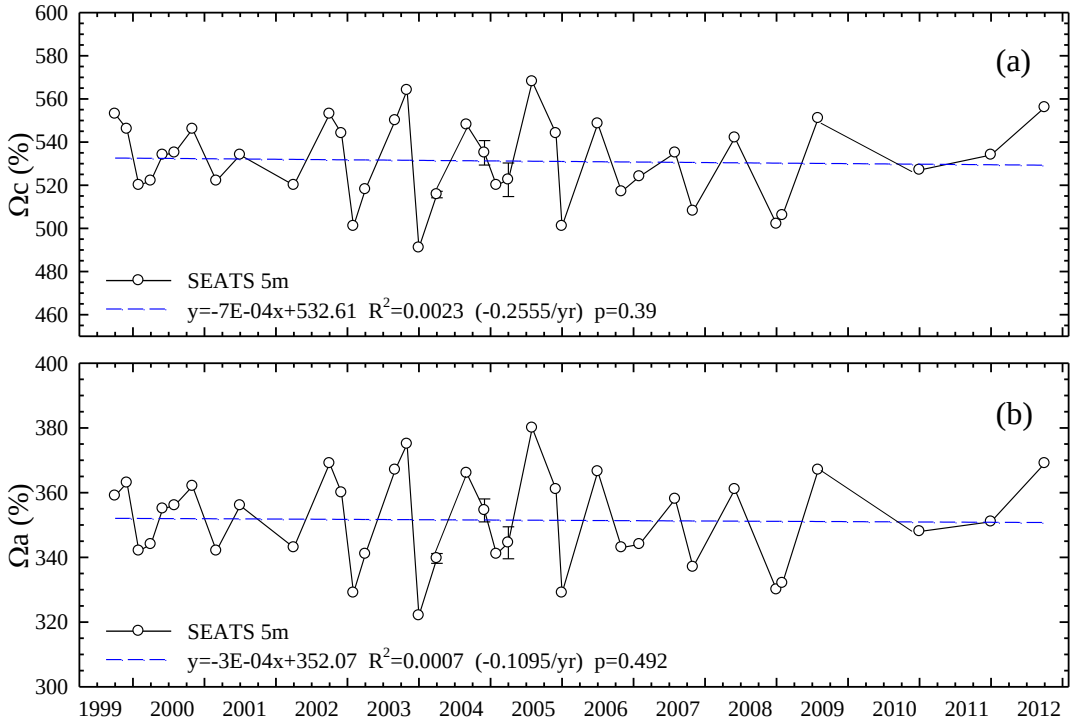

圖 3.8 SEATS 測站 1999 年至 2012 年表水之Ωa 及Ωc 時間序列圖

3.1.5 二氧化碳海氣交換(CO_2 flux)通量之時間序列變化

CO_2 flux 的大小，代表海洋對人為二氧化碳吸收的能力。因此，CO_2 flux 隨時間之變化，是時間序列研究中必探討的主題之一。故本節將針對 SEATS 測站的 CO_2 flux 之時間序列變化進行分析探討，且進一步了解 SEATS 測站近 13 年來是扮演大氣二氧化碳的“源”還是“匯”？

圖3.9 (a)為SEATS測站的海水fCO_2及大氣fCO_2的時間序列圖。由於本研究未同步測量大氣二氧化碳的分壓，因此大氣二氧化碳是取自Mauna Loa Observatory的月平均觀測資料(Keeling and Whorf, 2004)，並修正水蒸氣壓後所得。由結果顯示，$fCO_{2(sea)}$隨季節變化為：由冬季至夏季呈現穩定遞增之趨勢，由夏季至冬季則呈遞減之趨勢，其變化範

圍介於339.4~413.4μatm之間。$fCO_{2(sea)}$的變化除了會受到溫度的影響之外，尚有生物作用、垂直混合作用及海氣交換會影響$fCO_{2(sea)}$的濃度，分述如下：

(1) 溫度：二氧化碳在海水中的溶解度會隨著溫度的增加而減少（Weiss et al., 1974），因此fCO_2會隨溫度的增高而增大；反之溫度降低會使fCO_2減小（Takahashi et al., 1993）。

(2) 生物作用：生物行光和作用會消耗掉海水中之DIC，DIC的減少會造成 fCO_2 的降低。

(3) 海水垂直混合作用：由於海水中DIC的分布是隨著深度遞增，故當海水垂直運動加強時，較深部之高DIC濃度的海水會進入混合層中造成混合層中DIC濃度的升高，進而促使 fCO_2 變大。

(4) 海氣交換作用，若一海域為大氣二氧化碳之“源”時，表水中之二氧化碳氣體會向大氣中逸散，造成表水fCO_2的降低。反之，若一海域為大氣二氧化碳之“匯”時，大氣中之二氧化碳氣體會進入表水中，使得 fCO_2 的升高。

由SEATS測站的$fCO_{2(sea)}$之時間序列可見其變化趨勢與溫度(圖3.2 b)的變化趨勢近乎同步，因此推測溫度極可能是控制南海水層中季節變化最重要的因素。

從$fCO_{2(air)}$的變化上可以看出，1999年9月$fCO_{2(air)}$約為350μatm，至2011年9月已升高至408μatm，$fCO_{2(air)}$逐年上升之趨勢非常明顯。由此推測，南海受到人為活動所產生的大量二氧化碳之影響，已造成$fCO_{2(sea)}$和$fCO_{2(air)}$逐年上升。$fCO_{2(air)}$的上升速率大約為1.9μatm yr^{-1}，而$fCO_{2(sea)}$

則是以2.0μatm yr^{-1}的速率增加。

圖 3.9(b)為 SEATS 測站的ΔfCO_2的時間序列圖，ΔfCO_2是代表表層海水(此為 5m)與大氣二氧化碳分壓的差值。可發現ΔfCO_2和 fCO_2的變化形態一致：最大值出現在夏季，最小值出現在冬季，由夏至冬遞減，由冬至夏遞增。因此由圖可發現，SEATS 測站在夏季明顯是大氣二氧化碳的“源”，冬季則是“匯”，春季及秋季大致呈現海氣平衡的狀態。

圖 3.9(c)為 SEATS 測站 CO_2 flux 的時間序列圖，計算 CO_2 flux 的方法已說明如 2.5 章節。圖中“ —○— ”代表利用東沙測站所測得之月平均風速所計算而得，而“ —■— ”則是代表東沙測站所測得之日平均風速所計算而得，由於在後段航次並未有日平均風速資料，因此筆者利用月平均風速計算 CO_2 flux 淨通量。由圖可見，CO_2 flux 的變化與ΔfCO_2趨勢相同，雖然在夏季時海水大氣二氧化碳分壓差最大，但由於冬季時東北季風之風速(9m/sec)較夏季西南季風風速(6m/sec)高，使得冬季時之二氧化碳海氣交換通量遠大於其他季節。SEATS 測站於 1999~2012 年 CO_2 flux 的變化範圍介於-12~10gC m^2 yr^{-1}之間，而淨通量為 0.61±6.24gC m^2 yr^{-1}。淨交換通量為正值，因此這 13 年間 SEATS 測站為大氣二氧化碳的一個弱“源”。

為了了解南海長期吸收二氧化碳的能力是否有改變，我們使用 Roger Revelle 提出之理論計算出 SEATS 測站的 Revelle Factor (圖 3.9 d)。Revelle Factor 主要代表著水體吸收人為二氧化碳的能力，Revelle Factor 的數值越大時，代表此水體吸收二氧化碳的能力越差；反之，數

