



國立中山大學海洋地質及化學研究所

碩士論文

南海時間序列測站沉降顆粒有機碳、氮及其同位素
之時空序列變化

Depth and temporal variability of organic carbon, total nitrogen
and their isotopic compositions of sinking particulate organic
matter and POC flux at SEATS time-series station,
northern South China Sea

研究生：梁又仁 撰

指導教授：許德惇 博士

中華民國九十七年九月

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

研究生梁又仁（學號：M945030003）所提論文

南海時間序列測站沉降顆粒有機碳、氮及其同位素之時空序列變化

Depth and temporal variability of organic carbon, total nitrogen and their isotopic compositions of sinking particulate organic matter and POC flux at SEATS time-series station, northern South China Sea

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：

魏俊琳

林聖玲

周文臣

許世亨

指導教授(可免) _____

系主任/所長(可免) _____

誌謝

承蒙恩師許德惇教授的悉心指導之下，三年之下終於有些許的成果出現。資質駑鈍的我，只是單憑對分析的熟稔，成為一隻誤闖海洋界的羔羊。在混沌未明的求學路上，亦師亦父的老師執著明燈，除了傳與我知識，更端正我思考方向。周文臣老師在中山的期間，對我的照顧及教導更使我獲益良多，在我的心目中他是個非常照顧我的學長。陳鎮東老師、鐘玉嘉老師、林慧玲老師、洪佳章老師、劉祖乾老師以及簡國童老師，在課業上亦是給學生許許多多的幫助。

一本論文的完成，其背後是許多人默默的幫助。家維、偉萍、秀苓、宗凡、蓮珠姐、小郭學長、及士榮在實驗研究及行政工作上給予我最大的幫助，許許多多的瑣事更是由他們代勞，而我只是在背後接收他們付出。而我的父母更是在困頓的環境下，無條件的支持我念完碩士。

三言兩語豈能道盡心中的感念，僅以簡單的文字了表心中的感謝之意。

摘要

本研究主要是利用沉積物收集器收集 KK 測站(18°15'N; 115°5'E)之沉降顆粒，探討南海北部有機碳、氮及其同位素隨時間和深度之變化趨勢。收集時間分別為 2004 年 8 月 8 號至 2005 年 2 月 16 號(KK-3)和 2005 年 4 月 1 號至 2005 年 10 月 10 號(KK-4)，研究時間涵蓋了一年四季。研究結果顯示，KK 測站於透光層內有明顯的季節性變化，而 600~3500m 之間，則明顯受陸源物質輸入和再礦化作用的影響。本研究亦將鋁的濃度換算成非生物性物質，發現收集杯內最高有 58% 的為陸源性顆粒。垂直的分佈上，由 600m 到 3500m 有機碳同位素值因為陸源性物質帶來較輕碳同位素的顆粒，使得原本碳同位素值隨深度增加而逐漸變重的趨勢不復存在，反而是隨深度的加深而變輕。每 10% 的非生物源物質輸入會造成 C/N 增加約 0.4 單位，若扣除非生物性物質對 C/N 的影響，則南海的 C/N 隨深度增加 1km 增加 0.38 個單位。在季節性的變化上，由於 POM 的來源物質不同，其 C/N 值亦有所不同，冬季(2004 年 11 月~2005 年 2 月)的 C/N=9.05 略高於其它季節的 C/N=7.02。前人的研究指出固氮作用可能為新生產力的另一個來源。過去是利用直接觀察生物或是測定營養鹽方法，本研究利用氮同位素的測定亦證明南海夏天有固氮作用的發生。

Abstract

This study investigates depth and temporal variability of organic carbon (POC), total nitrogen (TN) and their isotopic compositions in sinking particulate organic matter collected at station KK (18°15'N; 115°5'E), northern South China Sea. Sinking particles collected from two separate sediment trap moorings conducted from August 8, 2004 to February 16, 2005 (KK-3) and from April 1, 2005 to October 10, 2005 (KK-4). Results show that their variations respond closely to the strong seasonality in the surface layer, but are modified considerably by subsequent remineralization and large terrigenous input in the deep water. The highest of Al concentrations at 3500m is equivalent approximately to 58% of lithogenic material. Sinking particles of terrestrial origins has lower $\delta^{13}\text{C}$ values of POM. Terrigenous input should make the $\delta^{13}\text{C}$ values increase but decrease from 600m to 3500m. Based upon data measured in this study, a C/N increase rate of 0.21 unit per 1 km of water depth. The C/N ratio of POM collected in the winter is significantly higher than those collected in the rest of the year (9.05 vs. 7.02). With this regard, cyanobacteria, which have been reported as an important N_2 -fixer may attribute to the insufficiency in new production sources. The $\delta^{15}\text{N}$ values prove the occurrence of nitrogen fixation in the surface water of the South China Sea in summer.

