

國立中山大學海洋地質及化學研究所

碩士論文

南海時間序列測站 2002-2004 年間溶解態無機碳之時序變化: 淨族群生產力之評估

Temporal variability of dissolved inorganic carbon at SEATS site:

estimation of net community production (2002-2004)

指導教授:許德惇 博士

研究生:施詠嚴 撰

中華民國 九十四 年六月

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 研究生施詠嚴(學號: M925030009) 所提論文

南海時間序列測站 2002-2004 年間溶解態無機碳

之時序變化:淨族群生產力之評估

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

指導教授(可免)_____

系主任/所長(可免)_____

博碩士論文授權書

(國科會科學技術資料中心版本 93.2.6)

本授權書所授權之論文為本人在___ 國 立 中 山__大學(學院) 海洋地質及化學 研究

所______組_九十三 學年度第 二 學期取得 碩 士學位之論文。

論文名稱:南海時間序列測站 2002-2004 年間溶解態無機碳之時序變化:淨族群生產力之評估

■同意 □不同意

本人具有著作財產權之論文全文資料,授予<u>行政院國家科學委員會</u>科學技 術資料中心(或其改制後之機構)、國家圖書館及本人畢業學校圖書館,得 不限地域、時間與次數以微縮、光碟或數位化等各種方式重製後散布發行 或上載網路。

本論文為本人向經濟部智慧財產局申請專利(未申請者本條款請不予理會) 的附件之一,申請文號為:_____,註明文號者請將全文資料延後 半年再公開。

■同意 □不同意

本人具有著作財產權之論文全文資料,授予教育部指定送繳之圖書館及本 人畢業學校圖書館,為學術研究之目的以各種方法重製,或為上述目的再 授權他人以各種方法重製,不限地域與時間,惟每人以一份為限。

上述授權內容均無須訂立讓與及授權契約書。依本授權之發行權為非專屬性發行 權利。依本授權所為之收錄、重製、發行及學術研發利用均為無償。上述同意與不同意 之欄位若未鉤選,本人同意視同授權。

指導教授姓名: 許德惇

研究生簽名: 市民最大的	學號:	M925030009
--------------	-----	------------

日期:民國 94 年 6 月 23 日

 本授權書(得自<u>http://sticnet.stic.gov.tw/sticweb/html/theses/authorize.html</u>下載 或至<u>http://www.stic.gov.tw</u>首頁右下方下載)請以黑筆撰寫並影印裝訂於書名頁之次頁。

2. 授權第一項者,請確認學校是否代收,若無者,請個別再寄論文一本至台北市(106-36)和平 東路二段106號1702室 國科會科學技術資料中心 黃善平小姐。(本授權書諮詢電 話:02-27377606 傳真:02-27377689)

致謝

民國 82 年踏入中正國防幹部預備學校,開始我的軍旅生涯;民國 92 年進入中山 大學海洋地質及化學研究所,暫別紀律嚴整的部隊作息,加入這充滿自由學風的校園生 活。感謝過去教導過我的師長,讓我一路走來總是順境比逆境多;感謝海軍各级長官對 資淺軍官的提攜,讓我得以專心進修而全然無後顧之憂;感謝海地化所這大家庭,為我 擋風遮雨,提供優質的學習機會與環境。

指導教授一許德惇 老師,為我傳道、授業、解惑;同父兄般,讓我完成終身大事 並不時展開豐厚的羽翼照護實驗室的每一個人;也同部隊長官般,時時告誠著我,讀書 不忘救國,救國不忘讀書。實驗室的大師兄一周文臣 博士,總是不厭其煩、不辭辛勞 的為我一遍又一遍、一次又一次的解決課業及生活上的諸多疑難雜症。溫文儒雅的洪老 師,總是讓人難忘他的微笑;德高望重的鍾老師,總讓人感受到其巍巍的長者風範;「望 之儼然,即之也溫,聽其言也屬」的陳老師,在其嚴肅外表的背後,總會令人不經意的 發現他在關心學生;平易近人的劉老師,總是帶給大家輕鬆的氣息;細膩熱心,亦有「海 洋之花」封號的林老師,總像個讓人又愛又敬的大姊姊;神秘的袁老師,最後終於讓我 在專題討論〔四〕,拜見了他的尊顏。所辦的莊姐、王姐、陳大哥及有點迷糊的小蜜阿 姨,實驗室的蓮珠姐、已離職的南哥、小郭學長及打籃球同一隊的幸霖,同窗七百多天 的佳 5 人 7 / 、雅雯、老王、衎昕、老鄉、政臻、小黃狗、向之 7 / / 、大陸王皮、媖 姑、慧英,魚論是生活中的瑣事、課業上的難題、人生的無奈及心情的煩悶,皆能不吝 惜的幫助我、告訴我、配合我及陪伴我。家中父母親、妻子、二佬及胖三給我的支持與 鼓勵,讓我獲得喝采的同時,不會因為得意而忘了回步;讓我身心疲憊時,也隨時想起 有個溫馨的避風港,等我重新整備再出發。

「得之於人者太多,出之於已者太少」,這失衡的關係中,當下唯一我能做的就是 道出無盡的感謝及感恩之意,期待一天,當我羽翼漸豐之時,希望亦能秉持父母親、師 長、同袍給予的溫暖,再次將它散撥於我所踏過的每一片土地上,讓更多人感受到光明 與希望。

L

摘要

本研究所採用的數據為 2002 年 3 月至 2004 年 11 月間,於南海北部(18°N 116°E) 進行的東南亞時間序列研究(South East Asia Time-series Study) 13 個探測航次所測得之 溶解態無機碳(dissolved inorganic carbon; DIC)、鹼度(titration alkalinity; TA)、硝酸鹽 及亞硝酸鹽(nitrate + nitrite; N+N)等化學水文參數。觀測期間標準化 DIC (nDIC = DIC x 33.8/S)呈現明顯的季節性變化:即秋冬季時遞增,春夏季時遞減(drawdown)。其中秋冬 遞增的原因,主要是低溫及季風效應所造成混合層深化的影響,春夏遞減的原因,則主 要為生物作用所造成。

春夏季時(3-8月)混合層中碳的收支平衡(carbon budget)計算結果如下:海氣交換 -0.48±0.31(輸出)、水平傳送 -0.70±0.86(輸出)及垂直擴散 2.50±0.59(輸入) mmol m⁻² day⁻¹。由上述結果所計算出的淨族群生產力(net community production; NCP) -4.47 ± 1.98(輸出) mmol m⁻² day⁻¹ 與 nDIC 在春夏季遞減的通量(-3.15±2.23 mmol m⁻² day⁻¹)極為 相近,因此可以確認造成 nDIC 在春夏季遞減的主要原因為生物作用。此外 NCP 與前 人在南海研究所得之新生產力(new production)及輸出生產力(export production)相當吻 合,所以表明了春夏季時南海混合層中 carbon system 應該相當接近於穩定的狀態(steady state)。

依 Redfield 之 C:N 比(106:16)換算,得知欲維持上述之 NCP 所需的氮鹽總量(N_{ncp}) 為 0.67 ± 0.30 mmol m⁻² day⁻¹。春夏季時混合層中氮鹽的收支平衡計算結果如下: 垂直 擴散 0.20 ± 0.04、大氣濕沉降 0.03 ± 0.01、大氣乾沉降 0.04 ~ 0.08 (估計值)及生物固氮 量(Trichodesmium 和 Richelia intra.) 0.02 ~ 0.13 mmol m⁻² day⁻¹。依照上述估算之總和僅 足以提供 50 ~ 70%的 N_{ncp} ,顯示 SEATS 測站混合層中應有其它氮鹽的來源。

近來在北太平洋副熱帶海域的研究指出,體型小於 10 µm 之單細胞固氮藍綠藻 (unicellular Cyanobacteria)其固氮作用是新生產力另一主要的來源。在南海利用顯微鏡觀 察及基因(nifH)比對的初步探測亦已證實此種具固氮能力小型藻種的存在,因而其可能 為上述氮鹽不足之來源。

Abstract

Dissolved inorganic carbon (DIC), titration alkalinity (TA), and nitrate + nitrite (N+N) are measured from seasonal cruises at the time-series site SEATS in the northern South China Sea (18°N 116°E) between March 2002 and November 2004. The most distinctive feature of the annual nDIC (DIC normalized to a constant salinity of 33.8) cycle is an increase in wintertime and a decrease in summertime (March–August). The nDIC drawdown (-3.15 \pm 2.23 mmol m⁻² day⁻¹) at summertime is mainly attributed to biological uptake of DIC.

The other terms in the DIC budget calculation, i.e. the carbon fluxes of air-sea CO₂ gas exchange, horizontal advection and vertical diffusion, are estimated to be -0.48 ± 0.31 , -0.70 ± 0.86 , and 2.50 ± 0.59 mmol m⁻² day⁻¹, respectively. Accordingly, results from the DIC budget calculation reveals a net community production (NCP) of -4.47 ± 1.98 mmol m⁻² day⁻¹. This calculated NCP from our data is in good agreement with the export and new production previously reported in the South China Sea. The consistency demonstrates that carbon system is almost in a steady state during summertime at SEATS.

According to the Refield C : N ratio of 106 : 16, a flux of $0.67 \pm 0.30 \text{ mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ of bioavailable nitrogen (N_{bio}) is needed to sustain the calculated NCP. The source terms in the N_{bio} budget calculation, i.e. the nitrogen fluxes of vertical diffusion, wet deposition, dry deposition and the contribution from the putative nitrogen-fixing cyanobacteria *Trichodesmium* and *Richelia intra*., are estimated to be 0.20 ± 0.04 , 0.03 ± 0.01 , $0.04 \sim 0.08$, and $0.02 \sim 0.13 \text{ mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$, respectively. It thus seems that all the source terms can only collectively account for 50 ~ 70% N_{bio} needed to support the estimated NCP.

With this regard, unicellular cyanobacteria, which have been reported as an important N_2 -fixer in the subtropical North Pacific and identified by the nitrogenase genes (nifH) in the small size (less than 10 µm) fraction of plankton at the SEATS site, may attribute to the insufficiency in N_{ncp} sources.

致	.謝		Ι
中	文摘要	Б <	Π
英	文摘要	Б]	Ш
目	錄]	IV
圖	目錄		VII
表	目錄		/Ⅲ
壹	、緒論		-1
	1.1	前言	·1
	1.2	研究區域	.3
	1.3	東南亞時間序列研究之緣起	.3
貳	、研究	材料及方法	-5
	2.1	研究材料	.5
	2.2	研究方法	.5
	2.2.1	海水水樣採集	.5
	2.2.2	海水中溶解態無機碳(DIC)測定	-5
	2.2.3	海水中總滴定鹼度(TA)測定	7
	2.2.4	海水中溶解態無機碳之碳同位素組成(δ ¹³ C _{DIC})測定	.8
	2.2.5	海水中二氧化碳分壓(fCO ₂)的計算	-8

2.3	精密度(precision)及準確度(accuracy)的評估	9
2.3.1	溶解態無機碳(DIC)及總滴定鹼度(TA)	9
2.3.2	溶解態無機碳之碳同位素組成(δ ¹³ C _{DIC})	9
2.3.3	海水中二氧化碳分壓(fCO2)	10
叁、結果	與討論	11
3.1	各化學水文參數之垂直分佈	11
3.1.1	溫鹽資料	11
3.1.2	碳化學參數及硝酸鹽和亞硝酸鹽(nitrate+nitrite; N+N)之垂直分佈	12
3.2	混合層中各參數之季節性變化	14
3.2.1	混合層溫度、鹽度、深度之季節性變化	14
3.2.2	混合層中 nDIC、nTA、fCO ₂ 、δ ¹³ C _{DIC} 之季節性變化	15
3.3	混合層中 nDIC 之收支平衡	17
3.3.1	觀測期間 nDIC 減少(drawdown)之碳通量(Fobs)	18
3.3.2	海氣交換之碳通量(Fgas)	19
3.3.3	水平運送之碳通量(F _{adv})	20
3.3.4	垂直擴散之碳通量(F _{diff})	22
3.3.5	生物作用之碳通量(Fncp)	24
3.3.6	Fncp與前人研究之比較	24
3.3.7	BATS、HOT 及 SEATS 測站碳收支平衡(carbon budget)之比較	25

	3.4	混合層中氮鹽之收支平衡	-26
	3.4.1	維持混合層中生物生長所需之氮鹽(N _{ncp})	-27
	3.4.2	由垂直擴散輸入混合層氮鹽通量(N _{diff})	-28
	3.4.3	由大氣濕沉降輸入混合層之氮鹽通量(N _{wet})	-28
	3.4.4	由陸源懸浮顆粒輸入混合層之氮鹽通量(Ndry)	29
	3.4.5	由生物固氮作用輸入混合層之氮鹽通量(N _{fix})	-30
	3.4.6	混合層中 N _{tot} 與 N _{ncp} 供需失衡	-31
	3.4.7	不同碳、氮比下 N _{tot} 與 N _{ncp} 之供需關係	32
	3.4.8	小型單細胞藍綠藻(<10 µm)的固氮貢獻	-31
肆	、結論		-34
參	考文鬳	<i>է</i>	-59