值越小則吸收能力越好。

Revelle Factor 計算式如下：

$$\text{Revelle Factor} = (\Delta[pCO_2] / \Delta[DIC]) / ([pCO_2] / [DIC])$$

目前海水的數值大約介於 8~15 之間(圖 3.10)，由圖可以見到在高緯度地區 Revelle Factor 數值較大，低緯度則是較低，而 SEATS 測站的數值大約介於 8.85~9.8 之間。就年際變化的觀點來看，有些微逐年上升之趨勢，代表南海由 1999 年起至 2012 年其吸收二氧化碳的能力逐漸減弱。

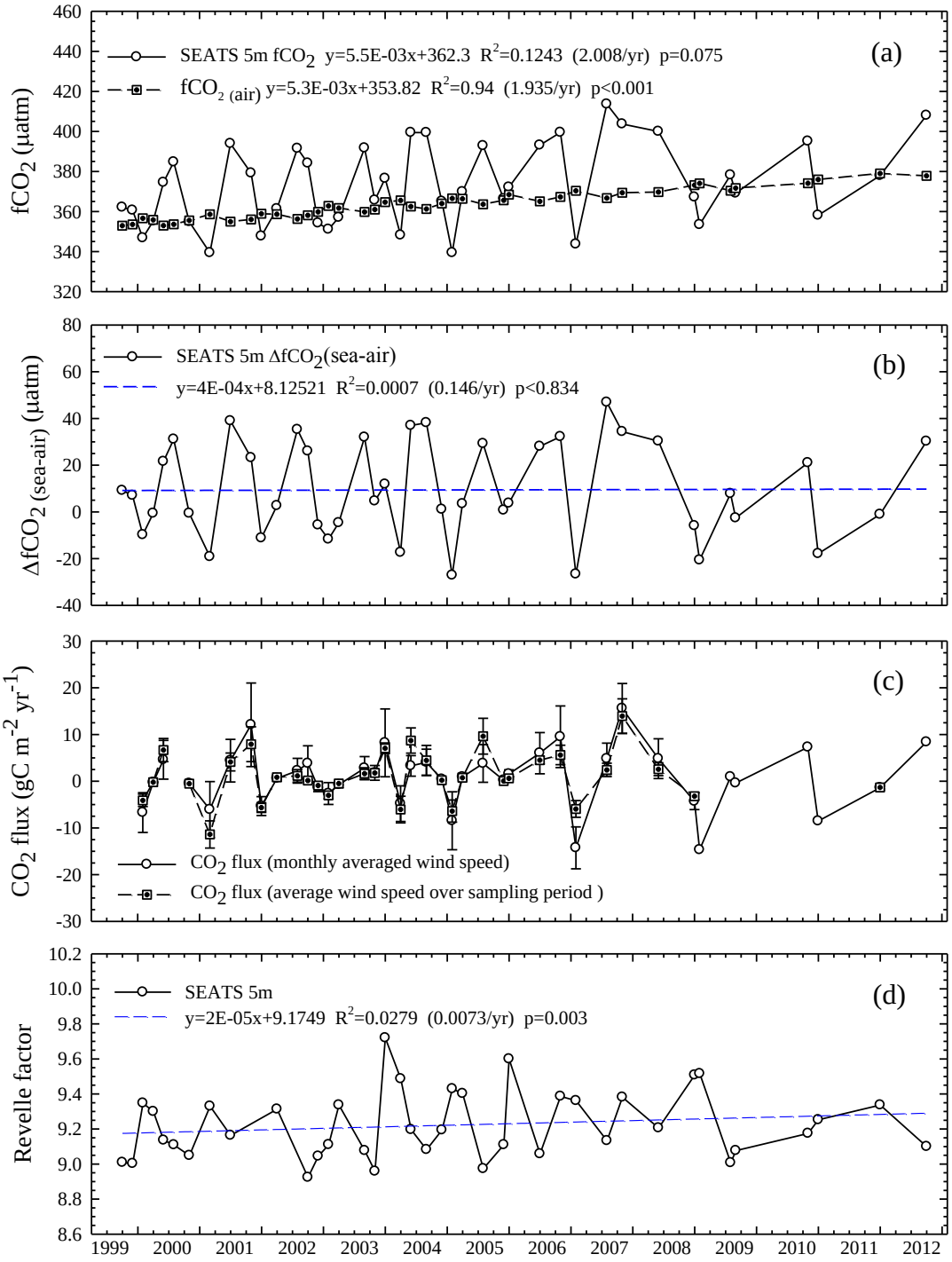

圖 3.9 SEATS 測站 1999 年至 2012 年表水之(a)$fCO_{2(sea)}$及大氣 fCO_2 、(b) ΔfCO_2 、(c) CO_2 flux 及(d) Revelle Factor 時間序列圖

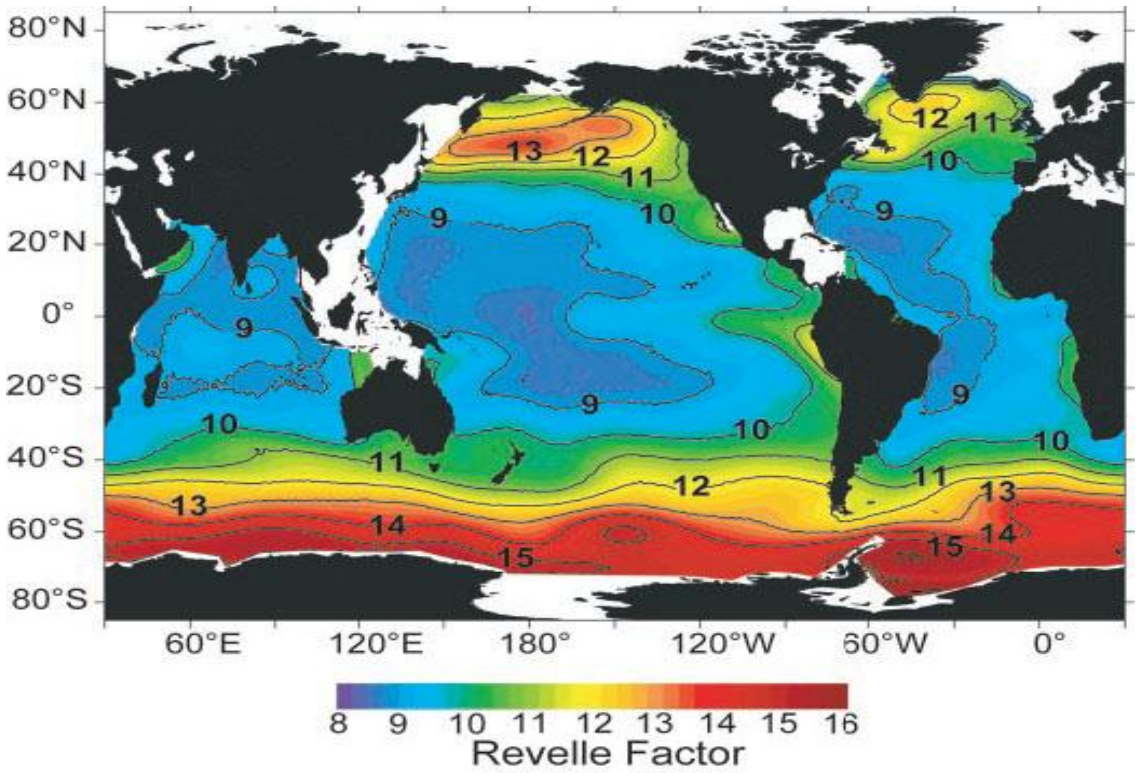

圖 3.10 Revelle Factor 水平分布圖(Sabine, 2004)