目錄

誌謝-----	I
中文摘要-----	II
英文摘要-----	III
目錄-----	IV
表目錄-----	VI
圖目錄-----	VII
壹、 緒論-----	1
貳、 研究材料及方法-----	7
2-1 採樣地點、時間與方法-----	7
2-2 研究方法-----	8
2-2-1 樣品前處理-----	8
2-2-2 總碳(TC)、總氮(TN)及有機碳(POC)測定-----	9
2-2-3 碳、氮同位素分析-----	11
參、 結果與討論-----	15
3-1 質量通量(Total particulate mass flux)變化-----	15
3-2 POC、TN 和 AI 時序上的變化趨勢-----	16
3-3 C/N 的季節變化-----	17
3-4 POC、TN、C/N 和 AI 隨時間及深度之變化-----	19

3-5 POC 及 TN 通量隨深度之變化及其與質量通量之相關性-----	21
3-6 碳、氮同位素對深度及時間之變化趨勢-----	23
肆、 結論-----	27
伍、 參考文獻-----	48

表目錄

表 2.1	沉積物收集器 KK-3 和 KK-4 相關佈放資料-----	29
表 2.2	漂浮式沉積物收集器和海底表面沉積物採集時間及深度--	29
表 2.3	樣品(a)總碳、(b)有機碳、(c)總氮二重覆分析數據-----	30
表 2.4	樣品(a) $\delta^{15}\text{N}$ 、(b) $\delta^{13}\text{C}$ 二重覆分析數據-----	31
表 3.1	PITS、沉積物收集器和海底沉積物收集之沉降顆粒 POC、 TN、C/N 和 Al 變化範圍及平均值-----	32
表 3.2	各深度 PITS 和沉積物收集器之質量通量、POC 通量與 TN 通量變化範圍及平均值-----	33

圖目錄

圖 2.1	研究測站位置圖-----	34
圖 2.2	(a)沉積物收集器的串列設計簡圖、(b)PPS 3/3 沉積物收集器、(c)PPS 5/2 沉積物收集器-----	35
圖 2.3	本研究與海科中心沉積物通量實驗室(NCOR)通量數據之比較-----	36
圖 2.4	Acetanilide 標準品 (a)氮含量、(b)碳含量分析之平均值及標準差-----	37
圖 2.5	Urea 標準品 (a)氮含量、(b)碳含量分析之平均值及標準差-----	38
圖 2.6	USGS-40 標準品(a)氮同位素、(b)碳同位素分析之平均值及標準差-----	39
圖 3.1	Total particulate mass flux 隨時間之變化-----	40
圖 3.2	POC、TN 及 Al 重量百分濃度隨時間之變化-----	41
圖 3.3	(a)沉積物樣品 POC 對 TN 之關係圖、(b)冬季及其它季節之 POC 對 TN 關係圖-----	42
圖 3.4	PITS、沉積物收集器和海底沉積物沉降顆粒 POC、TN、C/N 及 Al 隨深度的變化趨勢-----	43
圖 3.5	透光層以下沉降顆粒 C/N 隨深度增加趨勢圖-----	43
圖 3.6	(a) POC flux、(b) TN flux 隨時間變化分布圖-----	44

圖 3.7 (a) POC flux、(b) TN flux (c) Lithogenic flux 與 total particulate mass flux 之關係圖-----	45
圖 3.8 碳、氮同位素隨時間之變化-----	46
圖 3.9 碳、氮同位素隨深度之變化-----	47
圖 3.10 碳同位素依收集時間區分成冬季及其它季節之 C/N 關係圖-----	47