圖目錄

圖 1.1	東沙及南沙島氣象站風場棍棒圖	-36
圖 1.2	研究測站位置圖	-37
圖 2.1	DIC 測量精準度評估圖	-38
圖 2.2	TA 測量精準度評估圖	-39
圖 3.1	SEATS 時間序列測站溫鹽圖(a)及溫鹽垂直分佈圖(b)	-40
圖 3.2	2002 年 3 月至 2004 年 11 月間各航次 nDIC、nTA、δ ¹³ C _{DIC} 、N+N 之平均值	缸
	分佈範圍的垂直變化圖	-41
圖 3.3	SEATS 測站混合層溫(a)、鹽(b)及深度(c)之時序變化	-42
圖 3.4	SEATS 測站混合層中 nDIC (a)及 nTA (b)之時序變化	-43
圖 3.5	SEATS 測站混合層中 fCO ₂ (a)及δ ¹³ C _{DIC} (b)之時序變化	-44
圖 3.6	海洋與大氣中 fCO2 隨時間變化圖	-45
圖 3.7	DIC 水平濃度增量(increment)測線圖	-46
圖 3.8	東西向(a)及南北向(b)各測線DIC之線性迴歸分析結果	-47
圖 3.9	夏季時 SEATS 測站混合層下方之密度垂直梯度	-48
圖 3.10	夏季時SEATS 測站混合層下方之DIC 垂直濃度梯度	-49
圖 3.11	SEATS 測站混合層中 nDIC 與 N+N 隨時間變化圖	-50
圖 3.12	SEATS测站夏季混合層下方N+N之垂直濃度梯度	-51
圖 3.13	東亞地區空氣品質監測站位置及雨水中硝酸鹽濃度分佈等值圖	-52

表目錄

表 2.1	2003年10月至2004年11月各航次之編號、探測日期及採樣深度53
表 2.2	DIC、TA及fCO2之精準度評估54
表 2.3	各航次2000m-3500m海水中δ ¹³ C _{DIC} 分析結果54
表 2.4	本實驗室與 Dr. Spero 實驗室針對南海 2、400 及 1500m (1、2、3)水樣δ ¹³ C _{DIC}
	之分析結果比較表54
表 3.1	SEATS 時間序列測站 2002 年至 2004 年夏季混合層中碳的收支平衡55
表 3.2	BATS、HOT 及 SEATS 測站夏季時混合層中碳收支平衡(carbon budget)比較表
	56
表 3.3	BATS、HOT 及 SEATS 测站中碳收支平衡(carbon budget)差異比較表57
表 3.4	SEATS 時間序列測站混合層中氮鹽的收支表58

壹、緒論

1.1 前言

大氣、陸地生物圈和海洋是地表碳循環系統中三個主要的儲存庫 (reservoir)。其中海洋的碳儲量遠遠高於大氣及陸地生物圈兩者之總和 (Siegenthaler and Sarmiento, 1993),故其碳循環微量的變動,即可造成大氣 中二氧化碳濃度劇烈的變化。換言之,欲了解大氣中二氧化碳濃度變化的 趨勢,首先必須能釐清控制海洋碳循環變化的諸種作用機制。

海洋與大氣之間,二氧化碳的交換主要是透過物理幫浦(physical pump) 及生物幫浦(biological pump)來進行。所謂的物理幫浦是指大氣中的二氧化 碳,藉由海氣的交換溶解到海水後,再藉由溫鹽環流(global conveyor belt), 由大西洋經印度洋至太平洋,緩慢地將二氧化碳帶至並累積在深洋中,進 而能有效地降低大氣中二氧化碳的濃度(Feely *et al.*, 2001)。

而生物幫浦是指透光層中,浮游植物進行光合作用時,使用海水中的 溶解態無機碳(dissolved inorganic carbon),並將其轉換成有機質,雖然大部 分的有機質(~90%)會在上層海水死亡、分解後再重複地循環使用,但是仍 有少部分的有機質(~10%),會沉降至較深的海水中才開始分解,甚至還有 更小的一部分(~0.1%)可被永遠埋藏在沉積物中(Sarmiento et al., 1995)。故 透過生物幫浦的運作,上層海水中的無機碳可向深海輸送甚至儲存於沉積 物中。因此其作用的強弱,具有調節大氣中二氧化碳濃度的能力。

一般而言,生物幫浦的強弱可以新生產力(new production; NP)、輸出 生產力(export production; EP)和淨族群生產力(net community production; NCP)三種量化的結果來加以描述。理論上此三者在大洋中若達到穩定的狀 態(steady state)時,其量化的結果應該相同(Chen, 2003),但由於其各自測量 方法之侷限和迥異,實際獲致的結果往往不盡相同。例如,以¹⁵N標訂法 測量海水中的硝酸鹽新生產力(nitrate-based new production),在貧營養鹽海 域由於忽略了生物的固氮作用,故可能低估了新生產力(Dore and Karl, 1996);利用沉積物收集器所估算的輸出生產力,也因為忽略了溶解態有機 碳的影響,而造成誤差(Archer *et al.*, 1997);採用明暗瓶培養法(bottle incubation),依溶氧消耗量來推估淨族群生產力時,耗氧量與有機質之轉換 比例,亦有可能造成相當程度的誤差(Williams, 1998)。

綜上所述可知,目前尚無任何測量方法能夠準確地量化生物幫浦。當 前唯有歸納各種不同測量方法的估算結果,才能使生物幫浦之量化結果具 海域特性且落在適切的範圍內。Liu *et al.* (2002)和 Chen (2005)曾先後利用 「Monsoon-forced」模式及¹⁵N標訂法估算南海的 EP 及 NP,但是就量化生 物幫浦的三種形式(NP、NCP 及 EP)而言,對於此海域 NCP 的估算尚無人 發表。因此本研究希望採用 DIC 收支平衡式(carbon budget)以估算南海混合 層中的 NCP,如此不僅可提供另一測量方法來量化生物幫浦,更能進一步 將量化的結果與前人研究的成果相互比較並探討其異同關係。

1.2 研究區域

南海海域大致以 3°S - 22°N 及 105 - 120°E 之間為界,平均深度 1350 m,最深可達 5567 m,面積約達 350 萬平方公里,為世界上面積最大之邊 緣海,與地中海和加勒比海並稱世界三大內海(陳,2001)。由於四周島陸環 繞,所以南海亦屬於半封閉性的海域,其海水交換深受海檻深度的影響。 南海海域大部分的海檻深度皆淺於 500m (呂,2004),唯有東北部的巴士海 峽深度可達 2200m,海檻以上西菲律賓海的深層水流入南海,是南海深層 水及底層水的唯一來源,亦是南海與太平洋海水交換的主要通道(Chen and Huang, 1996)。

南海位於亞洲季風區內,秋冬季時盛行東北季風,平均風速每秒可達 6.4 m;春夏季時盛行西南季風,平均風速每秒約為3.2 m (圖 1.1)。由於東 北季風之平均風速及盛行時間皆較西南季風高且久,故由風造成上、下層 海水對流致使水團不穩定的情況在秋冬季會明顯大於春夏季。

1.3 東南亞時間序列研究之緣起

海洋時間序列研究是「聯合全球海洋通量研究(Joint Global Ocean Flux

Study; JGOFS)」所規劃的研究主軸之一,主要目的乃在於探究海洋碳循環 在不同時間尺度下,自然背景的變化及其控制機制,因此JGOFS 建構了一 個由八個時間序列測站所組成的全球海洋時間序列觀測網。此八個時間序 列測站分佈在不同海域,各有其代表性。其中唯一位於低緯度邊緣海的測 站,即是東南亞時間序列觀測站(South East Asia Time-series Study; SEATS) (Karl *et al.*, 2003)。

SEATS 探測計畫始於 1998 年,由行政院國家科學委員會資助,國家 海洋科學研究中心(海科中心; NCOR)負責執行。經過數次的探測及對自然 環境因素的種種考量,方決定測站位置(18°N 116°E)(如圖 1.2)並著手進行相 關海水碳化學參數的分析。本論文之目的亦屬 SEATS 探測計畫研究主軸的 一部分,所以測站位置、探測航次及分析項目等,皆依循其整體研究目標 的規劃進行。

貳、研究材料及方法

2.1 研究材料

本論文分析了 2002 年 3 月至 2004 年 11 月間共 13 個 SEATS 探測航 次所收集的海水樣品之溶解態無機碳(dissolved inorganic carbon; DIC)、總 滴定鹼度(titration alkalinity; TA)、溶解態無機碳之碳同位素組成($\delta^{13}C_{DIC}$)、 硝酸鹽和亞硝酸鹽(nitrate + nitrite; N+N)及其它相關化學水文參數等,探測 時間、航次及採樣深度如表 2.1。

2.2 研究方法

2.2.1 海水水樣採集

海水樣品是利用海研一號/三號研究船上 20/10 公升的 Go-Flo 採水瓶 採集。當玫瑰形輪盤採水器(Rosette)回收至甲板後,立刻將不同深度水樣分 裝至 300 毫升棕色玻璃瓶,並加入 0.2 毫升的過飽和氯化汞溶液,以免生 物作用影響水樣保存。最後將內蓋為鐵弗龍橡膠軟墊之塑膠瓶蓋蓋上,以 封口蠟膜(Para film)密封,待隨後之相關分析。

2.2.2 海水中溶解態無機碳(DIC)測定

海水中 DIC 的測定是採用「庫倫電位滴定法」(DOE, 1994)。水樣中 DIC 的萃取是藉由美國羅德島大學海洋系儀器發展實驗室研發之 Single Operator Multi-parameter Metabolic Analyzer (SOMMA)分析儀來進行。

首先將裝有海水樣品之棕色玻璃瓶置於 15 恆溫槽內,待溫度穩定 後,利用空氣將海水樣品推送至定量管(pipette)內(約為 22 毫升),接著將定 量管內海水送入底部附有細氣泡孔之溶解態無機碳萃取槽,並與先前配置 好之 8.5% 磷酸(約為 2 毫升)混合。當海水被磷酸酸化至 pH 值小於 2 的時 候,海水中的碳酸根(CO₃²)及碳酸氫根(HCO₃)會全部轉換成碳酸(H₂CO₃), 此時利用高純度氮氣通過槽底細氣泡孔形成小氣泡來攪動海水,將溶於海 水中的碳酸全數趕出,形成二氧化碳氣體。被趕出的二氧化碳氣體經過水 分萃取管路後,進入電流法二氧化碳分析儀,開始執行溶解態無機碳含量 的測定。

二氧化碳分析儀主體是一個由光電比色管作終點判定的電解槽,測定 原理如下:

二氧化碳氣體進入電解槽陰極後,會與陰極溶液-乙醇胺(ethanolamine)
 反應生成弱酸(hydroxyethylcarbamic 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(thymolphthalein),會由原來的深藍色(不含二氧化碳),逐漸轉變成淡藍色或無色(含二氧化碳)。光電比色管會依據顏

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:

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

3. 水電解反應生成之 OH 離子可用來平衡陰極溶液在吸收二氧化碳後,釋出的 H⁺離子,使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的莫耳數。

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準度極高,是目前各個實驗室量測海水中溶解態無機 碳含量最普遍的方法,也是 JGOFS 指定的標準分析方法。

2.2.3 海水中總滴定鹼度(TA)测定

海水中TA的测定是採用「電位滴定法」來進行(DOE, 1994)。滴定系統由酸鹼儀(PHM85, Radiometer)、酸鹼電極(pHC 2001-7, Radiometer)、恆 溫槽及自動滴定儀(Metrohm 665 Dosimat)組合而成。測定的原理是以一已 知濃度的鹽酸滴定一已知量的海水樣品,並根據鹽酸(滴定液)消耗量與電位 變化的關係,以非線性最小平方法(non-linear least-squares approach),計算 出海水水樣之 TA。

2.2.4 海水中溶解態無機碳之碳同位素組成(δ¹³C_{DIC})測定

溶解於海水水樣中之無機碳,是利用抽氣及擴散幫浦和一套玻璃管件 所組成的真空備製系統進行萃取(Sheu *et al.*, 1996;林, 2003)。

海水水樣中之溶解態無機碳,經由真空備製系統純化、收集之後,以 VG OPTIMA 穩定同位素比值質譜儀來進行碳同位素(δ¹³C_{DIC})組成分析,測 得之碳同位素以 per mil (‰)表示:

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

上式,R為¹³C/¹²C之值;R_{sample} 代表樣品,R_{standard} 代表標準樣品。本實驗 室之工作標準樣(working standard)是美國 OZTECH 公司 SYS-929C 同位素 比值參考氣體(Isotope Ratio Reference Gas),其碳同位素(δ¹³C)對 NBS 19 的 測值為 -3.65‰(vs. PDB)。