3.2 SEATS 測站與 HOT 及 BATS 測站之比較

在本章節探討 SEATS、HOT 及 BATS 測站於 1999~2012 年，表水溫度、鹽度、TA、DIC、pH 及 fCO_2 之變化趨勢。主要目的是探究在同樣時間尺度下，三個測站海水酸化的程度，以及探討造成三個測站酸化速率不同的原因及其控制機制。文中時間序列圖將以不同符號表示不同測站的數據，分別為：SEATS (△)、HOT (□)、BATS (○)。而內文中所探討之數據分別取自於各自的官方網站所發表之結果: HOT 測站取自 http://hahana.soest.hawaii.edu/hot/hot_jgofs.html (取表水的 bottle data) 、BATS 測站則取自 http://bats.bios.edu/index.html (取表水的 bottle data)。

3.2.1 溫鹽時間序列變化比較

三個測站所處位置分別為：SEATS (116°E, 18°N)、HOT (158°W, 22°45’N)、BATS (31°50’N, 64°10’W)。由圖中 3.11(a)可明顯看出，由於受到所處緯度之影響(緯度高，海水溫度低；緯度低，海水溫度高)，溫度呈現上以位於最低緯度的 SEATS 測站為最高，HOT 測站次中，BATS 測站為最低。在季節的變化上，因 BATS 位於較高緯度地區，所以季節溫差變化波動會大於低緯度地區，因此季節的變化最顯著。其中較特別的是，SEATS 測站地處的緯度低於 HOT 測站，但季節變化卻較 HOT 測站大，推測是因為 SEATS 所處的南海海域會受到季風效應的影響。冬季時，由於有東北季風的吹拂，使得表水溫度降低且會海水垂直混和作用加強，造成混合層的深化，將次表層溫度較低的海水帶至表水；在夏季時，海水溫度高，因此層化作用明顯，表水不易和次表水混合，使得 SEATS 測站的季節變化比 HOT 測站大。在年際變化上，SEATS 測站每年約增加 0.0022℃，BATS 測站每年減少 0.024℃，而 HOT 測站每年增加 0.0033℃。

圖 3.11(b) 為鹽度的時間序列圖，由圖可見，基本上三個測站並無明顯之季節性變化。而 BATS 測站的鹽度最高(介於 36.0 和 36.9 之間)，其次是 HOT 測站(介於 34.4 和 35.6 之間)， SEATS 則是最低(介於 33 和 34.7 之間)。由於整個大西洋海域的鹽度皆比太平洋高(圖 3.12；陳，1994)，因此可觀察到 BATS 測站的鹽度明顯比 SEATS 及 HOT 測站高。而同樣位於太平洋的 SEATS 及 HOT 測站，SEATS 測站鹽度卻比 HOT 測站鹽度低，是由於每年有大量淡水注入南海，且年降雨量大於蒸發

量(圖 3.13，Wong et al., 2007)，加上南海為一半封閉性海盆，不易與外界海水交換，使得整個南海海域的鹽度較低，因此由圖中可以觀察到 SEATS 測站的鹽度是最低的。

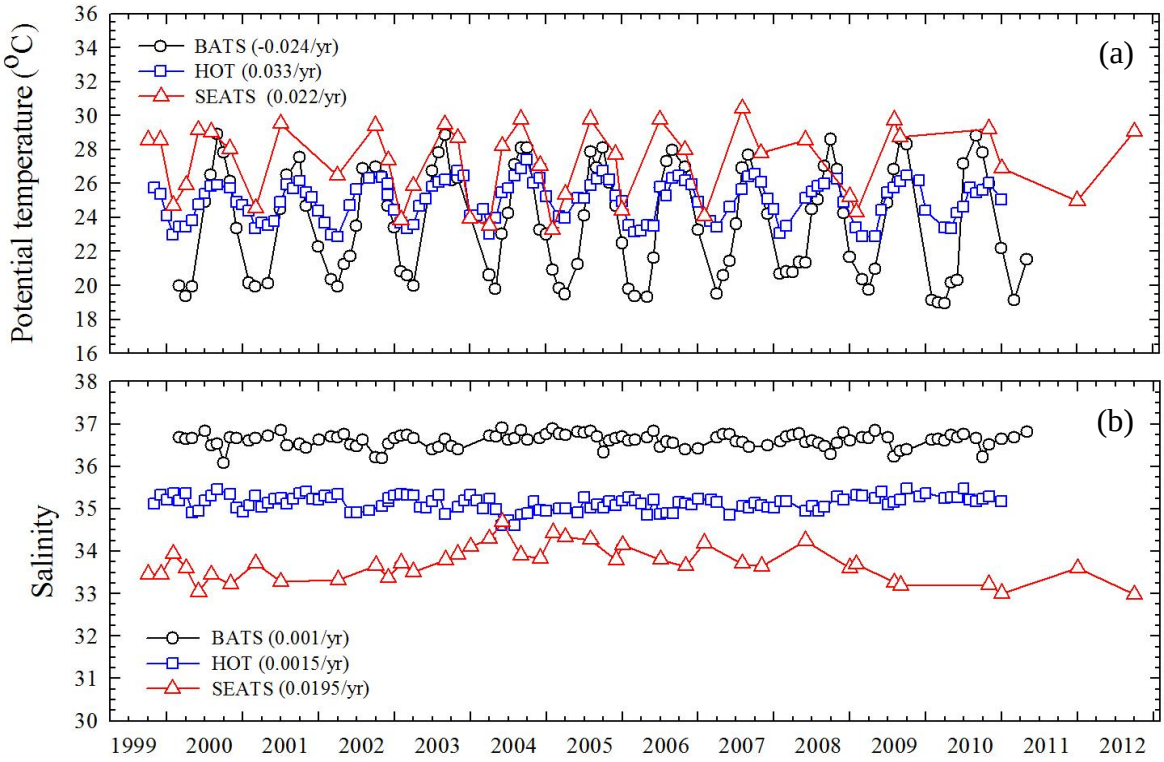

圖 3.11 SEATS 、HOT 及 BATS 測站表水之(a) Potential temperature 及 (b) Salinity 時間序列圖

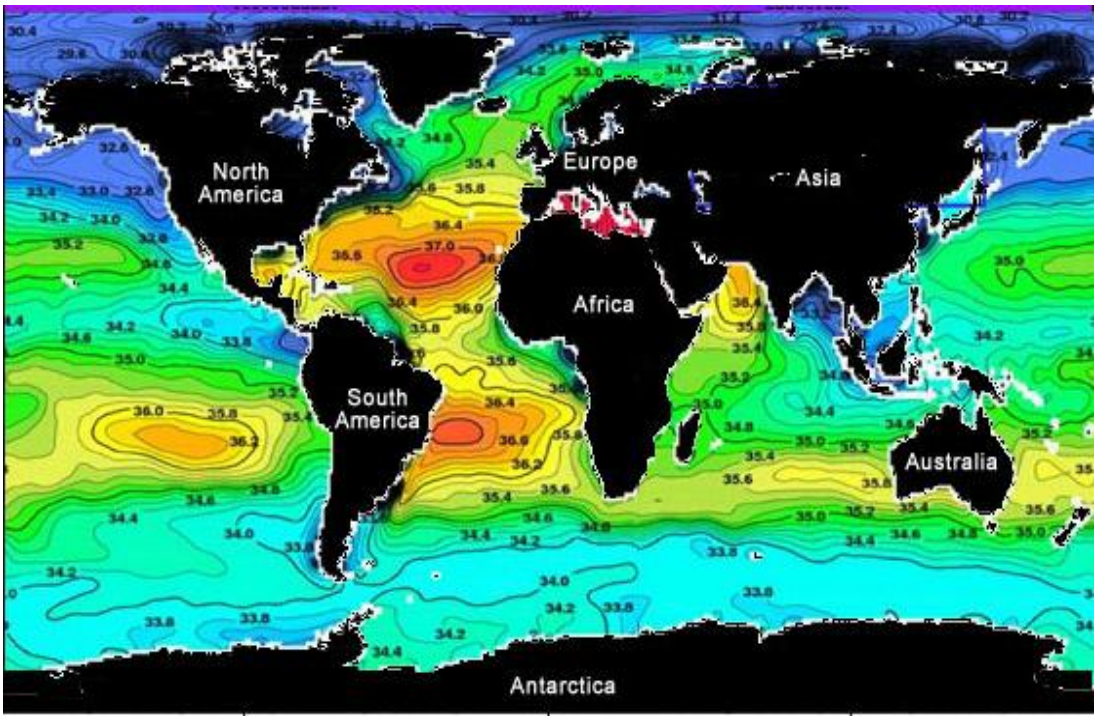

圖 3.12 世界各海域的鹽度水平分布圖(NASA)