壹、緒論

大氣中主要的溫室氣體有CO₂、CH₄、N₂O、O₃等，其中CO₂對全球溫室效應的貢獻百分比約占溫室氣體的55%。自工業革命後，人類大量使用化石燃料（fossil fuel），已使得大氣中二氧化碳濃度由工業革命前的280ppmv增加至2004年的371ppmv（Neftel et al., 1985; Keeling and Whorf, 2004）。在短短不到二百年間，人為活動所造成大氣中二氧化碳濃度的增加幅度高達90ppmv。根據國際上政府間氣候變遷委員會（Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC）的估計，全球地表平均溫度在二十世紀已上升了 $0.6 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。地表溫度的增加，除了造成南、北極冰帽的融化引起海平面上升，使得沿海陸地甚至部份島嶼被海水吞沒。亦改變了現今的氣候型態，如超級颱風增加及沙漠化日益嚴重等現象。這些變化不但直接影響人類的生命安全，更間接影響到社會、經濟等種種問題。

大氣、陸地生物圈和海洋是地表碳循環系統中主要的儲存庫（reservoir）。大氣中的碳儲存量為600Gt C(1Gt C= 10^{15} C)，陸地生物圈為550Gt C，海洋中的碳儲存量為39800Gt C。海洋的碳儲存量高於大氣及陸地生物圈兩者之總和(Siegenthaler and Sarmiento, 1993)。其微小的變動，便足以牽動大氣中二氧化碳濃度大幅度的改變。所以，如果要瞭解大氣中二氧化碳濃度的變化趨勢，就必須從海洋碳循環變化

的諸種作用機制著手。

海洋與大氣間的二氧化碳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水體後，再藉由溫鹽環流(thermohaline circulation)將二氧化碳攜帶並累積在深洋中，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，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。

本研究所探討的海域為全世界最大的邊緣海-南海，一般而言，邊緣海(marginal sea)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%，但是經由河川及湧升作用所帶入的高營養鹽的影響下，生產力卻佔全世界海域的20% (Walsh, 1989)。

南海的地理位置為緯度 $5^{\circ}\text{S}\sim 22^{\circ}\text{N}$ (達台灣海峽南端)，經度 $105^{\circ}\text{E}\sim 120^{\circ}\text{E}$ ，為一東北西南走向的半封閉海盆，其面積為 $3.5\times 10^6\text{ km}^2$ ，

平均深度1350m，水深最深位於呂宋島西側，達5567m (陳，2001)。

南海海水主要是藉由呂宋海峽和西北太平洋海水進行交換，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。南海位於亞洲季風區，冬季時，大陸冷氣團由北向南流下，但受地球自轉偏向力的影響，季風會偏向左邊，形成東北季風；夏季時則正好相反，形成西南季風。東北季風盛行於11月至3月，而西南季風盛行於6月至8月，4月至5月及9月至10月則為季風轉換的時期(Liang et al., 2000)。冬季東北季風的平均風速約為9m/sec，明顯比夏季西南季風6m/sec強(Hu et al., 2000)。

由於南海對於全球碳循環有其一定的影響，所以國科會計劃於1998年成立SEATS研究計畫。SEATS是繼KEEP時代之後，國家海洋發展的重點整合計畫之一。過去的研究大多針對溶解態無機碳及營養鹽進行探討，其累積的數據和研究成果相當的豐碩，而顆粒態物質的相關研究則相對較為稀少。倘以時間序列的方式收集海洋沉降顆粒進行分析，便能更清楚的描述南海生地化及其控制因子季節性的變化

甚至月際的變化。

海洋中沉降顆粒的來源可區分成兩大類。海洋中動植物的碎屑或其排泄物，稱之為海源性物質。經由河川輸入、大氣沉降或海洋陸棚、陸坡區的海底沉積物，及因受水動力及地形的影響，發生了再懸浮作用，形成混濁層(nepheloid layer)所帶來的顆粒則統稱為陸源性物質。