2.2.5 海水中二氧化碳分壓(fCO₂)的計算

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(CO₂ system)來計算。輸入海水中 4 個主要碳化學參數(DIC、TA、 pH、fCO₂)中的任 2 個、溫鹽和營養鹽(PO₄³⁻、SiO₂)資料即可求得。本研究 是利用實測的 DIC 和 TA 來求取 fCO₂。碳酸解離常數是採用 Mehrbach *et al.*, (1973)及後來 Dickson and Millero (1987)重新修訂之 k₁和 k₂。

2.3 精密度(precision)及準確度(accuracy)的評估

2.3.1 溶解態無機碳(DIC)及總滴定鹼度(TA)

實驗進行期間,DIC 和 TA 的分析都會在每 20 個樣品中插入一標準品 (美國加州大學聖地牙哥分校 Scripps 海洋研究所 Dickson 教授實驗室提 供),以確保各航次之間的數據無系統性偏差存在。根據標準品測量所累積 的數據經統計分析的結果顯示:DIC 的精、準度分別為 ±1.4 和 ±2.9 μ mol kg⁻¹(±1 σ ; n=22); TA 的精、準度分別為 ±4.2 和 ±4.8 μ mol kg⁻¹(±1 σ ; n=22)(圖 2.1、2.2 及表 2.2)。

2.3.2 溶解態無機碳之碳同位素組成($\delta^{13}C_{DIC}$)

海水碳同位素的精確度是在南海深層海水極其穩定(陳,2001)且海水 滞留時間較觀測時間尺度長的假設下,由各航次2000 m - 3500 m 水層之 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值分析求得,結果顯示:深層海水平均之 $\delta^{13}C_{DIC}$ 為 -0.19‰,精確度 為 ± 0.01‰ (± 1 σ ; n = 38)(表 2.3)。到目前為止國際間尚無可供海水碳同 位素組成比對之標準品,所以準確度並無法評估。不過本實驗室與 Howard Spero 教授實驗室(美國加州大學戴維斯分校)同步分析南海 2、400、1500 m 水樣之δ¹³C_{DIC} 的結果顯示,本實驗室之分析結果並無明顯偏重或偏低的趨 勢,代表兩實驗室間應無系統性的誤差存在。若加上精確度的考慮,則兩 實驗室的分析結果可算是相當接近(表 2.4)。這說明本實驗室分析δ¹³C_{DIC}之 準確度應與國際上主流實驗室的分析結果相仿(周, 2004)。

2.3.3 海水中二氧化碳分壓(fCO₂)

由於 fCO₂是由 DIC 及 TA 計算得來,故 fCO₂之精確度可從 DIC 及 TA 之精確度推算,詳細計算結果顯示 fCO₂之精確度約為 ± 6.9 μatm(表 2.2)。

叁、結果與討論

本章節將就 SEATS 測站 2002 年 3 月至 2004 年 11 月間 13 個探測航 次的水文(溫度、鹽度)、碳酸鹽系統參數(DIC、TA、δ¹³C_{DIC}、fCO₂)、硝酸 鹽及亞硝酸鹽(N+N)之垂直分佈及其在混合層中季節性的變化進行描繪,並 將就混合層中碳和氮的收支平衡(budget)進行深入的探討。

3.1 各化學水文參數之垂直分布

3.1.1 溫鹽資料

圖 3.1 (a)為 SEATS 測站之溫鹽圖(T-S diagram),呈倒 S 型,此為典型 南海海水特徵。表水鹽度介於 33.33~34.67 之間,約在 125 m 處會有一極 大值(~34.63)出現,此為亞熱帶表水(subtropical surface water)的訊號(Nitani, 1972);隨著深度的遞增,約在 400m 處會有一極小值(~34.42),此為北太 平洋中層水(NPIW)的訊號(Nitani, 1972);再往下,鹽度緩慢增加,直至 2000m 以下,鹽度幾乎穩定在 34.62,此乃因南海深層水皆是由西菲律賓海 深層水跨過 2200m 的巴士海峽海檻而形成(陳, 2001),所以鹽度一致無變 化(圖 3.1 (b))。

表水溫度變化介於 23.36 ~ 29.79 ,由表水到水深 2000m 之間, 位溫隨著深度的遞增而漸減; 2000m 以下的水,由於來源相同(Gong *et al.*,

11

1992), 故位溫趨於一致, 為~2.19 (圖 3.1 (b))。

南海表層以下海水之特性,深受西菲律賓海海水影響。因此西菲律賓 海次表層鹽度極大值和中層鹽度極小值的訊號,在南海中同樣可被觀測 到。但是由於南海垂直混合及湧升作用旺盛,故極值間的差異減弱且其出 現的深度皆有抬升的現象(Chen and Huang, 1996)。南海強烈的垂直混合和 湧升作用亦反應在溫度的觀測資料上,即南海次表水(100-600m)的溫度較 同層的西菲律賓海海水為低(Chen and Wang, 1998)。

3.1.2 碳化學參數及硝酸鹽和亞硝酸鹽(nitrate + nitrite; N+N)之垂直分佈

為了扣除蒸發、降雨等作用對 DIC 和 TA 的影響以及方便與世界上其 它區域測量值之比較,故將 DIC 及 TA 對鹽度標準化,亦即乘上國際間慣 用之標準鹽度(35)與實測鹽度的比值,求得 nDIC 及 nTA (DIC x 35/s = nDIC; TA x 35/s = nTA)。圖 3.2 是 2002 年 3 月至 2004 年 11 月間,各個航 次 nDIC、nTA、δ¹³C_{DIC} 及 N+N 之平均值和分佈範圍的垂直變化圖。以下 將就各參數之垂直分佈特徵進行簡單的討論。

nDIC 值從表層水(~1980 µmol kg⁻¹) 隨著水深而快速增加,至1200m 約為 2360 µmol kg⁻¹ 增幅約 32 µmol kg⁻¹ 100m⁻¹,1200 至 2000m 增勢趨緩, 增幅約 2 µmol kg⁻¹ 100m⁻¹,2000m 以下 nDIC 維持於一定值。增幅較高的 nDIC 躍層,主要是因為生物呼吸作用、死亡分解提供大量的無機碳及隨著 溫度降低 nDIC 起始值(preformed value:該水團初露海表面時所具有的值) 遞增所共同造成(Chen et al., 1988;陳, 1994);1200m 以下則是因為生物體 死亡後之有機質分解殆盡且其骨骼、殼體等碳酸鈣物質分解速度亦較有機 質慢,所以增幅較緩(侯, 2004);2000m 以下則主要反應出同一來源水團的 起始值,故近似無變化。

起始值、有機質分解和碳酸鈣質溶解是控制 nTA 垂直分佈特徵最主要的機制,三者在 SEATS 測站作用的概況如下:nTA 之起始值隨著深度的 增加而遞增,500m 以上的貢獻最明顯;有機質分解降低 nTA,隨著深度的 遞增其效應逐漸減緩;碳酸鈣質溶解增加 nTA,但在 150m 以上由於海水 中碳酸鈣濃度尚處於過飽和狀態,故無須考慮其溶解作用,500m 以下則為 致使 nTA 增加最主要的因素(Chen *et al.*, 1982;周,2004)。nTA 值由表層 至 150m 處大致維持於一定值(~2300 µmol kg⁻¹),這乃因 nTA 起始值隨深度 遞增的效應與有機質分解減少 nTA 的效應相互抵銷之結果;水深 150 至 2000m 間,nTA 隨著深度遞增而快速增加,增幅約為 8 µmol kg⁻¹ 100m⁻¹, 此時除了起始值和有機值分解對 nTA 增減的控制,另外還包含了碳酸鈣質 溶解使 nTA 增加的效應;2000m 以下的 nTA 值,由於水團來源相同故維持 於一定值(~2445 µmol kg⁻¹)。

δ¹³C_{DIC} 從表層 0.5~0.8‰隨著深度增加而逐漸變輕,到 1200m 以下則 幾乎為一定值(~-0.2‰); (N+N)在表水之濃度趨近於零,隨著深度的增加,

13

其濃度也逐漸遞增,1200m 以下則保持不變,維持在一定值(~ 38 μ mol kg⁻¹)。 $\delta^{13}C_{DIC}$ 與N+N 的垂直分佈呈現同步但是相反的鏡向關係,主要是因為從表水至1200m 間,有機質的死亡分解,會將較輕的 $\delta^{13}C$ (浮游植物於表水中行光合作用時,傾向於利用較輕的¹²C; (Goericke and Fry, 1994))及營養鹽同時釋放回海水中(Kropnick *et al.*, 1972),約在1200m 處分解殆盡。再往下的水層,由於水團的來源相同及南海強烈的垂直混合和湧升作用,所以 $\delta^{13}C_{DIC}$ 與N+N 皆呈現一致的現象(陳,2001)。

3.2 混合層中各參數之季節性變化

本研究對混合層深度之定義為:某一深度之位溫(Θ)與水深 10m 處之 位溫差達 0.8 時,該深度即為混合層深度($\Theta_{10} - \Theta = 0.8$;(楊,2005))。 再者,為了使 nDIC、nTA 之絕對值更能夠代表 SEATS 測站的區域特性, 故將混合層內 DIC、TA 對鹽度的標準化定義為:DIC、TA 乘上混合層的平 均鹽度(33.8)與實測鹽度的比值(nDIC = DIC x 33.8/S; nTA = TA x 33.8/S)。

3.2.1 混合層溫度、鹽度、深度之季節性變化

混合層之溫度在春、夏季時呈現遞增的趨勢,在夏末秋初時會有最高 值出現(~30);在秋、冬雨季則呈現遞減的現象,最低溫出現在冬末春初 (~23 °C)(圖 3.3 (a))。

鹽度主要取決於蒸發、降水、河流注入或環流等自然因素的影響,所 以並無明顯之季節性和年際間的變化(圖 3.3 (b))。觀測期間,混合層中鹽度 變動的幅度約為 1.4,最高值出現在 2004 年 5 月(~ 34.7),最低值出現在 2002 年 3 月(~ 33.3)。

溫度與鹽度決定了海水的密度,海水密度的穩定性反應出混合層的深 淺。穩定度高則層化現象明顯,混合層較淺;穩定度低則垂直混合作用旺 盛,混合層較深。混合層深度與溫度的季節性變化呈現同步的正相關(圖 3.3 (c)),顯示溫度效應的季節性變化是控制混合層深淺的主要原因之一。造成 混合層深化的另一個原因是風的擾動,強勁的風力會促使上層海水向下傳 遞產生對流,同時破壞水團穩定度而使混合層加深。南海受到季風的影響, 因風而產生的混合層變化會比其它低緯度海域明顯,尤以冬天的東北季風 為最(Tseng et al., in press)。混合層深度在夏末秋初開始深化,至冬季最深(60 ~90m);冬末春初逐漸變淺,於夏季時最淺(20~30m)。

3.2.2 混合層中 nDIC、nTA、fCO₂、δ¹³C_{DIC}之季節性變化

觀測期間,DIC 在冬季時會有最大值的出現,其餘季節則無明顯的變 化,此乃因冬季時混合層深化,DIC 濃度較高的次表層水會藉由垂直混合 作用進入混合層中,故可觀測到高值。nDIC 的季節性變化,則主要受控於 混合層深化及生物作用等兩個因素:春初至夏末,混合層溫度較高,海水 層化明顯穩定度高,混合層淺,致使 DIC 濃度較高的次表層水無法進入混 合層補充,此時生物的生長持續消耗混合層中之 DIC,故此段期間 nDIC 呈現遞減的趨勢;秋初至冬末,情況迥然不同,DIC 濃度較高的次表層水 藉由混合層的深化進入混合層,使得 DIC 的供給量遠大於生物生長的消耗 量,所以 nDIC 會有遞增的現象(圖 3.4 (a))。

由圖 3.4 (b)可以看出 TA 的變化與鹽度有極良好的正向關係,這說明 了控制鹽度變動的因素是控制 TA 改變的主要機制(如蒸發、降水、河流注 入等)。然而經鹽度標準化後,nTA 值在混合層中無明顯的季節性變化,範 圍約介於 2220 至 2230 μmol kg⁻¹之間。此乃表示,影響 nTA 變化的因素: 起始值的差異、生物體有機質的分解和形成及碳酸鈣質的溶解和組成等, 可能亦有季節性的差異且作用結果可相互抵銷(周,2004)。

二氧化碳在海水中的溶解度隨著溫度的增加而減少(Weiss, 1974),所 以海水中的 fCO₂ 會隨著混合層溫度增高而增加;反之亦然(Takahashi *et al.*, 2003)。秋冬季時,混合層的深化,雖然能將 fCO₂ 含量較高的次表層水與 表水混合,增加混合層的 fCO₂,但是由於溫度降低致使 fCO₂ 降低的效應 遠大於由混合層深化造成 fCO₂ 的增加,所以 fCO₂ 在這段時期呈現遞減的 趨勢(Takahashi *et al.*, 2003);同理可知,當溫度遞增混合層漸淺,便會造成 fCO₂ 值於春夏季時呈現遞增的現象(圖 3.5 (a))。其它如海氣交換、生物生長