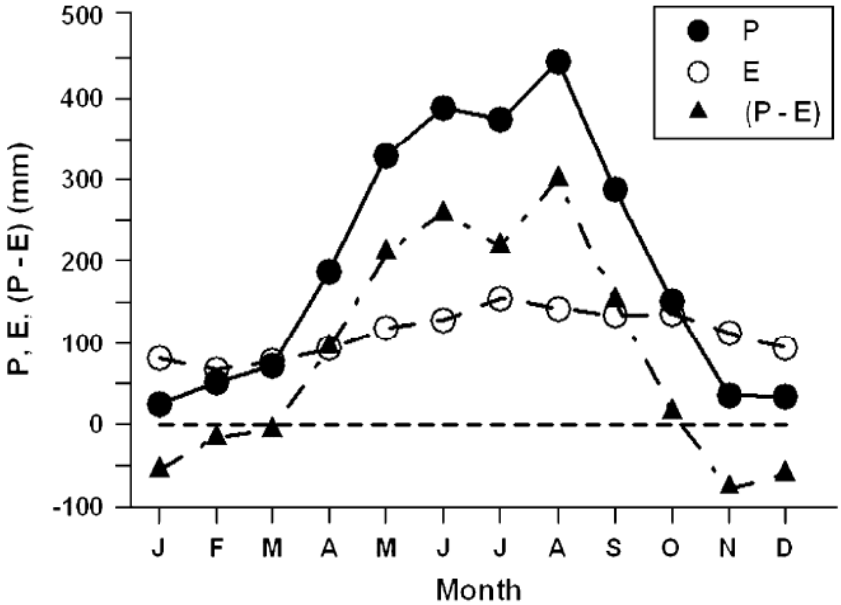

圖 3.13 南海海域月平均之(E)蒸發量、(P)降雨量及(P-E)淨淡水量

(Wong et al., 2007)

3.2.2 碳化學參數時間序列變化比較

圖 3.14(a)、(b)分別為 TA 及 nTA 的時間序列圖，從鹽度的時間序列圖(圖 3.11 b)，以及 TA 的時間序列圖上可以看出，三個測站 TA 的分佈及變化趨勢和鹽度幾乎相同，所以推測 SEATS、HOT 及 BATS 測站控制 TA 變化的主要的因子是鹽度(Bate et al., 1996b ；Millero et al., 1998；Chou et al., 2005)。因為位於大西洋的 BATS 測站鹽度最高，所以使得 TA 的濃度最大(約介於 2366~2408 μmol kg^{-1})。位於太平洋的 HOT 測站次之(約介於 2270~2340 μmol kg^{-1})，而位於邊緣海的 SEATS 測站由於鹽度為最低，因此可見到 TA 濃度最低(約介於 2166~2276 μmol kg^{-1})。將三個測站的 TA 經鹽度標準化後(為 nTA)，可見到 nTA 的變化趨勢變得較為平緩，BATS 測站的 TA 濃度範圍從原本的 2366~2408 μmol kg^{-1} 降為 2264~2307 μmol kg^{-1}，HOT 測站由 2270~2340 μmol kg^{-1} 減至 2293~2318 μmol kg^{-1}，而 SEATS 測站則是由 2166~2276μmol kg^{-1} 減為 2280~2320μmol kg^{-1}。此外，三個測站的 nTA 並無明顯季節性變化。

如 3.1.3 章節中之說明，DIC 會受到溫度、生物作用及垂直混和作用之影響。由圖 3.14 (c)中可見，DIC 濃度大小排列依序為：BATS (約介於 2005~2093 μmol kg^{-1})> HOT (約介於 1948~2014 μmol kg^{-1})> SEATS (約介於 1860~1957 μmol kg^{-1})。位於較高緯度的 BATS 測站由於海水溫度較低，吸收較多人為二氧化碳，且垂直混和作用旺盛，因此造成 BATS 測站 DIC 的濃度明顯比 HOT 及 SEATS 測站高，其季節變化趨勢也最明顯。經鹽度標準化後(圖 3.14 d)，三個測站的 nDIC 值仍

可見到季節性變化。就年際變化來看，BATS 測站 DIC 增加的速率最快(約 2.4 μmol kg^{-1} yr^{-1})，其次是 SEATS 測站(約 1.3 μmol kg^{-1} yr^{-1})，最慢的為 HOT 測站(約 1.0 μmol kg^{-1} yr^{-1})。根據 Bate et al. (2002)及 Gruber and Sarmiento (2002)文章中指出，造成 nDIC 逐年上升的原是由於大氣二氧化碳升高而溶入海水的關係。因此，推測位於較高緯度的 BATS 測站由於吸收較多的人為二氧化碳，因此 nDIC 增加的速率最快。較特別的是，位於最低緯度的 SEATS 測站的速率卻比 HOT 測站快，關於此方面的解釋，將在後面章節做詳細討論。