分辨顆粒為海源或陸源性物質，可利用有機物碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)當做追蹤劑。碳有 ^{12}C 及 ^{13}C 兩種穩定同位素。陸源植物因光合作用路徑不同，分為C3及C4植物，C3植物在行光合作用的時候會產生3個碳的中間物，有機碳之 $\delta^{13}\text{C}$ 值在-21‰~-31‰之間，C4植物在行光合作用的時候會產生4個碳的中間物，有機碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介於-9‰~-17‰之間。海水中浮游植物主要以C3循環來進行光合作用，且海水中碳同位素的來源比陸地上重，所以和陸生植物的碳同位素值有很大的差異。一般而言海生植物的有機碳之 $\delta^{13}\text{C}$ 約為-20‰(Sackett and Thompson, 1963; Hunt, 1966)，陸源有機碳之 $\delta^{13}\text{C}$ 則低於-25‰(Craig, 1953; Degens, 1969)。因此，有機碳之 $\delta^{13}\text{C}$ 值不但可作為沉降顆粒的追蹤劑(Fry and Sherr, 1984)，利用質量平衡原理(mass balance)更可以計算出沈積物中陸相與海相有機碳的相對含量(Shultz and Calder, 1976)。

氮同位素值($\delta^{15}\text{N}$)亦可當作顆粒態氮來源的追蹤劑。氮有兩種穩

定同位素，分別為 ^{14}N 及 ^{15}N ，兩者在空氣中的 $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ 比值為 272 ± 0.3 (Junk and Svec, 1958)。在生地化循環過程中，含氮化合物會受到氮化作用、硝化作用及脫硝作用的直接影響。氮化作用是指生物體平日的排泄物或死亡的屍體，因受到細菌分解，將含氮物質轉化成氮排放到環境中。硝化作用是指某些化合自營性(chemoautotroph)的細菌，可以透過化學作用，將氮轉變為亞硝酸鹽後，再轉成硝酸鹽，供其他種生物使用。脫硝作用是指亞硝酸鹽或硝酸鹽轉化成氮氣、一氧化氮或氧化亞氮氣體，釋放回到大氣的過程，多在低氧條件下進行。脫硝作用的發生同時伴隨著到固氮作用，具有固氮能力的細菌或藻類，利用大氣中的氮氣作為氮的來源，將其轉換成生長所需要之養份。上述每一項反應或多或少都有同位素分化的現象(Wada, 1980)。其中，脫硝作用具有最強烈的同位素分化作用，在深海水中硝酸根的 $\delta^{15}\text{N}$ 平均為 $5.7\pm 0.07\text{‰}$ ，比空氣重約 5~6‰，此現象主要就是脫硝作用所造成的(Wada et al., 1975； Liu and Kaplan, 1989)。在海水中的顆粒性有機物主要有浮游植物、浮游動物、細菌及其他生物碎屑，生物使用氮營養鹽而使氮元素進入顆粒相。由於氮營養鹽常是生物生長的控制因子，因此顆粒性有機物的氮同位素組成，受到生物所使用的氮營養鹽來源所控制(Sweeney et al., 1978)。在海水中生物所使用的氮營養鹽主要是硝酸鹽，其氮同位素值為 6~7‰。若是行固氮作用作為氮

營養鹽的藍綠藻，其氮同位素值約為-2~0‰(Wada and Hattori, 1991)。

所以氮同位素值可以用來分辨生物體內氮的來源，透過質量平衡的計算，亦可求得固氮作用帶來新生產力的相對比例。

本研究利用沉積物收集器收集海水中的沉降顆粒，透過測量沉降顆粒通量及有機碳、總氮元素含量及碳、氮同位素等參數來推敲顆粒的來源組成，以及沉降顆粒隨時間及空間的變化趨勢及背後所引致的生地化機制。