16

及死亡等非溫度效應,也同樣會影響混合層中 fCO₂ 的高低,但是影響幅度 皆不及溫度效應顯著(Chou *et al.*, in press)。

影響混合層中 $\delta^{13}C_{DIC}$ 消長的因素大抵與影響 nDIC 的因素相同。春夏 季溫度較高,混合層深度較淺時, $\delta^{13}C_{DIC}$ 較輕的次表層水無法藉由垂直對 流作用進入混合層補充,此時生物的生長持續消耗混合層內的 DIC,造成 $\delta^{13}C_{DIC}$ 漸重,至夏末時最重(~0.8 ‰);秋冬季時,混合層的深化大量地提 供了 $\delta^{13}C_{DIC}$ 較輕的次表層水進入混合層,雖然生物生長持續消耗混合層中 的 DIC,但是仍不足以改變 $\delta^{13}C_{DIC}$ 漸輕的現象,至冬末時最輕(~0.6 ‰) (Gruber *et al.*, 1999)。 $\delta^{13}C_{DIC}$ 與 nDIC 隨著時間的變化幾乎呈現同步但相反 的鏡相關(圖 3.5 (b)),此乃由於控制兩者季節性變化的因素相同所致。

3.3 混合層中 nDIC 之收支平衡

由 nDIC 的季節性變化得知,造成 nDIC 在秋冬季遞增的因素主要是 來自於混合層的深化;造成 nDIC 在春夏季遞減的因素主要是來自於生物的 作用。生物作用的量化結果,將進一步在以下內容詳細分析及計算。

混合層中 nDIC 的季節性變化主要受控於海氣交換、水平運送、垂直 傳輸及淨族群生產力(Net Community Production; NCP)等四個作用(Quay and Stutsman, 2003)。受限於採樣時間的頻度,因此本文僅對 2002 年 3 至 9 月、2003 及 2004 年 3 至 8 月(夏季)SEATS 時間序列測站混合層中, nDIC 減少(drawdown)的現象進行討論。夏季時混合層中 nDIC 的收支平衡,可以下列方式表示:

$$F_{obs} = F_{gas} + F_{adv} + F_{diff} + F_{ncp}$$
(1)

 F_{obs} 為觀測期間 nDIC 遞減(8 月與3月 nDIC 觀測值之差; $\Delta nDIC$)的碳通 量變化; F_{gas} 為海氣交換的碳通量; F_{adv} 為水平運送的碳通量; F_{diff} 為垂 直擴散的碳通量; F_{ncp} 為生物作用的碳通量。由於夏季時海水層化明顯, 混合層 較淺,所以可以將混合層 深化所輸入至混合層中 (vertical entrainment)的碳通量忽略不計,僅考慮垂直擴散(F_{diff})的部分。

計算收支平衡式(1)之 Fobs、 Fgas、Fadv及 Fdiff即可推算 Fncp (表 3.1)。 以下各節將詳述各項次通量之計算過程及結果。

3.3.1 觀測期間 nDIC 減少(drawdown)之碳通量(Fobs)

2002 年至 2004 年間,nDIC 於夏季減少的量分別為 -14.2±1.4、-9.5± 1.4 及-21.7±1.4 µmol kg⁻¹,平均減少的量為 -15.1±6.2 µmol kg⁻¹。依照觀 測期間探測航次的平均作業間隔(153 天)、混合層密度(1021.538 kg m⁻³)及深 度(29m),將 nDIC 於各年間夏季減少的量換算為通量則依序為 -2.16 ± 0.21、-1.58±0.23 及-5.70±0.37 mmol m⁻² day⁻¹,平均通量則為 -3.15±2.23 mmol m⁻² day⁻¹。各年之 F_{obs} 誤差估計是由前 2.3.1 節所述 DIC 之精確度 (precision)計算得來,平均之 F_{obs} 的誤差估計則由各年 F_{obs} ±1 σ (標準誤差) 計算得到。

3.3.2 海氣交換之碳通量(Fgas)

海氣交換之碳通量的計算主要是參照(Quay and Stutsman, 2003):

$$F_{gas} = k_{av} x \gamma x (fCO_2^{atm} - fCO_2^{oc})$$
(2)

 k_{av} 為海氣交換速率(air-sea gas transfer rate),單位為 m day⁻¹; γ 為二氧化碳 氣體的溶解度(solubility of CO₂ gas),單位為 moles atm⁻¹ m⁻³; (fCO₂^{atm} – fCO₂^{oc})則代表大氣與海洋之 fCO₂ 的差(Δ fCO₂),單位為 µatm。

kav的計算主要是依據(Wanninkhof, 1992)所建立的公式:

$$k_{av} = 0.39 \times u_{av}^{2} \times (Sc/660)^{-0.5}$$

$$Sc = 2073.1 - 125.62 \text{ x T} + 3.6276 \text{ x T}^2 - 0.043219 \text{ x T}^3$$
 (T in)

 u_{av} 代表平均風速,單位為 m sec⁻¹,採用位於 SEATS 測站東北方距離約 300km 之東沙島氣象站(20°43' N 116°44' E),2002 至 2004 年間夏季每月平 均實測風速資料($3.4 \pm 0.8 \text{ m sec}^{-1}$)。Sc 代表 Schmidt number,是一元三次方 程式的溫度函數,此處所輸入溫度的數據是以 SEATS 測站夏季時混合層的 溫度為主(27.92 ± 1.85)。由上述可計算出 k_{av} 約為 $1.58 \pm 0.64 \text{ m day}^{-1}$ 。

γ的計算是參照(Weiss, 1974),主要是利用混合層鹽度與溫度(in °K) 的函數,估計出 γ的值(27.46 ± 1.40 moles atm⁻¹ m⁻³)。

海水中的 fCO2 是由 DIC 及 TA 計算得出(2.2.5 節)。大氣中之 fCO2 則

以同時間大氣 pCO₂ (partial pressure of CO₂ in dry air ; pCO₂)的觀測資料(該 筆分壓資料是由美國夏威夷州 Mauna Loa 觀測站取得,網址為:<u>http://cdiac.</u> <u>esd. ornl.gov/trends/co2/sio-mlo.htm</u>),考慮水蒸氣壓的影響(in air)換算得出 (Guggenheim, 1967; Levelt Sengers *et al.*, 1971)。圖 3.6 為海洋與大氣中 fCO₂ 隨時間變化圖,夏季時 SEATS 測站混合層之海氣交換碳通量主要是由海洋 輸出至大氣,平均的 ΔfCO₂ 約為 -17.8 µatm。

將上述 k_{av}、 γ 及 ΔfCO_2 的計算結果帶入式(2)中即可得 2002 至 2004 年間及平均由海洋輸出至大氣之 F_{gas} 分別為 -0.81 ± 0.38、-0.19 ± 0.23、-0.44 ± 0.30 及-0.48 ± 0.31 mmol m⁻² day⁻¹。各年間誤差值的估計,是以月平均風 速 ± 0.8 m sec⁻¹ (±1σ)及海氣之 ΔfCO_2 ± 6.9 µatm (precision)計算得出,平 均之 F_{gas} 的誤差估計則是以各年計算結果 ±1σ求得。

3.3.3 水平運送之碳通量(Fadv)

水平運送碳通量可以水平的流速及 DIC 的水平濃度增量(increment)兩者乘積來表示(Quay and Stutsman, 2003):

$$F_{adv} = U \ x \ d(H \ DIC)/dx + V \ x \ d(H \ DIC)/dy$$
 (3)
公式(3)中,U、V 分別為東西向及南北向的流速,單位是 m sec⁻¹; H 為混
合層深度,單位是 m; dDIC/dx、dDIC/dy 依序是東西向及南北向之 DIC 水
平濃度增量,單位為µmol l⁻¹ km⁻¹。

水平流速的觀測資料是藉由測站之都卜勒流速儀(Acoustic Doppler Current Profiler; ADCP), 1998年4月至8月及1999年3月水深60m的月 平均流速(楊,私人通訊):U為0.03 m sec⁻¹(向東);V為0.01 m sec⁻¹(向北)。

DIC 水平濃度增量乃引用 Chen et al. (submitted)之測量數據。將圖 3.7 中測站位置幾近於同緯度的 b1 和 b3、6 和 42、17 和 40、21 和 38、22 和 36、23 和 34 視為東西向 DIC 水平濃度增量測線,分別命名為 EW1、EW2、 EW3、EW4、EW5、EW6;西半部(b1、6、17、21、22、23)及東半部的測 站(b3、42、40、38、36、34)視為南北向 DIC 水平濃度增量測線,分別命 名為 NS1 及 NS2。採用各測站水深 30m(含)以上之 DIC 測量數據以線性迴 歸的方式分析東西及南北向各測線之斜率。最後將 EW1 至 EW6 各測線之 斜率平均後,即得東西向之 DIC 水平濃度增量;同理將 NS1 及 NS2 測線 之斜率平均,即得南北向之 DIC 水平濃度增量(圖 3.8(a)、(b))。

由EW1至EW6各測線之DIC水平濃度增量的結果得知,EW2及EW5 兩測線的斜率與另四條測線的斜率差異甚大,平均後所得之東西向DIC水 平濃度增量似乎無法準確地代表區域特性。但是由於欠缺更多南海海域同 步、同時的水平測線加以佐證與比對,故於計算此一項次時,僅將EW1、 EW3、EW4及EW6測線平均,求得東西向DIC水平濃度增量約為0.001 µmol kg⁻¹ km⁻¹ (西低東高);在無其它南北向DIC水平濃度增量可供比較的 限制下,本論文將NS1及NS2線性迴歸的分析結果(r²平均高於0.9 且P平 均小於 0.01)平均,求得南北向 DIC 水平濃度增量約為 0.058 µmol kg⁻¹ km⁻¹ (南低北高)。將水平流速及 DIC 水平濃度增量相乘並對深度積分,得 F_{adv} 為-0.70 mmol m⁻² day⁻¹(輸出)。

由於缺乏連續且同步之水平流速與 DIC 水平濃度增量的測量,所以在 誤差的估計上顯得格外困難,因此仍待後續努力針對南海海域進行大範圍 的調查,以期了解各化學水文參數在南海的水平濃度增量。針對此一項次 誤差的估計是以東西、南北向水平流速 $\pm 0.12 \text{ m sec}^{-1}$ ($\pm 1\sigma$)及 DIC 水平濃度 增量 $\pm 0.04 \mu \text{mol kg}^{-1} \text{ km}^{-1}$ ($\pm 1\sigma$)得到,結果為 $\pm 0.86 \text{ mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 。

3.3.4 垂直擴散之碳通量(Fdiff)

垂直擴散之碳通量 Fdiff 可以表示為(Gruber et al., 1998):

$$F_{diff} = k_z \ x \ dDIC/dz \tag{4}$$

公式(4)中,kz代表垂直擴散係數,單位是m² sec⁻¹;dDIC/dz 為混合層 下方之 DIC 垂直濃度梯度,單位是µmol kg⁻¹ m⁻¹。kz 是依據 Denman and Gargett (1983),可表示如下:

$$k_z = 0.25 \text{ x } \varepsilon \text{ x } \text{N}^{-2}$$

ε代表擾流能量散失率(turbulent energy dissipation rate),本文將其視為常數
 (2 x 10⁻⁸ m² sec⁻³),此值為低風速情況下,上部海水躍溫層(upper ocean thermocline)中具代表性的數值(Oudot, 1989)。N 是 Brunt Väisälä 頻率

(frequency),單位 sec⁻¹。計算方式如下:

 $N^2 = (g / \rho_w) x (a \rho / a z)$

g 是重力常數 9.8 m sec⁻²; ρ_w 代表混合層中海水之平均密度 (kg m⁻³); əp/əz 為混合層下方 20m 海水之密度垂直梯度,以線性迴歸的方式計算求出,範 圍介於 0.023 至 0.070 kg m⁻⁴ (圖 3.9)。依照上述,可得 k_z 的範圍約於 0.07 至 0.23 cm² sec⁻¹。

DIC 垂直濃度梯度的計算,是以夏季時,混合層下方 80m DIC 的測量 數據,利用線性迴歸的方式求出。由於 2004 年 5 月的結果與其它 7 個航次 的結果差異較大(r²較小, P 較大),故此筆資料不採用。DIC 垂直濃度梯度 範圍約介於 1.48 至 2.45 μmol kg⁻¹ m⁻¹ (圖 3.10)。

k_z與 dDIC/dz 相乘,可得 2002、2003、2004 年及平均之 F_{diff}依序為
3.18 ± 4.78、2.19 ± 1.48、2.13 ± 4.14、2.50 ± 0.59 mmol m⁻² day⁻¹(輸入混合
層)。