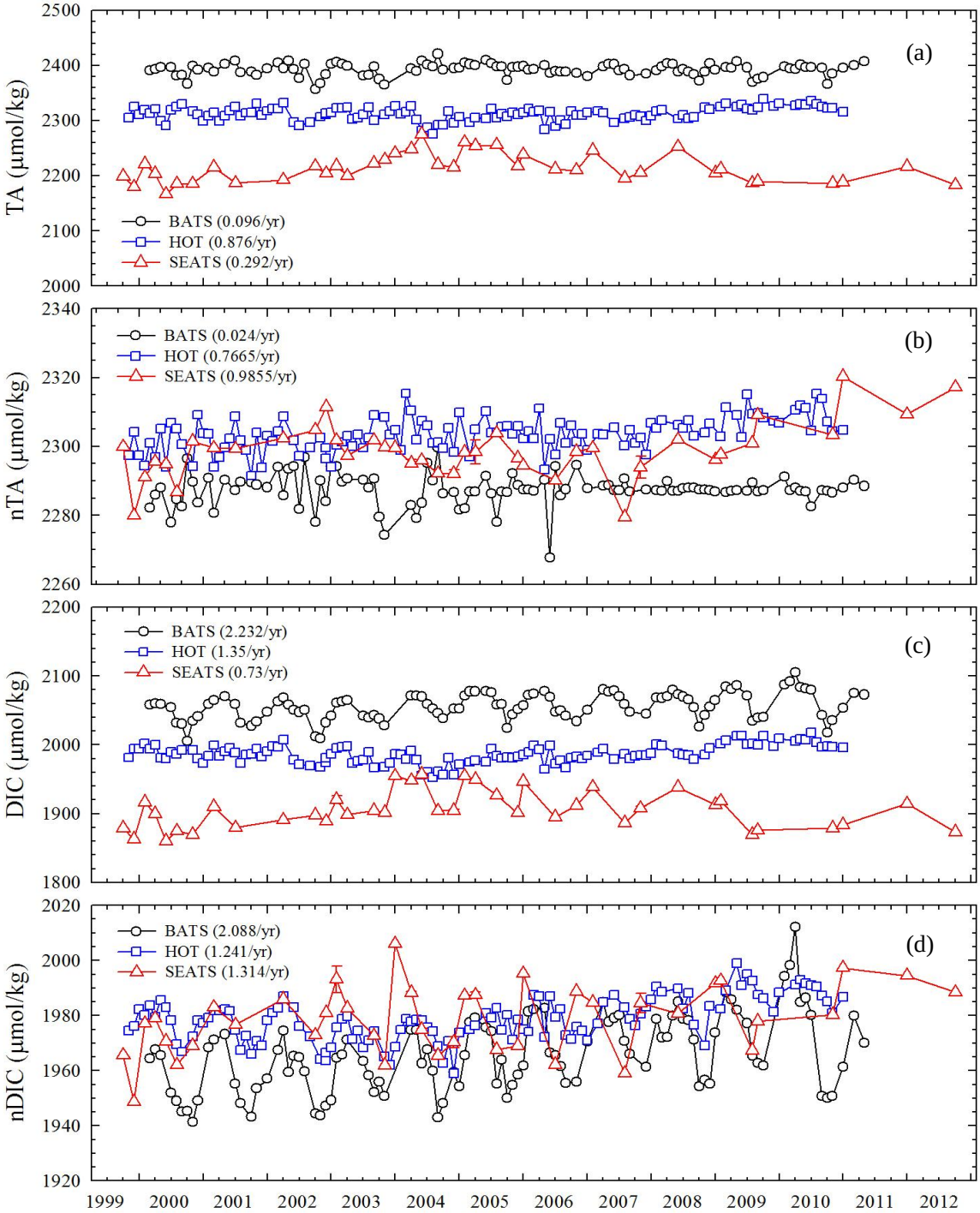

圖 3.14 SEATS、HOT 及 BATS 測站表水之(a)TA、(b)nTA、(c)DIC 及 (d)nDIC 時間序列圖

圖 3.15 為 fCO_2 的時間序列圖，在 3.1.5 章節中曾說明過，fCO_2 會受到溫度、生物作用、海水垂直混和作用及海氣交換作用的影響。但在三個測站都可發現到 fCO_2 的變化與溫度的變化趨勢皆呈現冬低夏高且近乎同步的現象，在冬天時，雖有垂直混和作用讓 fCO_2 上升的現象，但其作用不及溫度使 fCO_2 降低的作用；在夏天時，則有生物作用會消耗 fCO_2，但其作用同樣不及於溫度對 fCO_2 增加之作用，便可見到冬低夏高之季節變化(周，2004)，因此在這三個主要的控制因子是溫度。而 BATS 測站由於位於較高緯度地區，其溫度的季節變化顯著，所以可見 fCO_2 的季節變化趨勢相當明顯，變化範圍為 327.3~458.1 μatm，SEATS 測站次之，其變化範圍介於 339.4~413.6 μatm 之間，而 HOT 測站變化範圍最小，介於 321.3~390.8 μatm。由年際變化來看，BATS 測站上升速率最快(約 2.4 μatm yr^{-1})，SEATS 測站次之(約 2.0 μatm yr^{-1})，HOT 測站最慢(約 1.6 μatm yr^{-1})。

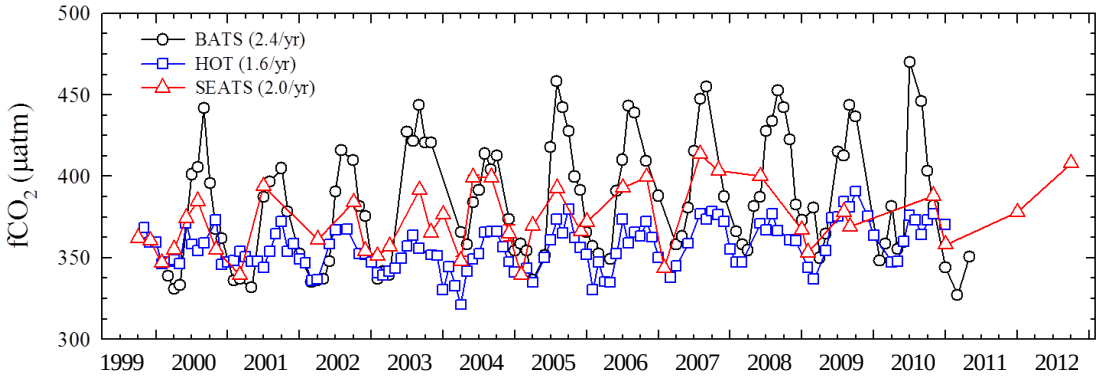

圖 3.15 SEATS、HOT 及 BATS 測站表水之 fCO_2 時間序列圖

為了解全世界不同海域海洋酸化的情況，Feely et al. (2009)利用模式模擬在不同緯度的海域於不同濃度 fCO_2 情況下，pH 和其他參數的變化情況(表 3.1)。由模擬結果可知，由於高緯度地區吸收較多的二氧化碳，因此其酸化的速率下降程度皆高於低緯度地區。

表 3.1 模擬在不同緯度的海域在不同濃度 fCO_2 情況下 pH、Carbonate、Ωc、Ωa 的變化情況 (Feely et al., 2009)

Location	fCO_2 µatm	pH	Δ pH	Carbonate ion µmol kg^{-1}	Δ Carbonate	% Change	Ω_{ar}	Δ Ω_{ar}	% Change	Ω_{ca}	Δ Ω_{ca}	% Change
North Atlantic > 50°N	387	8.040		96.8			1.47			2.34		
	560	7.893	-0.15	71.2	-25.6	-26.5	1.08	-0.39	-26.5	1.72	-0.62	-26.5
	840	7.727	-0.31	49.9	-46.9	-48.4	0.76	-0.71	-48.4	1.21	-1.13	-48.4
North Pacific > 50°N	387	8.032		92.3			1.40			2.24		
	560	7.885	-0.15	67.8	-24.5	-26.5	1.03	-0.37	-26.5	1.65	-0.59	-26.5
	840	7.719	-0.31	47.5	-44.8	-48.5	0.72	-0.68	-48.5	1.15	-1.09	-48.5
Tropical Atlantic	387	8.055		237.5			3.85			5.81		
	560	7.923	-0.13	187.5	-50.0	-21.0	3.04	-0.81	-21.0	4.59	-1.22	-21.0
	840	7.772	-0.28	140.6	-97.0	-40.8	2.28	-1.57	-40.8	3.44	-2.37	-40.8
Tropical Pacific	387	8.035		234.4			3.81			5.71		
	560	7.905	-0.13	185.9	-48.5	-20.7	3.02	-0.79	-20.7	4.53	-1.18	-20.7
	840	7.755	-0.28	139.9	-94.5	-40.3	2.28	-1.54	-40.3	3.41	-2.30	-40.3
Subpolar Atlantic	387	8.052		169.3			2.59			4.02		
	560	7.913	-0.14	129.4	-39.9	-23.6	1.98	-0.61	-23.6	3.07	-0.95	-23.6
	840	7.756	-0.30	93.9	-75.3	-44.5	1.44	-1.15	-44.5	2.23	-1.79	-44.5
Subpolar Pacific	387	8.038		134.5			2.06			3.24		
	560	7.896	-0.14	101.3	-33.2	-24.7	1.55	-0.51	-24.7	2.44	-0.80	-24.7
	840	7.736	-0.30	72.5	-62.0	-46.1	1.11	-0.95	-46.1	1.75	-1.49	-46.1