貳、研究材料及方法

2-1 採樣地點、時間與方法

本研究利用錨碇式沉積物顆粒收集器(Sediment trap)。此收集器是以固定測站、時間序列的方式收集海水中的沉降顆粒，其佈放位置為 KK 測站(圖 2.1)，其經緯度與南海時間序列研究(South East Asia Time-series Study, SEATS)相同($18^{\circ}15'N$ ， $115^{\circ}35'E$)。如表 2.1 所示，沉降顆粒樣本收集時間分別為 2004 年 8 月 8 日至 2005 年 2 月 16 日(KK-3)和 2005 年 4 月 1 日至 2005 年 10 月 10 日(KK-4)。沉積物收集器的串列設計簡圖如圖 2.2(a)。主要的收集深度，最淺為 200m、次淺為 600m 及最深為 3500m。沉積物收集器依其大小可分為兩類，其一為 PPS-3/3，其收集面積為 0.125 m^2 (圖 2.2b)，可裝置 12 個收集杯，每一個收集杯的收集天數設定為 16 天；其二為 PPS-5/2，收集面積為 1 m^2 (圖 2.2c)，可裝置 24 個收集杯，每杯收集天數設定為 8 天。其中 KK-3 的串列設計為一個 PPS-3/3 及兩個 PPS-5/2，於 200m 深所使用的是 PPS-3/3，在 600m 及 3500m 深使用的是 PPS-5/2。而 KK-4 的設計則為兩個 PPS-3/3 及一個 PPS-5/2，於 200m 及 600m 深所使用的是 PPS-3/3，在 3500m 深使用的為 PPS-5/2。

漂浮式沉積物收集器(PITS; particle interceptor trap)收集海洋中沉降的顆粒的方式與上述 Sediment trap 略為不同。測站的位置仍是 KK

測站，但在串列佈放後並未固定在同一地點，而是讓其隨波逐流，所收集的時間也較 Sediment trap 短，每次收集時間約為 36~48 小時。本研究共有三次 PITS 施放，其收集的時間分別為 2006 年 10 月 20 日至 22 日、2007 年 1 月 15 日至 17 日和 2007 年 7 月 30 日到 8 月 1 日。另外，將 2001 年 3 月 25 日採集的海底表面沉積物一併加入探討（漂浮式沉積物收集器及海底表面沉積物之收集時間、深度請參考表 2.2)。

2-2 研究方法

2-2-1 樣品前處理

沉積物收集器在回收之後，在船上就立即將樣品保存在保存於 4°C 的冷藏櫃中，直至帶回實驗室進行分析。取出樣品時應避免大幅度的搖晃，首先利用針筒抽取收集杯上層的澄清液並另作保存，其它樣本以 1mm 的篩網進行過篩。過篩後的樣品利用分樣器(dispenser)將樣品等分成六等分，提供本研究及相關學者申請使用。

由於考慮其他研究所需，收集杯所使用的防腐劑為高鹽度的鹵水。由於氯化鈉中的氯離子會影響元素分析及同位素分析的精確度，且乾燥樣品時，氯化鈉會伴隨著留在樣品中，造成量測樣品淨重估計上的誤差，所以在乾燥樣品前須經過洗鹽的步驟。洗鹽是將樣品以 GF/F 濾紙(直徑為 47mm，孔徑為 0.7 μ m，過濾前會用烘箱以 550°C 烘

燒去除無機碳)過濾，再以 50ml 去離子水沖洗樣品，如此反覆三次，以確保殘留的鹽分得以去除。洗鹽後將濾紙置於濾紙盒中以冷凍乾燥的方式乾燥一天，取出秤重即可得樣品淨重：

$$\text{樣品淨重} = \text{濾紙}_{\text{乾燥後重}} - \text{濾紙}_{\text{乾燥前重}}$$

求得樣品淨重後，利用沉積物收集器的收集面積及收集天數可計算出質量通量，計算公式如下：

$$\text{質量通量} = \text{樣品淨重} \div (\text{六分之二}) \div \text{收集面積} \div \text{收集天數}$$

本研究將求得的通量與海科中心的數據做比較(圖 2.3)，發現兩數據並無太大的差異，其 r^2 為 0.96，非常良好。所以為了求數據發表的一致性，本文所用之通量皆採用海科中心所提供之數據作計算。

計算質量通量後，以去離子水將濾紙上的樣品沖刷於培養皿中，再次以冷凍乾燥的方式去除水分。乾燥完成的樣品以瑪瑙研鉢研磨成細粉末狀後，保存於樣品瓶中。分析取樣前以刮勺攪拌樣品使其混合均勻再行取樣。

2-2-2 總碳(TC)、總氮(TN)及有機碳(POC)測定

本研究碳和氮之分析是使用元素分析儀(EURO EA 3000)進行分析。測定前，將載流氣體(高純度氮氣；99.9995%)壓力調至 80kPa，讓儀器進行內部管路測漏(leak test)。測漏通過之後進行升溫，將第一反應管設定至 980°C，第二反應管設定為 650°C，升溫完成之後再進