 F_{diff} 的誤差主要來自於 k_z , k_z 明顯受到所採用的 ϵ 值影響。由於計算 者會以平均風速為依據主觀性的決定該區域的 ϵ 值,所以 k_z 值的差異必然 顯著。 ϵ 值的範圍介於 10^{-9} 至 10^{-7} m² sec⁻³之間,故對 k_z 進而 F_{diff} 所造成的 誤差最多應可達 100% (Quay and Stutsman, 2003; Gruber *et al.*, 1998)。各年 間誤差值的估計是以 ϵ 的端值加以計算求得,平均 F_{diff} 的誤差估算是以各年 的計算結果求其標準誤差(±1 σ)得到。

3.3.5 生物作用之碳通量(Fncn)

依據 3.3.1、3.3.2、3.3.3 及 3.3.4 節之結果帶入公式(1),可計算出在 2002、2003、2004 年及平均之 F_{ncp} 值依序為 $-3.83 \pm 4.88 \times -2.88 \pm 1.74 \times -6.69$ $\pm 4.25 \times -4.47 \pm 1.98$ mmol m⁻² day⁻¹。各年間的誤差是由 $F_{obs} \times F_{gas} \times F_{adv}$ 及 F_{diff} 各項次之誤差估算,平均 F_{ncp} 的誤差則是以各年之 F_{ncp} 的標準誤差求得 (±1\sigma)。nDIC 在夏季混合層中平均減少的通量為-3.15 ± 2.23 mmol m⁻² day⁻¹ 與 F_{ncp} 的平均通量(-4.47 ± 1.98 mmol m⁻² day⁻¹)極為相近,此一結果可再次 的證實,nDIC 在夏季減少的現象主要是受到生物作用所影響。

3.3.6 Fncp 與前人研究之比較

Liu *et al.* (2002)以「monsoon-forced」模式估計南海之輸出生產力(EP) 約為 -1.87 至 -3.73 mmol m⁻² day⁻¹; Chen (2005)以氮-15 同位素標訂法,計 算出 SEATS 之新生產力(NP)約為 -2.50 至 -5.83 mmol m⁻² day⁻¹。本研究所 計算之 F_{ncp} 約為 -4.47 ± 1.98 mmol m⁻² day⁻¹,與上述之 EP 及 NP 相當吻合, 此結果似乎表明了夏季時南海混合層中的 carbon system 達到穩定的狀態 (steady state),所以 NP、NCP 及 EP 會呈現相等的關係。

Liu et al. (2002)之 EP 及 Chen (2005)之 NP 的計算是以透光層中的生

物作用為主,本文所計算的 NCP 是以混合層為主,南海海域夏季時的混合 層(約 30m)較透光層淺(約 100m)(楊, 2005),因此 NCP 的計算應會有低估 (under estimate)的現象。

3.3.7 BATS、HOT 及 SEATS 测站碳收支平衡(carbon budget)之比較

Gruber *et al.* (1998)與 Quay and Stutsman (2003)利用 DIC 及 δ^{13} C 所組 成的聯立方程式,分別計算出 BATS 和 HOT 時間序列測站夏季時混合層中 $F_{obs}(-3.85 \pm 0.31 \times -4.90 \pm 1.50) \times F_{gas}(-0.68 \pm 0.37 \times 1.60 \pm 1.00) \times F_{adv}(1.30 \pm 0.56 \times -1.10 \pm 0.70) \times F_{diff}(0.43 \pm 0.12 \times 1.80 \pm 3.90)$ 及 $F_{ncp}(-6.45 \pm 0.68 \times -7.20 \pm 2.90)$ 。

本研究(SEATS)與 BATS 和 HOT 之計算結果相互比較後(表 3.2)歸納 出三測站的相同及相異之處。相同之處:三測站於夏季混合層中皆可觀測 到 nDIC 遞減的現象,主要造成的機制同為生物作用;相異之處主要為三方 面(表 3.3):

-、 以海氣交換對混合層中碳的收支而言,BATS 和 SEATS 測站之 F_{gas} 為輸出,HOT 之 F_{gas} 為輸入。三測站之 F_{gas} 主要的差異肇因於 ΔfCO₂ (fCO₂^{atm} - fCO₂^{oc})的不同,即 ΔfCO₂ > 0 時, F_{gas} 代表輸入混合層之 碳通量;反之 ΔfCO₂ < 0 時, F_{gas} 代表輸出混合層之碳通量。BATS 和 SEATS 兩測站夏季混合層中海水之 fCO₂皆高於大氣,ΔfCO₂ < 0,
HOT 測站則相反, $\Delta fCO_2 > 0$ 。

- 二、以水平傳輸對混合層中碳的收支而言,HOT和 SEATS 測站之 F_{adv}為輸出,BATS之 F_{adv}則為輸入。主要的差異是流向與 DIC 水平濃度增量的相關性所造成。當流向與 DIC 水平增量呈正相關時,F_{adv}代表輸出之碳通量;反之則 F_{adv}為輸入之碳通量。換言之,流向與 DIC 水平增量 4 HOT和 SEATS 為正相關,在 BATS 為負相關。
- 三、以垂直擴散對混合層中碳的收支而言,雖然三測站夏季之Fdiff皆為輸入之碳通量,但是SEATS、HOT和BATS之Fdiff的比約為6:4:1。 易言之,SEATS之Fdiff最高,HOT次之,BATS最低。此一關係除了 肇因於各測站之垂直擴散係數(kz)的不同外,DIC 垂直濃度梯度應是 造成Fdiff差異的主要原因。.

3.4 混合層中氮鹽之收支平衡

SEATS 測站混合層中 N+N 與 nDIC 的季節性變化特徵非常相似(圖 3.11),亦即秋冬季時,強勁的東北季風及低溫效應,致使混合層深化並將 N+N 濃度較高的次表層水輸入至混合層中,所以 N+N 有高值的出現(最大 約為 0.6 µmol kg⁻¹);春夏季期間,較高的溫度導致混合層層化明顯,雖然 有西南季風的吹拂,但仍不足以使混合層深化(Tseng *et al.*, in press),因此 N+N 濃度較高的次表層水不易輸入至混合層中,同時生物生長持續耗用氮 鹽,所以混合層中 N+N 的濃度低於偵測底限幾乎為0。

由 SEATS 測站夏季混合層中 N+N 幾乎為0的特徵,本研究希望藉由 估算混合層中氮鹽的來源(N_{tot})及維持生物生長所需之氮鹽的通量(N_{ncp}),來 探討混合層中氮鹽的提供機制及其與 N_{ncp}的供需關係是否達到平衡。

混合層中氮鹽的來源主要為:河流輸入、水平運送、垂直擴散、大氣 濕沉降(wet deposition)、大氣乾沉降(dry deposition)及生物固氮作用(nitrogen fixation)等機制。SEATS 測站位於南海海盆中央,受河流作用的影響應極其 有限,故假設混合層中無源自河流輸入之氮鹽;南海為貧營養鹽(oligotrophic) 海域,在整個大陸坡及海盆區的範圍,夏季時混合層中的 N+N 通常低於偵 測底限(Gong et al., 1992; Chen et al., 2004),因此表層海水之 N+N 及其水 平增量可假設為 0 (Chen et al., 2001),故水平運送氮鹽的機制亦可忽略不 計。

綜上所述可知,混合層中的 N_{tot} 主要來自於垂直擴散(N_{diff})、大氣濕沉 降(N_{wet})、大氣乾沉降(N_{dry})及生物固氮作用(N_{fix})等機制 (表 3.4),以下章節 將說明 N_{nep} 及混合層中氮鹽來源的計算方法和結果。

3.4.1 維持混合層中生物生長所需之氮鹽(Nncp)

前 3.3.5 節所計算出的 NCP 為 -4.47 ± 1.98 mmol m⁻² day⁻¹。依 Redfield et al., (1963)之碳氮比(C: N = 106: 16)换算,可計算出維持 NCP 所需之 N_{ncp} 為 0.67 ± 0.30 mmol m⁻² day⁻¹。

3.4.2 由垂直擴散輸入混合層之氮鹽通量(N_{diff})

藉由垂直擴散作用輸入至混合層之 N_{diff} 是依據前 3.3.4 節公式(4)計算 得來,利用該式已經估計之垂直擴散係數(k_z),與混合層下方 80m 之 N+N 濃度梯度(圖 3.12)相乘。由於 2004 年 5 月之 N+N 垂直濃度梯度明顯異於其 它各航次之結果,故將該筆資料忽略不計。因此可計算出 N_{diff} 之平均通量 為 0.20 ± 0.04 mmol m⁻² day⁻¹,誤差的估計則與 3.3.4 節所述相同。

3.4.3 由大氣濕沉降輸入混合層之氮鹽通量(N wet)

濕沉降(wet deposition)及乾沉降(dry deposition)是大氣中的物質輸入 至海洋兩種主要的形式:前者以降雨(precipitation)為主要媒介,後者則以陸 源懸浮顆粒(aerosol)的沉降為主。兩者對混合層中氮鹽的貢獻將以 3.4.3 及 3.4.4 節分別來探討。

隨著經濟的快速發展及都市的林立,整個東亞地區(10-55°N; 75-155°E)的人為活動對能源的需求及消耗大幅提高,相對地也同時釋放出 許多二氧化硫(SO₂)、揮發性的有機組成(volatile organic compound; VOC) 及氧化氮(NO_x = NO + NO₂)等氣體至大氣中(Klimont *et al.*, 2001),對環境上 直接地衝擊莫過於酸雨的形成,當然也會為週遭海域帶來部分的營養鹽 (Yeatman *et al.*, 2001)。

An *et al.* (2002)利用東亞地區計 21 個空氣品質監測站(圖 3.13(a))所觀 測到氧化氮(NO_x)累積於大氣中的濃度及每月平均降雨量的資料(該筆資料 可由 Acid Deposition Monitoring Network in East Asia, Japan; EANET 獲得, 網址為 <u>http://www.adorc.gr.jp</u>),以 RAQM 模式(regional air quality Eulerian model)估算出雨水中硝酸鹽濃度([NO₃⁻] in rainwater)在整個東亞地區分佈 的等值圖(圖 3.13(b))。

N_{wet}的計算方式如下:

 $N_{wet} = (precipitation) \times ([NO_3]) in rainwater)$

採用東沙氣象站 2002 年 3 至 9 月及 2003、2004 年 3 至 8 月每日平均 降雨量(分別為 4.9、2.5、3.7 mm day⁻¹)與 15-25°N 110-120°E 此區域間夏季 時雨水中硝酸鹽之平均濃度(8.3 μ mol 1⁻¹)的乘積,即得各年及平均之 N_{wet} 分別為 0.04 ± 0.01、0.02 ± 0.01、0.03 ± 0.01、0.03 ± 0.01 mmol m⁻² day⁻¹。 各年間 N_{wet} 誤差是以每日降雨量 ± 1.2 mm day⁻¹(±1 σ)計算得出,平均 N_{wet} 則以各年之 N_{wet} 的標準誤差計算得到(±1 σ)。

3.4.4 由陸源懸浮顆粒輸入混合層之氮鹽通量(Ndry)

對貧營養鹽海域而言,大氣中陸源懸浮顆粒(terrestrial aerosols)的沉降

是一重要之營養鹽來源(Nakamura *et al.*, 2005)。隨著人類活動的快速成長, 附著於陸源懸浮顆粒物質的硝酸根離子(NO3⁻)或氨離子(NH4⁺)等在大氣中 的通量日漸增高,因此對於近岸及大洋之生產力與生態系統的影響將愈顯 重要而不容忽視(Uematsu *et al.*, 2004)。

由於缺乏 SEATS 測站實測的懸浮顆粒濃度(µg m⁻³)及其沉降速度(cm sec⁻¹)等相關資料,因此本研究對 N_{dry}的估算是依據 Tanner *et al.* (2001)於香港地區實測的懸浮顆粒中氮鹽之通量,並參照 Duce *et al.* (1991)之懸浮顆粒 中氮鹽通量與陸源距離的關係式:

$$N_{dry} = F_i \times 2^{-(d/1000)}$$

3.4.5 由生物固氮作用輸入混合層之氮鹽通量(Nfix)