對照全世界不同海域的時間序列測站(表 3.2)，可以見到除了 SEATS 測站之外，各測站酸化的速率和緯度成正比：SEATS(116°E, 18°N)、HOT(158°W, 22°45’N)、BATS(31°50’N, 64°10’W)、ESTOC(29.10 °N, 15.30 °N)、Is-ts(68 °N, 12.67 °W)，高緯度地區的酸化速率高於低緯度地區。其中以位於最高緯度的 Is-ts 測站酸化速率最快，其餘的

SEATS、HOT、BATS 及 ESTOC 測站的酸化速率較接近(表 3.2 數據引用自 Dore et al., 2009； Bates, 2007； Santana- Casiano et al., 2007；Olafsson et al., 2009)。

可由於表 3.2 所見，觀測各個時間序列測站酸化速率的時間尺度皆不同，因此本研究將取觀測在同樣的時間尺度下(1999~2012)，SEATS、HOT 及 BATS 測站的酸化情況。由圖 3.16 可看出 SEATS、HOT 及 BATS 測站於 1999~2012 年 pH 隨時間的變化趨勢及其酸化速率。其中，BATS 測站 pH 值變化範圍介於 7.97~8.09 之間，其季節變化呈現冬低夏高之季節特徵(Bate, 2001)，且變化及酸化速率居三者之冠(-0.0036/yr)，推測是由於所處區域緯度最高，受人為二氧化碳影響最大，所以酸化速率較快。而 HOT 測站 pH 值範圍介於 8.05~8.11 之間，SEATS 測站則是介於 8.04~8.12 之間。由季節變化上可觀察到 SEATS 測站的季節變化比 HOT 測站大，並且其酸化速率為 HOT 測站的兩倍之上，推測是由於 SEATS 測站位於季風帶區，夏季受到西南季風吹拂，冬季受到東北季風之影響。尤其在冬季時，東北季風強勁的風力會促使上層海水向下傳遞產生對流，使得混合層的深度加深，所以東北季風來臨時的影響最深。

表 3.2 各測站碳化學參數之速率

	unit	SEATS (1999-2012)	HOT (1988-2002)	BATS (1983-2005)	E (199
$pH_{(calcu.)}$	unit yr^{-1}	-0.0018	-0.0017	-0.0017	-0
$fCO_{2(sea)}$ or $pCO_{2(sea)}$	μatm yr^{-1}	2.0	2.5	1.8	
DIC	μmol kg^{-1} yr^{-1}	2.3	2.64	1.27±	
nDIC	μmol kg^{-1} yr^{-1}	1.2	1.22	0.8	
TA	μmol kg^{-1} yr^{-1}	1.6	1.3	0.58	-
nTA	μmol kg^{-1} yr^{-1}	0.18	-0.32	0.06	-

圖 3.17 為 SEATS 混合層深度的時間序列圖，在此定義混合層的深度為：溫度與水深 10m 處之溫度相差 0.5℃以上時之深度(Levitus, 1982)。溫度與鹽度決定了海水的密度，海水密度的穩定性反映出混合層的深淺。穩定度高則層化明顯，混合層較淺；穩定度低則垂直混合作用旺盛，混合層較深。此外，造成混合層深化的另一個原因是風的擾動，由於南海會受到季風的影響，所以因風而產生的混合層變化會比其他低緯度海域明顯。

由圖可見，在 2004~2008 年間，其冬季混合層的深度，比其他年份的深度還深。同時在 3.1 章節中曾提過在此段時間內，鹽度也比其它年分高(圖 3.2 b)，但是 HOT 及 BATS 測站在這段時間內並沒有鹽度較高的現象發生。混合層一旦加深(SEATS 測站的混合層深度平均每年約增加 1.6m)，會將較深部之高 DIC、TA 及低 pH 的次表水帶至表水，使得混合層內整體 pH 值降低，造成酸化速率加快。

筆者將 SEATS、HOT 及 BATS 三個時間序列測站自 1999~2012 年的數據加以計算，結果顯示酸化速率分別為：SEATS=-0.0018/yr、HOT=-0.0007/yr、BATS=-0.0036/yr (圖 3.16)。由結果可發現，其計算結果與表 3.2 的酸化速率不同，這是由於所取的時間尺度不一樣所致。由於本研究以 SEATS 測站的時間尺度為主，因此統一取用 1999~2012 年的數據進行討論。

由於 SEATS 位於近熱帶地區，層化作用良好，不易與次表水混合，因此混合層會較淺(HOT 測站混合層深度可達 150m； BATS 測站混合層可達 300m，Bate and Peters, 2007; Winn et al., 1994)。因此推測在這

段時間內由於混合層的深化之影響，造成 SEATS 測站的酸化速率比 HOT 測站快的原因。

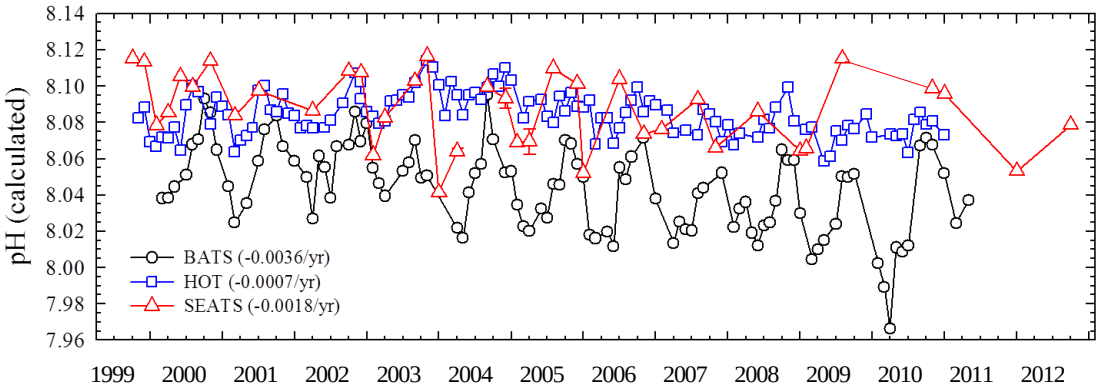

圖 3.16 SEATS、HOT 及 BATS 測站表水之 pH 時間序列圖

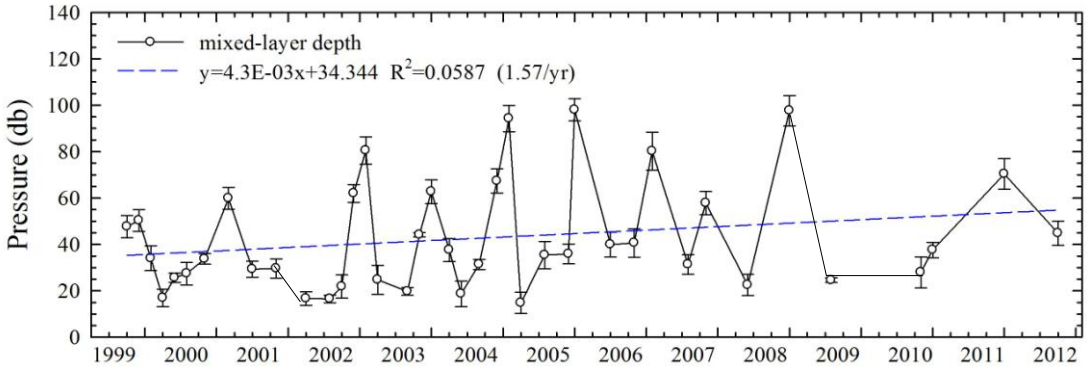

圖 3.17 SEATS 測站 1999 年至 2012 年之混合層時間序列圖

肆、結論

本研究根據1999年9月至2012年9月間共43個航次之溫鹽資料、碳化學參數及其他化學參數等數據探討在SEATS測站表水酸化的的情況，並且與HOT及BATS兩個具有代表性的時間序列測站做比較，討論影響其酸化速率快慢的因素。得到的結果如下：