行一次測漏，確保反應管沒有因為加溫而斷裂。

測定樣品前，先將反應管空燒2~3次，目的在將未反應的藥品或是殘留氣體趕出，再秤取3份約1mg的化學合成標準品(Urea或是Acetaniliede)進行活化反應管的動作。等待約30min使熱傳導偵測器(Thermal conductivity detector, TCD)的讀值穩定並將其歸零後，即可進行樣品的分析。本研究碳和氮的元素分析的精確度約在 $\pm 2\%$ (標準品Acetaniliede碳及氮分析數據整理如圖2.4，標準品Urea碳及氮分析數據整理如圖2.5)。由於沉積物收集器所收集到樣品非常珍貴且數量不多，所以無法對每個樣品做重複分析，故筆者只能採取隨機的方式抽取樣品做二重複之分析(數據如表2.3)。由標準品及樣品的數據顯示，本研究碳、氮元素分析具有良好的精確度。

元素的組成比無法直接求得，須靠檢量線回推計算。本研究是以標準品 Acetaniliede (C=71.01%; N=11%)建立檢量線，氮含量較高的樣品則搭配標準品 Urea (C=20%; N=46%)進行測定。實驗過程中每隔六個樣品插入一個標準品進行校正以確保數據品質。分析時，稱取六個不同重量(0.3~1.5mg)的標準品，而沉積物樣品稱取約 2~8mg(200m 深約 2~3mg; 600m 深 4~6mg; 3500m 深 6~8mg)作測定。秤重完之樣品以錫杯包覆成圓球狀，將樣品置入第一反應管(980°C)。樣品中所含的碳和氮元素在純氧(99.999%)的環境下，藉由氧化催化劑(Chromium

Oxide)的作用下將碳和氮轉變成 CO₂ 和 NO_x。其中未完全氧化的 CO 和 NO 被四氧化三鈷/銀所吸附。載流氣體 (氬氣) 把燃燒後產生的氣體帶往第二反應管(高溫銅絲)進行還原反應把 NO_x 還原 N₂。產生的 CO₂ 和 N₂ 進入氣相層析管柱 (GC column)，依不同的吸附特性進行分離。先分離出來的 N₂ 由氬氣帶往 TCD 檢測含量，隨後是 CO₂。TCD 所得的信號經由轉換之後即可計算出碳、氮的百分比含量。

在沉積物樣本中加入適量的鹽酸將碳酸鈣反應成二氧化碳，再以元素分析儀進行測定，即可得到有機碳的含量：



實驗步驟為先秤取 4~15mg 的樣品置入銀杯，加入 2N 的鹽酸反應數分鐘以去除樣品中所含的碳酸鈣 (CaCO₃)，再將樣品置入真空烘箱 (60°C) 去除水分，如此反覆三次以確保完全去除無機碳。將銀杯包覆成圓球狀之後，進行元素分析。

2-2-3 碳、氮同位素分析

本研究是以 EURO EA 3000 (EA) 和 VG OPTIMA 穩定同位素比值質譜儀 (IRMS) 的連接，進行氮 ($\delta^{15}\text{N}$) 及碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}$) 組成的分析。同位素的測定結果以 δ 值表示之。

同位素 δ 值的定義如下：

$$\delta(\text{‰}) = [(\text{Rs/Rr}) - 1] * 1000$$

R_s =樣本氣體的同位素比值

R_r =參考氣體的同位素比值

樣品經元素分析儀高溫氧化反應及銅絲的還原反應之後，產生的 CO_2 和 N_2 經由氣相層析管柱 (GC colum) 將兩氣體分離之後先後導入穩定同位素比值質譜儀進行測定。由於氮氣在銅絲中進行還原反應時會產生同位素分化的現象，所以必須將溫度設定在 $650^\circ C$ 。

測定的過程中，儀器會交替測定樣品氣體及參考氣體的同位素比值，所以必須控制 N_2 和 CO_2 分離以及參考氣體進入質譜儀的時間。分析的流程依序為測定 N_2 的參考氣體之同位素值，樣品 N_2 之同位素值、樣品 CO_2 之同位素值和 CO_2 之參考氣體同位素值。分析碳氮同位素值所需要的電壓及磁場參數不同，所以在測定樣品 N_2 同位素值之後儀器會有一個自動切換電壓及磁場的動作，以接續測定碳同位素組成的測定。