促使生物進行固氮作用的客觀環境條件如下:混合層水溫超過20、 貧營養鹽海域、水團層化明顯及足夠的鐵離子供應,南海不僅符合上述四 個條件而且硝酸鹽異常值指標(N*; nitrate anomaly; N-16P+2.90)在上部 營養鹽躍層(upper nutrientcline)亦 > 0,所以被證實為適合生物進行固氮作 用的海域(Wong *et al.*, 2002)。 N_{fix} 是由固氮藻類生物量(biomass; trichomes m⁻²)與固氮速率(pg N trichome⁻¹ hour⁻¹)的乘積得來。Chen *et al.* (2003)利用 2000 至 2002 年南海海 域 Trichodesmium(束毛藻)生物量實測值,以 1.9 及 14.9 pg N trichome⁻¹ hour⁻¹ (McCarthy and Carpenter, 1979; Saino, 1977)的固氮速率,計算出夏季時該 種藻類的平均固氮量約為 0.01 ~ 0.07 mmol m⁻² day⁻¹;林 (2002)利用南海海 域 Richelia (與矽藻共生)生物量實測值,以 3.4 及 70.9 pg N trichome⁻¹ hour⁻¹ (Villareal, 1991; Mague *et al.*, 1977)的固氮速率,計算出夏季時該種藻類的 平均固氮量約為 0.01 ~ 0.06 mmol m⁻² day⁻¹。

此二者傳統上被視為最重要的固氮藻類,合計對 SEATS 測站夏季時 混合層中提供的 N_{fix} 約為 $0.02 \sim 0.13 \text{ mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 。

3.4.6 混合層中 Ntot 與 Nncp 供需失衡

依前 3.4.2、3.4.3、3.4.4 及 3.4.5 節估算的結果得知, N_{diff} 、 N_{wet} 、 N_{dry} 和 N_{fix} 等機制所提供的 N_{tot} 約為 0.29~0.44 mmol m⁻² day⁻¹。由 3.4.1 所計算出的 N_{ncp} 為 0.67 ± 0.30 mmol m⁻² day⁻¹,故上述之 N_{tot} 約佔 N_{ncp} 的 50~70%。換言之,就本論文所計算的結果而言,夏季時 SEATS 測站混合層中 N_{tot} 並不足以提供維持 NCP 所需之 N_{ncp} ,此乃表示尚有其它氮鹽的來源未被考慮及估算。

3.4.7 不同碳、氮比下 Ntot 與 Nncp 之供需關係

在氮鹽缺乏且日照充足的海域,部分藻類會以脂質(lipid)或醣類 (carbohydrate)的形式將碳儲存於生物體內,致使有機質中的碳、氮或碳、 磷比值高於 Redfield *et al.* (1963)所提出之碳、氮、磷的比例(C:N:P=106: 16:1)(Karl *et al.*, 2001)。南海屬日照充足且氮鹽缺乏的海域(Wong *et al.*, 2002),故討論另有氮鹽來源之前,必須先考慮有機質中碳、氮比異於 Refield 之碳、氮比(C/N=6.6)時,亦有可能改變混合層中 N_{tot}與 N_{ncp}之間的供需關 係。

以 1999 年 9 月至 2000 年 7 月於 SEATS 測站實測資料顯示出混合層 中顆粒態有機碳、氮比約為 7.3 ± 2.8 ,依此比例可計算出 N_{ncp} 約為 0.61 ± 0.27 mmol m⁻² day⁻¹ (F_{ncp} 為 -4.47 ± 1.98 mmol m⁻² day⁻¹)。

由 3.4.6 節得知混合層中 N_{tot} 約為 $0.28 \sim 0.43 \text{ mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 。很明顯 地 N_{tot} 對於 N_{ncp} 的供應仍顯不足,此乃表示混合層中確有其它氮鹽的來源 尚未被考慮。

由於缺乏長期而連續的實測資料,故無法清楚的掌握 SEATS 測站夏季混合層中顆粒態有機碳、氮比,此部分更待爾後繼續深入研究。所以本文 N_{ncp}之計算仍傾向採用 Redfield *et al.* (1963)之碳、氮比為主。

3.4.8 小型單細胞藍綠藻(<10 µm)的固氮貢獻

傳統上, Trichodesmium 及 Richelia (與矽藻共生)被視為是最主要的固 氮藻類,但是由過去的調查結果顯示,這些藻類在南海海域的生物量及固 氮量皆不如預期的高(Chen *et al.*, 2003)。

近期於 HOT 測站的研究報告指出,體型 < 10 μm 之小型單細胞藍綠 藻(unicellular cyanobacteria)亦能進行固氮作用,而且對混合層中氮鹽的提 供,較 Trichodesmium與 Richelia 的貢獻顯著(Zehr *et al.*, 2001)。依據 Montoya *et al.* (2004)的研究發現:此種藻類在白天與夜晚皆能以相同的固氮速率進 行固氮作用(24 hour),與長時間來所了解的 Trichodesmium與 Richelia 藻種 之固氮行為(12 hour)較不相同;此種藻類之固氮量尚未被清楚地掌握,區 域上的差異可高達近 1000 倍,就目前的初步探測,其固氮作用是維持混合 層中新生產力最首要的來源。

李等人(2005)透過螢光顯微鏡的觀察及固氮酵素基因(nifH)的標定,證 實南海存在此種具有固氮能力的小型藍綠藻。綜上所述可推論,此種小型 單細胞藍綠藻之固氮量可能是 SEATS 測站夏季混合層中氮鹽的重要來源, 同時亦可能為上述氮鹽不足之主要關鍵處。

肆、結論

本研究利用 2002 年 3 月至 2004 年 11 月間於南海北部(18°N 116°E) 進行的東南亞時間序列研究(South East Asia Time-series Study),13 個探測航 次所分析之溶解態無機碳(DIC)、鹼度(TA)、溶解態無機碳之碳同位素組成 ($\delta^{13}C_{DIC}$)、硝酸鹽(NO₃)及亞硝酸鹽(NO₂)等化學水文參數,探討碳及氮在 混合層中的時序變化及收支平衡。

觀測期間標準化 DIC (nDIC)呈現明顯的季節性變化:秋冬季時遞增, 春夏季時遞減(drawdown)。秋冬季遞增的原因,主要是因為低溫與季風效 應致使混合層深化,將 DIC 濃度較高的次表層水輸入混合層中,雖然生物 生長耗用了 DIC 但是仍不足以改變此一遞增的現象;春夏季遞減則主要是 因為混合層的穩定度高層化明顯,無法將 DIC 濃度較高的次表層水大量地 輸入至混合層中,此時生物生長不斷地耗用 DIC,故混合層中的 nDIC 會有 遞減的現象。

藉由混合層中碳的收支平衡(carbon budget)式計算出 SEATS 測站夏季時(3 至 8 月)混合層中淨族群生產力(Net Community Production; NCP)約為-4.47 ± 1.98 mmol m⁻² day⁻¹。此一結果與同時在混合層中所觀測到 nDIC 減少(drawdown)的通量(-3.15 ± 2.23 mmol m⁻² day⁻¹)極為相近,故可再次闡明 生物作用為造成夏季時 nDIC 在混合層中減少的主要機制。

當海水中 carbon system 的收支機制處於穩定狀態時(steady state),大

洋(open ocean)中的新生產力(New Production; NP)、淨族群生產力(NCP)及 輸出生產力(Export Production; EP)三者亦應達到相等的關係(Chen, 2003)。 本論文估算之 NCP 相較 Liu *et al.* (2002)及 Chen (2005)先後推估的 EP 和 NP 近乎一致,這表明了 SEATS 測站夏季時混合層中之 carbon system 應相當接 近於穩定的狀態。

依據 Refield 碳、氮比例(C:N = 106:16),可計算出維持混合層中 NCP所需的氮鹽(N_{ncp})約為 0.67 ± 0.30 mmol m⁻² day⁻¹。但混合層中由垂直擴 散、大氣濕沉降(precipitation)、大氣乾沉降(aerosol)及生物固氮作用 (Trichodesmium 和 Richelia)等機制所提供的氮鹽(N_{tot})約只佔 N_{ncp} 的 50 ~ 70 %,換言之, N_{tot} 及 N_{ncp} 之供需並不平衡。

近來研究指出,在副熱帶北太平洋海域所發現的小型(<10 μm)單細 胞藍綠藻(unicellular cyanobacteria),非但可行固氮作用且其固氮量可為混 合層中氮鹽的最主要來源(Zehr *et al.*, 2001; Montoya *et al.*, 2004)。李等人 (2005)透過螢光顯微鏡的觀察及固氮酵素基因(nifH)的標定,初步研究證實 了南海亦存在此種具有固氮能力的小型藻類。因此本論文認為於南海海域 所發現的小型單細胞藍綠藻之固氮作用對混合層中氮鹽的提供應扮演了相 當重要的角色。



圖 1.1 東沙及南沙島氣象站風場棍棒圖。由東沙(20°43'N 116°44'E)及南沙島(10°23'N 114°22'E)氣象站的月平均風速及月內盛行風向 的觀測資料可知,南海地區秋冬季盛行東北季風,春夏季盛行西南季風。東北季風的風速較西南季風高,且其盛行的時間亦較 西南季風久。



圖 1.2 研究測站位置圖。黑色星號為 SEATS (South East Asia Time-series Study)時間序列測 站,位於 18°N 116°E; 箭頭所指處為東沙島,位於 20°43'N 116°44'E。



圖 2.1 DIC 測量精準度評估圖。DIC 測量精確度評估(a),黑色實線代表測量平均值, 黑色虛線代表一標準誤差;DIC 測量準確度評估(b),黑色實線代表標準品標定 值,黑色虛線代表一標準誤差。



圖 2.2 TA 測量精準度評估圖。TA 測量精確度評估(a),黑色實線代表測量平均值,黑 色虛線代表一標準誤差;TA 測量準確度評估(b),黑色實線代表標準品標定值, 黑色虛線代表一標準誤差。



圖 3.1 SEATS 時間序列測站溫鹽圖(a)及溫鹽垂直分佈圖(b)。圖(a)中紅線為 2002 年 3 月至 2004 年 11 月間 13 個 SEATS 探測航次之溫 鹽平均值,藍線為西菲律賓海水溫鹽資料,以 ORI-650 航次 K5 測站(19°N 123°E)的溫鹽資料代表之。圖(b)中藍色十字符號為 ORI-650 航次 K5 測站的溫鹽資料。





圖 3.3 SEATS 測站混合層溫(a)、鹽(b)及深度(c)之時序變化。2002 年 3 月至 2004 年 11 月間 13 個 SEATS 探測航次混合層中(a)位溫(Θ)、(b)鹽度及(c)深度之平均值隨時間變化圖。



圖 3.4 SEATS 測站混合層中 nDIC (a)及 nTA (b)之時序變化。2002 年 3 月至 2004 年 11 月間 13 個 SEATS 探測航次混合層中(a) DIC / nDIC / MLD 及(b) TA / nTA / Salinity 之平均值隨時間變 化圖。



圖 3.5 SEATS 測站混合層中 fCO₂ (a)及δ¹³C_{DIC} (b)之時序變化。2002 年 3 月至 2004 年 11 月間 13 個 SEATS 探測航次混合層中(a)fCO₂ /Θ 及(b)δ¹³C_{DIC} / nDIC 之平均值隨時間變化圖。



圖 3.6 海洋與大氣中 fCO2 隨時間變化圖。依 Guggenheim (1967)及 Levelt Sengers *et al.* (1971)所提出的修正式,將美國夏威夷州 Mauna Loa 所觀測到的大氣中 *p*CO2 修訂為 fCO2之後再與混合層之 fCO2 比較。由圖可知,SEATS 測站春夏季時,混合層中 fCO2 大多高於大氣中 fCO2,因此海氣交換之碳通量,是由海洋輸出到大氣中。



圖 3.7 DIC 水平濃度增量(increment)測線圖。將測站 b1 和 b3、6 和 42、17 和 40、21 和 38、22 和 36、23 和 34 視為 DIC 之東西向水平增量測線,並分別命名為 EW1、EW2、EW3、EW4、 EW5、EW6。西半部測站 b1、6、17、21、22、23 及東半部測站 b3、42、40、38、36、34 視為南北向水平增量測線,分別命名為 NS1 及 NS2。本圖修改自 Chen *et al.* (submitted)。



圖 3.8 東西向(a)及南北向(b)各測線 DIC 之線性迴歸分析結果。採用各測站 30m(含)以上之 DIC 測 量數據(Chen *et al.*, submitted)。將各測線之斜率平均後,即得東西向及南北向之 DIC 水平 濃度增量(increment),單位為 μmol kg⁻¹ km⁻¹。



圖 3.9 夏季時 SEATS 測站混合層下方之密度垂直梯度。以線性回歸方式求得混合層下方 20m 之密度垂直梯度。



圖 3.10 夏季時 SEATS 測站混合層下方之 DIC 垂直濃度梯度。將混合層下方 80m 之 DIC 以線性回歸的方式求得其垂直濃度梯度。



圖 3.11 SEATS 測站混合層中 nDIC 與 N+N 隨時間變化圖。由兩者隨時間變化的趨勢可見高值皆出現在秋冬季;夏季時 nDIC 逐漸減少, N+N 的濃度則趨於一致,低於偵測底限幾乎為 0。



圖 3.12 SEATS 測站夏季混合層下方 N+N 之垂直濃度梯度。利用混合層下方 80m 之 N+N 測量資料並以線性回歸的方式得其斜率,所 得之斜率即代表 N+N 之垂直濃度梯度。