(一)SEATS測站這13年表水的酸化情況

大氣中二氧化碳進入至海水中，造成海水DIC上升、pH值下降。在SEATS測站nDIC每年以1.3μmol kg^{-1} 的速率逐年上升，而pH則是以每年-0.0018的pH單位下降，這顯示在邊緣海地區同樣的在酸化中。同時，也可藉由$\delta^{13}C_{DIC}$以及CO_2 flux說明大氣二氧化碳入侵的證據。$\delta^{13}C_{DIC}$平均每年下降0.0029 per mil，且和DIC呈現負相關之關係。CO_2 flux的大小，代表海洋對人為二氧化碳吸收的能力，若淨交換通量為負值，則代表海洋為大氣二氧化碳的匯；若淨交換通量為正值，則代表海洋為大氣二氧化碳的源。SEATS測站在夏季秋初明顯是大氣二氧化碳的源，冬季則是匯，春季及秋末大致呈現海氣平衡的狀態。經由計算結果得知，SEATS 測站每年之淨交換通量為正值(0.61±6.24gC m^2 yr^{-1})，為大氣二氧化碳的一個弱“源”。此外，由於海水逐年變酸，造成Ωa及Ωc逐年下降。

(二)SEATS測站與HOT及BATS測站酸化速率比較之結果

三個測站的位置由緯度高低來排列，最高為BATS測站，其次是HOT測站，最低是SEATS測站。其酸化的速率為：

BATS (-0.0036/yr) > SEATS (-0.0018/yr) > HOT (-0.0007/yr)，筆者認為

酸化的速率與緯度有關。高緯度地區(北半球)由於受到較多人為二氧化碳影響，其酸化速率最快(如 BATS 測站)。而位於最低緯度的 SEATS 測站的酸化速率卻比 HOT 測站快，推測原因為 SEATS 測站混合層深度逐年加深(約 1.6m/yr)所造成。由於 SEATS 位於近熱帶地區，混合層都相當淺，因此混合層一旦加深，便會帶來更多下方較高 DIC、TA 及低 pH 的次表水至表水，造成整體酸化速率加快。在 2004~2008 年間，其冬季混合層的深度，明顯較其他年份深，同樣在鹽度時間序列部分也有觀測到同樣的現象，但比較 HOT 及 BATS 兩測站在這對時間並未有此現象發生，唯獨在 SEATS 測站才有，故推測 SEATS 測站是因為混合層的深化，造成酸化速率較快。

參考文獻

中文部分

陳鎮東，1994。海洋化學。國立編譯館，272 頁。

陳鎮東，2001。南海海洋學。國立編譯館，506 頁。

周文臣，2004。南海時間序列測站海水之碳化學參數與碳-13 之垂直分佈及其在混合層中的季節變化。國立中山大學海洋地質及化學研究所博士論文，211 頁。

劉青琳，2001。南海與台灣海峽溶解態與顆粒態有機碳、氮、磷之分佈。國立中山大學海洋地質及化學研究所碩士論文，128 頁。

林信吉，2003。澎湖水道南端化學水文之季節變化。國立中山大學海洋地質及化學研究所博士論文，95 頁。

彭宗仁，劉滄棽，林幸助，2006。穩定同位素在農業及生態環境上之應用。台灣農業研究， 12 頁。

孫湘平，1995。中國的海洋，商務印書館，209 頁。

Bates, N. R. (2001), Interannual changes of oceanic CO_2 and biogeochemical properties in the Western North Atlantic subtropical gyre, *Deep Sea Res*., *Part II*, *48*(8-9), 1507–1528.

Bates, N. R. (2002), Interannual variability in the global ocean uptake of CO_2, *Geophys. Res. Lett*., *29*(5), 1059–1063.

Bates, N. R. (2007), Interannual variability of the oceanic CO_2 sink in the subtropical gyre of the North Atlantic Ocean over the last 2 decades, *J. Geophys. Res*., *112*, C09013, doi:10.1029/2006JC003759.

Bates, N. R., A. F. Michaels, and A. H. Knap (1996), Alkalinity changes in the Sargasso Sea: geochemical evidence of calcification?, *Mar. Chem*., *51*, 347–358.

Bates, N. R., A. F. Michaels, and A. H. Knap (1996), Seasonal and interannual variability of the oceanic carbon dioxide system at the U.S. JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Site, *Deep Sea Res*., *Part II*, *43*, 347–383.

Bates, N. R., and A. J. Peters (2007), The contribution of atmospheric acid deposition to ocean acidification in the subtropical North Atlantic Ocean, *Mar. Chem*., *107*(4), 547–558.

Chao, S. Y., P. T. Shaw, and S. Y. Wu (1996), El Nino modulation of the South China Sea circulation, *Prog. Oceanog*., *38*, 51–93.

Chen, C. T. A., and M. H. Huang (1996), A Mid-Depth Front Separating the South China Sea Waterand the Philippine Sea Water, *J. Oceanogr*., *52*, 17–25.

Chen, C. T. A., W. P. Hou, T. Gamo, and S. L. Wang (2006), Carbonate-

related parameters of subsurface waters in the West Philippine, South China and Sulu Seas, *Mar. Chem.*, *99*, 151–161.

Chou, W. C., D. D. D. Sheu, C. T. A. Chen, S. L. Wang, and C. M. Tseng (2005), Seasonal variability of carbon chemistry at the SEATS timeseries site, northern South China Sea between 2002 and 2003, *Terr. Atmos. Oceanic Sci*., *16*, 445–465.

Diskson, A. G. (1993), pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale, *Deep Sea Res*., *Part I*, *40*(1), 107–118.

Dickson, A. G., and F. J. Millero (1987), A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media, *Deep Sea Res*., *Part I*, *34*, 1733–1743.

DOE (1994), Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water. In Dickson A. G., Goyet C. (Eds), U.S. Department of Energy CO_2 science Team Report, version 2, unpublished manuscript.

Doney, S. C. (2006), The Dangers of Ocean Acidification, *Scientific American*, *294*, 58–65, doi:10.1038/scientificamerican0306-58.

Doney, S. C., V. J. Fabry, R. A. Feely, and J. A. Kleypas (2009), Ocean acidification:The other CO_2 problem, *Annu. Rev. Mar. Sci*., *1*, 169–192, doi:10.1146/annurev.marine.010908.163834.

Dore, J. E., R. Lukas, D. W. Sadler, M. J. Church, and D. M. Karl (2009), Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific, *Tellus*, *106*(30) , 12235–12240.

Feely, R. A., T. Takahashi, R. Wanninkhof, M. J. McPhaden, C. E. Cosca, S. C. Sutherland, and M. E. Carr (2006), Decadal variability of the

air-sea CO_2 fluxes in the equatorial Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, *111*, C08S90, doi:10.1029/2005JC003129.

Feely, R. A., S. C. Doney, and S. R. Cooley (2009), Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO_2 world, *Oceanogr.*, *22*(4), 36–47, doi:10.5670/oceanog.2009.95.

Gong, G. C., K. K. Liu, C. T. Liu, and S. C. Pai (1992), The chemical hydrography of the south china sea west of luzon and a comparison, *Terr. Atmos. Oceanic Sci.*, *3*, 587–602.

Gran, G. (1952), Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, Analyst, 77pp.