本研究受儀器限制的關係，需將工作參考樣氣體量和樣品的氣體量控制相近，才能取得正確的同位素數值。所以秤取樣品時，須先取得元素分析的數據，再依每個樣品的含碳量及含氮量來秤取。同一樣品的含碳量及含氮量無法同時控制在與參考氣體相近的範圍內，所以測定碳同位素值及氮同位素值必須分開測定。

由於顆粒態氮主要以有機氮為主，無機氮佔的很少量，故本研究

忽略不計。所以在測定同位素值時，秤取所適量樣品之後置於錫盒中，將樣品包覆成圓球後直接進行測定。

測定有機物碳同位素值則與元素分析相同。首先秤取所需量的樣品後，以 2N 的鹽酸除去樣品中的無機碳。實驗前，會先以標準品 USGS-40 先測定同位素值($\delta^{13}\text{C}$ 為-26.20‰； $\delta^{15}\text{N}$ 為-4.50‰)，且每隔 6 個樣品會插入一個標準品作校正。本研究碳、氮標準品累積之數據整理如圖 2.6，整體而言碳的同位素平均值為 $-25.93\pm 0.19\%$ ，氮的同位素平均值為 $-4.5\pm 0.13\%$ 。由於樣品量稀少，無法將所有樣品做重複分析，所以採隨機挑選樣品做重複分析，以確保樣品實驗的數據品質(樣品 $\delta^{15}\text{N}$ 及 $\delta^{13}\text{C}$ 二重複分析之數據如表 2.4)。

本研究所使用的 $\delta^{13}\text{C}$ 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)，其碳同位素對 NBS19 的測值為-3.65‰ (vs. PDB)。

由於 $\delta^{15}\text{N}$ Working standard 無法直接購得，所以必須自行製備標定。由於世界各地空氣中的氮同位素組成都相當一致(Sweeney et al., 1978; Mariotti, 1983)。所以目前世界公認的氮同位素的標準品是用大氣中的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 的比值。

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{s-a}}(\text{‰}) = [(R_{\text{s}}/R_{\text{a}}) - 1] * 1000$$

R_{s} =樣本氣體氮氣的同位素比值

Ra=空氣中氮氣的同位素比值

本研究是採用高純度的氮氣(99.9999%，6N)作為參考氣體，以標準品 USGS-40(L-glutamic acid; $\delta^{15}\text{N} = -4.5\text{‰}$)、IAEA-N-1(Ammonium Sulfate; $\delta^{15}\text{N} = 0.4\text{‰}$) 和 IAEA-NO-3(Potassium Nitrate; $\delta^{15}\text{N} = 4.7\text{‰}$)進行同位素值的標定。

假定 $\delta^{15}\text{N}_{\text{working standard (假定)}}$ 數值為 $x\text{‰}$ ，測定後得到 $y\text{‰}$ ，則：

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{working standard (真實)}} = X + (\delta^{15}\text{N}_{\text{同位素標準品}} - y)$$

經過反覆標定後，高純度氮氣的 $\delta^{15}\text{N}$ 為 0‰ 。

參、結果與討論

3-1 質量通量(Total particulate mass flux)變化

沉積物收集器在收集沉降顆粒的過程中會受海流的影響產生傾斜角，因此收集器的理論與實際收集面積並未相符合。本文並未對沉積物收集器的回收效率(trap efficiency)做相關的研究，僅以現有的數據進行深究、討論。沉積物收集器的收集深度，分別為水深 200m、600m 及 3500m。質量通量為沉積物的淨重，依不同收集器的收集面積和收集天數進行計算求得。質量通量於 200m 的變化範圍為 45.5~549.3mg m⁻² d⁻¹，平均值為 221.9mg m⁻² d⁻¹；600m 的變化範圍為 19.6~189.9mg m⁻² d⁻¹，平均值為 66.9mg m⁻² d⁻¹；3500m 變化範圍為 46.4~169.4mg m⁻² d⁻¹，平均值為 91.6mg m⁻² d⁻¹。KK-3 的 3500m 第 24 號樣品，由於回收失敗，並未有實驗數據。KK-4 的 200m 沉積物收集器，在回收後發現收集器內部有一隻長約 30cm 的魚，推測可能在佈放的期間游入。由於無法判定魚何時進入沉積物收集器及其對顆粒態物質的影響性，故數據並未採用。