圖 3.13 東亞地區空氣品質監測站位置及雨水中硝酸鹽濃度分佈等值圖。圖(a)中數字 1~21 代表各 監測站所在位置。(b)為東亞地區雨水中硝酸鹽濃度等值圖,單位為μmol l⁻¹(以7月為例)。 紅色虛線為 15-25°N;110-120°E 所包含之範圍,紅色星型為 SEATS 時間序列測站(18°N 116°E)所在位置。(a)、(b)均修改自 An *et al.* (2002)。

表2.1 2003年10月至2004年11月各航次之編號、探測日期及採樣深度

航次编號	探测日期																- * *	採様:	采度	(m)	~													
Ship-no.	mmdd/yy 5	10	20	30 4	40 5	0 6() 70	80	90	100	110	125	130	150	200	300	400	500	600	700	800	900	100() 120(0 140	0 150	0 160	0 18(00 20	00 21	00 25	500 30	000 3	500
ORI-696	1002-1007/03 V	>	>		>	>		>		>		>		>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>		>						>	>	>
ORI-705	1214-1220/03 V	>	>		>	>	>	>		>				>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>		>		>		>		>	>	>
ORI-711	0310-0318/04 ∨	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>		>		>		>	>	>		>		>	>	>	>				-	>	>	>	>
0RI-717 5	0503-0508/04 V	>	>	>	>	>		>		>		>		>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>			>	>		>		>	>	>
6 0RI-726	0803-0808/04 V	>	>	>	>	>	>	>		>		>		>	>	>	>	>	>	>	>		>	>		>		>		>		>	>	>
ORI-736	1105-1111/04 V		>	>	>	>	>	>	>	>		>		>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>		>		>		>		>	>	>

註:2002年3月至2003年8月各航次資料,請參照(周,2004)。

		*進磷度評估所使用之煙進樣品為美國加州大學更批牙評分校Scrinns海洋研	了下来。1971年1971年1971年1971年1971年1971年1971年1971
accuracy	$\pm 2.9^{*} \ (\mu mol \ kg^{-1})$	$\pm 4.8^{\ast} \; (\mu mol \; kg^{\text{-}l})$	
precision	\pm 1.4 (µmol kg ⁻¹)	\pm 4.2 (µmol kg ⁻¹)	± 6.9 (μatm)
項目	DIC	TA	fCO_2

表2.2 DIC、TA及fCO₂之精準度評估

表2.3 各航次2000m-3500m海水中8¹³Cpic分析结果

Cdu	.vuc	0.01
Vice	-0 -0 -0	-0.19
ORI-726	04/08	-0.20
ORI-717	04/05	-0.20
ORI-711	04/03	-0.19
ORI-705	03/12	-0.16
ORI-696	03/10	-0.19
ORI-690	03/08	-0.17
ORI-674	03/03	-0.19
ORI-673	03/01	-0.16
ORI-664	02/11	-0.18
ORI-656	02/09	-0.19
ORIII-794	02/07	-0.21
ORI-639	02/03	-0.19
航次编號	時間 (yy/mm)	$\delta^{13} C_{DIC}$ (‰)

表2.4 本實驗室與Dr. Spero實驗室針對南海2、400及1500m

(1	、2、3)水樣8 ¹³ (Juc之分析結果	比較表。(周,2004)
Sample	$\delta^{12}C_{D}$	_{IC} (%0)	
NO.	Dr. Sheu's Lab.	Dr. Spero's Lab.	Difference (abs.)
1	0.78	0.64	0.14
7	0.10	0.07	0.03
3	-0.15	-0.05	0.10

表3.1 S	EATSR	手間序列測	 站2002年至	.2004年夏季	混合層中碳的	的收支平衡			
時間	天數	密度#1	混合層深度	$\Delta n DIC^{#2}$	${ m F_{obs}}^{\#3}$	${ m F}_{ m gas}^{~~\mu4}$	${ m F}_{ m adv}^{\ \ \ \#5}$	$\mathrm{F}_{\mathrm{diff}}^{\ \ \#6}$	${ m F_{ncp}}^{\#7}$
year	days	kg m ⁻³	ш	µmol kg ⁻¹	mmol $m^{-2}d^{-1}$	$mmol m^{-2}d^{-1}$	$mmol m^{-2}d^{-1}$	mmol $m^{-2}d^{-1}$	$mmol m^{-2}d^{-1}$
2002 ^{#8}	161	1020.995	24	-14.2 ± 1.4	-2.16 ± 0.21	-0.81 ± 0.38		3.18 ± 4.78	-3.83 ± 4.88
2003	154	1021.480	25	-9.5 ± 1.4	-1.58 ± 0.23	-0.19 ± 0.23		2.19 ± 1.48	-2.88 ± 1.74
2004	144	1022.139	37	-21.7 ± 1.4	-5.70 ± 0.37	-0.44 ± 0.30	00.0 ± 07.0-	2.13 ± 4.14	-6.69 ± 4.25
平均#9	153	1021.538	29	-15.1 ± 6.2	-3.15 ± 2.23	-0.48 ± 0.31		2.50 ± 0.59	-4.47 ± 1.98
#1:混合,	層中海水	之平均密度							
#2:8月奠	₹3∄ nDIC	こ親測値之差	É(nDIC ₈ - nDIC	3),2002年則,	為9月與3月nDIG	C親測値之差(n	DIC ₉ - nDIC ₃) °		
#3: AnDI	C之碳通	画							
#4:海氣]	交換之碳	通量							
#5:水平;	傳輸之碳	通量							
#6:垂直3	擴散之碳	通量							

#7:浄族群生産力之碳通量,由F_{obs} - F_{gas} - F_{adv} - F_{diff}得到,誤差則由F_{obs}、F_{gas}、F_{adv}、F_{diff} 各項次之誤差值估算;惟平均F_{ncp}之誤差 估算是由2002、2003及2004年之F_{nep}的標準誤差(±1σ)估算得到。

#8:為2002年3月至9月觀測資料;2003、2004年觀測資料為3月至8月。

#9:2002、2003及2004年之平均值, 誤差則由各年之計算結果的標準誤差(∓1α)估計得到。

衣 J.2 DA12	、 IUUI X DEf	A1.2测地灵产时	泥石眉十顿收	文十纲(carbon	nunger) 比較衣		
测站名稱	觀測時間	$\mathrm{F}_{\mathrm{obs}}$	$\mathrm{F}_{\mathrm{gas}}$	$\mathrm{F}_{\mathrm{adv}}$	$\mathrm{F}_{\mathrm{diff}}$	${ m F_{ent}^{\#4}}$	$\mathrm{F}_{\mathrm{ncp}}$
	year	mmol m ⁻² day ⁻¹					
BATS ^{#1}	1991-1994	-3.85 ± 0.31	-0.68 ± 0.37	1.30 ± 0.56	0.43 ± 0.12	1.55 ± 0.43	-6.45 ± 0.68
$\mathrm{HOT}^{\#2}$	1994-1999	-4.90 ± 1.50	1.60 ± 1.00	-1.10 ± 0.70	1.80 ± 3.90	0	-7.20 ± 2.90
SEATS ^{#3}	2002-2004	-3.15 ± 2.23	-0.48 ± 0.31	-0.70 ± 0.86	2.50 ± 0.59	0	-4.47 ± 1.98

表3.2 BATS、HOT及SEATS测站夏季時混合層中碳收支平衡(carbon hudget) 比較表

#1:Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS)夏季(5至10月)計算結果(Gruber et al., 1998),测站位置:31°50'N 64°10'W。

#2:Hawaii Ocean Time-series (HOT)夏季(4至9月)計算結果(Quay and Stutsman, 2003),测站位置:23°N 158°W。

#3:South East Asia Time-series Study (SEATS)夏季(3至8月)計算結果(本研究),测站位置:18°N 116°E。

#4:藉由混合層深化所提供的碳通量(entrainment; F_{ent})。

TS、HOT及SEATS测站中碳收支平衡(carbon budget)差異比較表	$\mathrm{F}_{\mathrm{diff}}$	V DIC gradient ^{#3}	µmol kg ⁻¹ m ⁻¹	0.45		0.41	0.41	1 00	07.1
比較表		kz	$\mathrm{cm}^2~\mathrm{sec}^{-1}$	0.1	1.0	20	C.V		7.0
(carbon budget) 差 異	F_{adv}	H DIC gradient ^{#2}	$\mu mol \ kg^{\text{-1}} \ km^{\text{-1}} (\ dir.)^{\# !}$			0.006 (E)	0.020 (N)	0.001 (E)	0.058 (N)
ATS測站中碳收支平衡(carbon buc		current	m sec ⁻¹ (dir.) ^{#4}			0.70(E)	1.50 (N)	0.03 (E)	0.01 (N)
及SEATS测站	F_{gas}	$\Delta \mathrm{fCO}_2^{\#1}$	µatm	C 11	7:41-	0.01	0.01	17.8	0.11-
表3.3 BATS、HOT、		测站名稱		BATS	Gruber et al. (1998)	HOT	Quay and Stutsman (2003)	SEATS	this study

#1: ΔfCO_2 為大氣與海洋之 fCO_2 的差(fCO_2^{atm} - fCO_2^{oc})。

#2:HDIC gradient為DIC水平濃度梯度。

#3: V DIC gradient為DIC垂直濃度梯度。

#4:水平流速及流向,E(+)、M(-)、S(-)、N(+)分别代表東、西、南、北。

#5:DIC水平濃度梯度,E(+)、W(-)、S(-)、N(+)分别代表DIC梯度向東、西、南、北遞增。

	[m ⁻² d ⁻¹)	Richelia intra.		$0.01 \sim 0.06$	(1% ~ 9%)	(林,2002)
	$N_{fix}^{\#5}(mmo)$	Trichodesmium		$0.01 \sim 0.07$	(1% ~ 10%)	(Chen et al., 2003)
	${ m N}_{ m dry}^{\ \ \#4}$	mmol m ⁻² d ⁻¹		$0.04 \sim 0.08$	(6% ~ 12%)	(Tanner et al ., 2001)
鹽的收支表	${ m N_{wet}^{\#3}}$	$mmol m^{-2}d^{-1}$	0.04 ± 0.01 (7%)	0.02 ± 0.01 (5%)	0.03 ± 0.01 (3%)	$0.03 \pm 0.01^{\#8}$ (4%)
训测站混合層中氮	${ m N}_{ m diff}^{\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $	mmol m ⁻² d ⁻¹	0.24 ± 0.31 (41%)	0.17 ± 0.25 (40%)	$0.21\pm 0.47~(21\%)$	$0.20 \pm 0.04^{\#7}$ (30%)
ATS時間序列	${ m N}_{ m ncp}^{\ \ \#1}$	mmol m ⁻² d ⁻¹	0.58 ± 0.74	0.43 ± 0.26	1.01 ± 0.64	$0.67 \pm 0.30^{\#6}$
表3.4 SE	時間	year	2002	2003	2004	平均

#1: 維持NCP(net community production)所需氮鹽之通量

0

#2:由垂直携散(diffusion)作用輸入混合層之氮鹽通量,百分比為N_{diff} / N_{nep}。

#3:自大氣濕沉降(precipitation;降雨)輸入混合層之氮鹽通量,百分比為N_{wet} / N_{nep}。

#4:自大氟乾沉降(aerosols;懸浮顆粒)沉降至(deposit)混合層之氮鹽通量,百分比為N_{dry}/平均之N_{nep}。

#5:生物固氮作用(mitrogen fixation)之氮鹽通量,百分比為各固氮藻類之N_{fix}/平均之N_{nep}。

#6: 誤差值由2002、2003及2004年之N_{nep}標準誤差估算(±1σ)。

#7: 誤差值由2002、2003及2004年之N_{diff}標準誤差估算(±1σ)。

#8: 誤差值由2002、2003及2004年之N_{wet}標準誤差估算(±1σ)。

參考文獻

中文部分

呂佳珍,2004,南海北部晚第四紀多種屬有孔蟲碳氧同位素地層及古海洋變遷,國立台

灣海洋大學應用地球科學研究所碩士論文,共90頁。

李玉玲、林艷慧、韓佳安、鍾權偉、托星豪、楊弘正、卓忠隆,2005,南海之固氮浮游

植物及新生產力,2005年行政院國家科學委員會海洋學門研討會 Oceans,82頁。

林艷慧,2002,南海海域中固氮藍綠藻 Trichodesmium spp. 及 Richelia intracellularies

之時空分佈,國立中山大學海洋生物研究所碩士論文,共180頁。

林信吉,2003,澎湖水道南端化學水文之季節性變化,國立中山大學海洋地質及化學研

究所碩士論文,共95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,共211頁。

侯偉萍,2004,南海週遭海域二氧化碳變化之研究,國立中山大學海洋地質及化學研究

所碩士論文,共112頁。

- 陳鎮東,1994,海洋化學,國立編譯館,共551頁
- 陳鎮東,2001,南海海洋學,國立編譯館,共506頁。
- 楊穎堅,海軍軍官學校海洋科學系副教授。
- 楊益,2005, Characteristics of the mixed-layer depth: Observations of the South-East Asia Time-series Study, 2005 年行政院國家科學委員會海洋學門研討會 Oceans,40 頁。

楊弘正,2005,南海海域超微浮游植物之時空分佈,國立中山大學海洋資源研究所碩士 論文,共70頁。

英文部分

- An, J., Ueda, H., Wang, Z., Matsuda, K., Kajino, M., Cheng, X., 2002. Simulations of monthly mean nitrate concentrations in precipitation over East Asia. Atmospheric Environment, 36, 4159-4171.
- Archer, D., Peltzer, E., Kirchman, D. L., 1997. A time scale for DOC production in the equatorial Pacific surface waters. Global Biogeochemical Cycle, 11, 2083-2104.
- Chen, C. T. A., 2003. New vs. export production on the continental shelf. Deep-Sea Research II, 50, 1327-1333.
- Chen, C. T. A., Pytkowicz, R. M., Olson, E. J., 1982. Evaluation of the calcium problem in the South Pacific. Geochemical Journal, 16, 1-10.
- Chen, C. T. A., Rodman, M. R., Wei, C. L., Olson, E. J., Feely, R. A., Gendron, J. F., 1988. CDIAC numeric data collection, Carbonate Chemistry of the North Pacific Ocean. Oak Ridge National Lab. Report NDP-023, 201pp.
- Chen, C. T. A., Huang, M. H., 1996. A mid-depth front separating the South China Sea water and the Philippine Sea water. Journal of Oceanography, 52, 17-25.