Gruber, N., and J. L. Sarmiento (2002), Biogeochemical/physical interactions in elemental cycles, in The Sea: *Biological-Physical Interactions in the Oceans*, edited by A. R. Robinson et al., pp. 337–399, John Wiley, Hoboken, N. J.

Guggenheim, E. A. (1967), An advanced treatment for chemists and physicists, Thermodynamics 5th ed., 390, North-Holland.

Hu, J., H. Kawamura, H. Hong, and Y. Qi (2000), A Review on the Currents in the South China Sea: Seasonal Circulation, South China Sea Warm Current and Kuroshio Intrusion, *J. Oceanogr.*, *56*, 607–624.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (1995), *Climate Change 1995: Second Assessment*, edited by O. Mundial et al., 572 pp., Cambridge Univ. Press, New York.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2001), *Climate Change 2001: The Scientific Basis is the most comprehensive and*

up-to-date scientific assessment of past, present and future climate change, edited by J. T. Houghton et al., 881pp., Cambridge Univ. Press, New York.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2007), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by S. Solomon et al., 996 pp., Cambridge Univ. Press, New York.

Keeling, C. D., and T. P. Whorf (2004), Atmospheric CO_2 records from sites at the SIO air sampling network, in Trends Online: A Compendium of Data on Global Change, *Carbon Dioxide Inf. Anal. Cent*., Oak Ridge Natl. Lab., U.S. Dep. of Energy, Oak Ridge, Tenn., doi:10.3334/CDIAC/atg.012.

Ken, C., and E. W. Michael (2003), Anthropogenic carbon and ocean pH, *Nature*, *425*, 365.

Körtzinger, A., P. D. Quay, and R. E. Sonnerup (2003), Relationship between anthropogenic CO_2 and the ^{13}C Suess effect in the North Atlantic Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, *17*(1), 1005, doi:10. 1029/2001GB001427.

Lee, K., F. J. Millero, R. H. Byrne, R. A. Feely, and R. Wanninkhof (2000), The recommended dissociation constants for carbonic acid in Seawater, *Geophys. Res. Lett.*, *27*, 229–232.

Levitus, S. (1982), Climatological atlas of the world ocean, National Oceanic and Atmospheric Administration, Rockville, Maryland, 173 pp.

Lueker, T. J., A. G. Dickson, C. D. Keeling (2000), Ocean pCO_2 calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K_1 and K_2: validation based on laboratory measurements of CO_2 in gas and seawater at equilibrium, *Mar. Chem.*, *70*, 105–119.

Levelt-Sengers, J. M., and H. M. Klein (1971), Pressure-Volume-Temperature Relationships of Gases: Virial Coefficients. Heat Division, U. S. National Bureau of Standards. AEDC TR-71-39.

Lewis, E., and D. W. R. Wallace (1998), Program developed for CO_2 system calculations, *Carbon Dioxide Inf. Anal. Cent. Rep. ORNL/CDIAC*, *105*, Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, TN, USA.

Liang. W. D., J. C. Jan, and T. Y. Tang (2000), Climatological wind and upper ocean heat content in the South China Sea, *Acta Oceanogr. Taiwanica*, *38*(2), 91–114.

Lomas, M. W., and N. R. Bates (2004), Potential controls on interannual partitioning of organic carbon during the winter/spring phytoplankton bloom at the Bermuda Atlantic time-series study (BATS) site, *Deep Sea Res., Part I*, *51*, 1619–1636.

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, doi:10.4319/lo.1973.18.6.0897.

Millero, F. J., K. Lee, and M. Roche (1998), Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Mar. Chem.*, *60*, 111–130.

Nitani, H. (1972), Beginning of the Kuroshio. p. 129–163. In *Kuroshio—Its Physical Aspects*, ed. by H. Stommel and K.Yoshida, University of

Washington Press, Seattle.

Olafsson, J., S. R. Olafsdottir, A. Benoit-Cattin, M. Danielsen, T. S. Arnarson, and T. Takahashi (2009), Rate of Iceland Sea acidification from time series measurements, *Biogeosciences*, *6*, 2661–2668.

Sabine, C. L., et al. (2004), The oceanic sink for anthropogenic CO_2, *Science*, *305*, 367– 371.

Santana-Casiano, J. M., G. D. Melchor and E. F. Gonzàlez-Dàvila (2007), Interannual variability of the upper ocean carbon cycle in the northeast Atlantic Ocean, *Geophys. Res. Lett*., *34*, L07608, doi:10.1029/2006GL028145.

Sheu, D. D., W. C. Chou, C. L. Wei, W. P. Hou, G. T. F. Wong, and C. W. Hsu (2010), Influence of El Niño on the sea-to-air CO_2 flux at the SEATS time-series site, northern South China Sea, *J. Geophys. Res*., *115*, C10021, doi:10.1029/2009JC006013.

Siegenthaler, U., and J. L. Sarmiento (1993), Atmospheric carbon dioxide and the ocean, *Nature*, *365*, 119–125, doi:10.1038/365119a0.

Takahashi, T., J. Olafsson, J. G. Goddard, D. W. Chipman, and S. G. Sutherland (1993), Seasonal variation of CO_2 and nutrients in the highlatitude surface oceans: A comparative study, *Global Biogeochem. Cycles*, *7*, 843– 878.

Tseng, C. M., G. T. F. Wong, W. C. Chou, B. S. Lee, D. D. Sheu, and K. K. Liu (2007), Temporal variations in the carbonate system in the upper layer at the SEATS station, *Deep Sea Res*., *Part II*, *54*, 1448–1468, doi:10.1016/j.dsr2.2007.05.003.

Turley, C., J. C. Blackford, S. Widdicombe, D. Lowe, P. D. Nightingale

and A. P. Rees (2006), Reviewing the Impact of Increased Atmospheric CO_2 on Oceanic pH and the Marine Ecosystem, *Avoiding Dangerous Climate Change*, 65–70, Cambridge University Press.

Walsh, J. J. (1989), Total dissolved nitrogen in the seawater: a new-high-temperature combustion method and a comparison with photo-oxidation, *Mar. Chem.*, *26*(4), 295–311.

Wanninkhof, R. (1992), Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.*, *97*(C5), 7373–7382, doi:10.1029/92JC00188.

Wanninkhof, R., and W. R. McGillis (1999), A cubic relationship air-sea CO_2 exchange and wind speed, *Geophys. Res. Lett.*, *26*, 1889–1892.

Weiss, R. F. (1974), Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas, *Mar. Chem.*, *2*, 203–215.

Winn, C. D., F. T. Mackenzie, C. J. Carrillo, C. L. Sabine, and D. M. Karl (1994), Air-sea exchange of carbon dioxide in the North Pacific Subtropical Gyre: Implications for the global carbon budget, *Global Biogeochem. Cycles*, *8*(2), 157–163.

Wong, G. T. F., T. L. Ku, M. Mulholland, C. M. Tseng, and D. P. Wang (2007), The SouthEast Asian Time-series Study (SEATS) and the biogeochemistry of the South China Sea-An overview, *Deep Sea Res.*, *Part II*, *54*, 1434–1447, doi:10.1016/j.dsr2.

Yutaka W. W., T. Chiba, and T. Tanaka (2011), Recent change in the oceanic uptake rate of anthropogenic carbon in the North Pacific subpolar region determined by using a carbon-13 time series, *J.*

Geophys. Res., 116, C02006, doi:10.1029/ 2010J C006199.

Zeebe R. E. and Wolf-Gladrow (2001), CO_2 in seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes, 1st Edition.

網站資料

Mauna Loa Record (http://esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)

HOT station data (http://hahana.soest.hawaii.edu/hot/hot_jgofs.html)

BATS station data (http://bats.bios.edu/index.html)

NASA (http://aquarius.nasa.gov/education-salinity.php)