- Chen, C. T. A., Wang, S. L., 1998. Influence of intermediate water in the western Okinawa Trough by the outflow from the South China Sea. Journal of Geophysical Research, 103, 12, 683-12, 688.
- Chen, C. T. A., Wang, S. L., Wang, B. J., Pai, S. C., 2001. Nutrient budgets for the South China Sea basin. Marine Chemistry, 75, 281-300.
- Chen, C. T. A., Wang, S. L., Chou, W. C., Sheu, D. D. Carbonate chemistry of the South China Sea. Marine Chemistry, (submitted).
- Chen, L. Y., 2005. Spatial and seasonal variations of nitrate-based new production and primary production in the South China Sea. Deep-Sea Research I, 52, 319-340.
- Chen, L. Y., Chen, H. Y., Lin, Y. H., 2003. Distribution and downward flux of Trichodesmium in the South China Sea as influenced by the transport from the Kuroshio Current. Marine Ecology Progress Series, 259, 47-57.
- Chen, L. Y., Chen, H. Y., Karl, D. M., Takahashi, M., 2004. Nitrogen modulates phytoplankton growth in spring in the South China Sea. Continental Shelf Research, 24, 527-541.
- Chou, W. C., Sheu, D. D., Chen, C. T. A., Wang, S. L., Tseng, C. M., 2005. Seasonal variability of carbon chemistry at the SEATS time-series site, Northern South China Sea Between 2002 and 2003. Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences, in press.
- Denman, K. L., Gargett, A. E., 1983. Time and space scales of vertical mixing and advection of phytoplankton in the upper ocean. Limnology and Oceanography, 28, 5, 801-815.
- Dickson, A. G., Millero, F. J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of the carbonic acid in seawater media. Deep-Sea Research, 34, 1733-1743.
- DOE, 1994. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in seawater. In: Dickson A. G., Goyet C. (Eds), U.S. Department of Energy CO₂ science Team Report, version 2, unpublished manuscript.
- Dore, J. E., Karl, D. M., 1996. Nitrification in the euphotic zone as a source for nitrite, nitrate, and nitrous oxide at Station ALOHA. Limnology and Oceanography, 41, 1619-1628.
- Duce, R. A., Liss, P. S., Merrill, J. T., Atlas, E. L., Baut-Ménard P., Hicks, B. B., Miller, J. M.,
 Prospero, J. M., Arimoto, R., Church, T. M., Ellis, W., Galloway, J. N., Hansen, L.,
 Jickells, T. D., Knap, A. H., Reinhardt, K. H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J. J.,
 Tsunogai, S., Wollast, R., Zhou, M., 1991. The atmospheric input of trace species to the
 world ocean. Global Biogeochemical Cycles, 5, 193-259.
- Feely, R. A., Sabine, C. L., Takahashi, T., Wanninkhof, R., 2001. Uptake and storage of carbon dioxide in the ocean: the global CO₂ survey. Oceanography, 14, 18-32.
- Gong, G. C., Liu, K. K., Liu, C. T., Pai, S. C., 1992. The chemical hydrography of the South China Sea west of Luzon and a comparison with the West Philippine Sea. Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences, 3, 4, 587-602.

- Goericke, R., Fry, B., 1994. Variations of marine plankton δ^{13} C with latitude, temperature and dissolved CO₂ in the world ocean. Global Biogeochemical Cycles, 8, 85-90.
- Gruber, N., Keeling, C. D., Stocker, T. F., 1998. Carbon-13 constraints on the seasonal inorganic carbon budget at the BATS site in the northwestern Sargasso Sea. Deep-Sea Research I, 45, 673-717.
- Gruber, N., Keeling, C. D., Bacastow, R. B., Guenther, P. R., Lueker, T. J., Wahlen, M., Meijer, H. A. J., Mook, W. G., Stocker, T. F., 1999. Spatiotemporal patterns of carbon-13 in the global surface oceans and the oceanic Suess effect. Global Biogeochemical Cycles, 13, 2, 307-335.
- Guggenheim, E. A., 1967. An advanced treatment for chemists and physicists. Thermodynamics 5th edn., North-Holland, 390pp.
- Karl, D. M., Björkman, K. M., Dore, J. E., Fujieki, L., Hebel, D. V., Houlihan, T., Letelier, R.M., Tupas, L. M., 2001. Ecological nitrogen-to-phosphorus stoichiometry at stationALOHA. Deep-Sea Research II, 48, 1529-1566.
- Karl, D. M., Bates, N. R., Emerson, S., Harrison, P. J., Jeandel, C., Llinás, O., Liu, K. K., Marty, J-C., Michaels, A. F., Miquel, J. C., Neuer, S., Nojiri, Y., Wong, C. S., 2003.
 Temporal studies of biogeochemical processes determined from ocean time-series observations during the JGOFS era. In: Fasham, M. J. R. (Ed), Ocean Biogeochemistry: the role of the ocean carbon cycle in global change. Springer, Berlin, 239-267.

- Kropnick, P., Weiss, R. F., Craig, H., 1972. Total CO₂, ¹³C and dissolved oxygen-¹⁸O at GEOSECS II in the North Atlantic . Earth and Planetary Science Letters, 16, 103-110.
- Klimont, Z., Cofala, J., Schöpp, W., Amann, M., Streets, D. G., Ichikawa, Y., Fujita, S., 2001. Projections of SO₂, NO_x, NH₃ and VOC emissions in East Asia up to 2030. Water, Air and Soil Pollution, 130, 193-198.
- Levelt Sengers, J. M. H., Klein, M., Gallagher, J. S., 1971. Pressure-volume-temperature relationships of gases: virial coefficients. Heat Division, U. S. National Bureau of Standards. AEDC TR-71-39.
- Lewis, E., Wallace, D. W. R., 1998. Program developed for CO₂ system calculations report. Oak Ridge Natl. Lab., Dep. Of Energy, Oak Ridge, Tenn., 105, 33pp. (Available at http://cdiac.esd.ornl.gov/oceans/co2rprt.html)
- Liu, K. K., Chao, S. Y., Shaw, P. T., Gong, G. C., Tang, T. Y., 2002. Monsoon-forced chlorophyll distribution and primary production in the South China Sea: observations and a numerical study. Deep-Sea Research I, 49, 1387-1412.
- Mague, T. H., Mague, F. C., Holm-Hansen, O., 1977. Physiology and chemical composition of nitrogen fixing phytoplankton in the central North Pacific Ocean. Marine Biology, 41, 75-82.
- McCarthy, J. J., Carpenter, E. J., 1979. Oscillatoria (Trichodesmium) thiebautii (Cyanophyta) in the central North Atlantic Ocean. Journal of Phycology, 15, 75-82.

- Mehrbach, C., Culberson, C. H., Hawley, J. E., Pytkowicz, R. M., 1973. Measurements of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. Limnology and Oceanography, 18, 897-907.
- Montoya, J. P., Holl, C. M., Zehr, J. P., Hansen, A., Villareal, T. A., Capone, D. G., 2004. High rates of N₂ fixation by unicellular diazotrophs in the oligotrophic Pacific Ocean. Nature, 430, 1027-1031.
- Nakamura, T., Matsumoto, K., Uematsu, M., 2005. Chemical characteristics of aerosols transported from Asia to the East China Sea: an evaluation of anthropogenic combined nitrogen deposition in autumn. Atmospheric Environment, 39, 1749-1758.
- Nitani, H., 1972. Beginning of the Kuroshio. In: Stommel, H., Yoshida, K., (Eds), University of Washington press, Washington, 129-163.
- Oudot, C., 1989. O₂ and CO₂ balances approach for estimating biological production in the mixed layer of the tropical Atlantic Ocean (Guinea Dome area). Journal of Marine Research, 47, 385-409.
- Quay, P., Stutsman, J., 2003. Surface layer carbon budget for the subtropical N. Pacific: δ^{13} C constraints at station ALOHA. Deep-Sea Research I, 50, 1045-1061.
- Redfield, A. C., Ketchum, B. H., Richards, F. A., 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. In : Hill, M. N. (Ed), The Sea, 2. Interscience, New York, 26-77.

- Saino, T., 1977. Biological nitrogen fixation in the ocean with emphasis on the nitrogen fixing blue-green alga Trichodesmium and its significance in the nitrogen cycling in the low latitude sea areas. Ph. D. Thesis, University of Tokyo.
- Sarmiento, J. L., Murnane, R., Lequere, C., 1995. Air-sea CO₂ transfer and the carbon budget of the North Atlantic. Philos. Trans. R. Soc. Lond. (B Biol. Sci.), 348, 211-219.
- Sheu, D. D., Lee, W. Y., Wang, C. H., Wei, C. L., Chen, C. T. A., Cherng, C., Huang, M. H., 1996. Depth distribution of δ^{13} C of dissolved ΣCO_2 in seawater off eastern Taiwan: effects of the Kuroshio current and its associated upwelling phenomenon. Continental Shelf Research, 16, 12, 1609-1619.
- Siegenthaler, U., Samiento, J. L., 1993. Atmospheric carbon dioxide and the ocean. Nature, 365, 119-125.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Feely, R. A., Cosca, C. E., 2003. Decadal variation of the surface water pCO₂ in the western and central equatorial Pacific. Science, 302, 852-856.
- Tanner, P. A., Law, P. T., Tam, W. F., 2001. Comparison of aerosol and dry deposition sampled at two sites in Southern China. Journal of Aerosol Science, 32, 461-472.
- Tseng, C. M., Wong, G. T. F., Lin, I. I., Wu, C. R., Liu, K. K., 2005. A unique seasonal pattern in phytoplankton biomass in low-latitude waters: wind-reinforced (monsoon-induced) winter convective overturn in the South China Sea. Geophysical Research Letters, in press.

- Uematsu, M., Toratani, M., Kajino, M., Narita, Y., Senga, Y., Kimoto, T., 2004. Enhancement of primary productivity in the western North Pacific caused by the eruption of the Miyake-jima Volcano. Geophysical Research Letters, 31, L06106, doi: 10.1029/2003GL -018790.
- Villareal, T. A., 1991. Nitrogen Fixation by the cyanobacterial symbiont of the diatom genus Hemiaulus. Marine Ecology Progress Series, 76, 201-204.
- Wanninkhof, R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. Journal of Geophysical Research, 97, C5, 7373-7382.
- Weiss, R. F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas. Marine Chemistry, 2, 203-215.
- Williams, P. J. le B., 1998. The balance of plankton respiration and photosynthesis in the open ocean. Nature, 394, 55-57.
- Wong, G. T. F., Chung, S. W., Shiah, F. K., Chen, C. C., Wen, L. S., Liu, K. K., 2002. Nitrate anomaly in the upper nutrientcline in the northern South China Sea – Evidence for nitrogen fixation. Geophysical Research Letters, 29, doi:10.1029/2002GL015796, 12-1-12-4.
- Yeatman, S. G., Spokes, L. J., Jickells, T. D., 2001. Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites. Atmospheric Environment, 35, 1321-1335.

Zehr, J. P., Waterbury, J. B., Turner, P. J., Montoya, J. P., Omoregie, E., Steward, G. F., Hansen, A., Karl, D. M., 2001. Unicellular cyanobacteria fix N₂ in the subtropical North Pacific Ocean. Nature, 412, 635-638.