由質量通量在各層深度隨時間的變化趨勢(圖 3.1)可以看出，200m 深之質量通量除了在 2004 年 11 月中有突然降低的現象，其餘趨勢皆隨著時間增加而質量通量逐漸增加。600m 及 3500m 的質量通量則沒有明顯變化趨勢。3500m 深質量通量的平均值高於 600m，推

測可能受底層再懸浮顆粒或是側向顆粒的傳輸所致。

3-2 POC、TN 和 Al 時序上的變化趨勢

有機碳(POC)、總氮(TN)以及鋁(Al)濃度(Al 濃度感謝中研院何東垣博士提供)隨時間的變化趨勢如圖 3.2 所示。POC 濃度於 200m 之變化範圍 8.1%~46.2%，其平均值為 21.0%；600m 之變化範圍為 4.8%~10.8%，其平均值為 7.4%；及 3500m 之變化範圍為 2.5%~5.2%，平均值為 4.2%。而 TN 的濃度 200m 的變化範圍為 1.1%~5.7%，平均值為 2.9%；600m 的變化範圍為 0.6%~1.9%，平均值為 1.1%；3500m 的變化範圍為 0.3%~0.5%，平均值為 0.4%。POC 和 TN 兩者隨時間的變化趨勢相當一致，而且有明顯的季節性變化。在水深 200m 處，其 POC 及 TN 的濃度變化隨時間逐漸增加(2004 年 12 月的低值暫忽略不計)，而且冬季(2004 年 11 月中到 2005 年 2 月中)的濃度高於其它時期。推測可能是冬季混合層增厚，透光層中的營養鹽獲得補充而發生了藻華。於 600m 冬季的 POC 和 TN 濃度均較其它季節略低(2005 年 1 月的高值暫忽略不計)。Al 的濃度，在冬季反而高於其它季節。本研究將 600m 深收集杯 POC、TN 對 Al 的濃度作比較，當 Al 的濃度高，相對的 POC 及 TN 的濃度就低；反之 Al 濃度低，POC 和 TN 濃度就高。推測可能是受大量的非生物源的物質(lithogenic material)輸入所致。3500m 深 POC 及 TN 的濃度隨時間並沒有明顯的變化趨

勢。

由圖 3.2 所示，Al 的濃度於 3500m 均高於 600m，推測可能是受到周圍海底懸浮顆粒輸入導致。另外，根據前人的研究指出，南海北部的陸棚、陸坡區的海底沉積物受海水的擾動發生再懸浮作用，這些再懸浮的顆粒經由側向傳輸往海盆中央輸送，隨之沉降於海底(Liu et al., 2007)。而這些海底再懸浮的顆粒呈現舌狀的 plume 剛好介於 600m 到 3500m 間。所以我們推測這些非生物源的物質，可能是隨著陸源顆粒 plume 攜帶過來或是當地周遭海底再懸浮顆粒，隨著垂直沉降顆粒一起進入沉積物收集器。

3-3 C/N 的季節性變化

將沉積物收集器 POC 和 TN 換算成重量莫爾濃度後相除，即可求得 C/N 值。過去的研究報告指出，海洋沉降顆粒有機物質的 C/N 高於 Redfield ratio=6.67(Redfield et al., 1963; Schneider et al., 2003)。本研究沉降顆粒有機物質的 C/N 範圍介於 5.7~14.0 之間，平均值為 8.30(圖 3.3(a))，明顯高於 Redfield ratio，也比全球海洋沉降顆粒 POM 的 C/N=7.1 (Schneider et al., 2004) 高。但本研究的 C/N 若與全球海洋 C/N 的範圍約 8.0~11.4 以及海洋內有機物質再礦化的比率約 6.4~7.7 (Redfield et al., 1963; Knauer et al., 1979; Takahashi et al., 1985; Anderson and Sarmiento, 1994; Shaffer et al., 1999; Loh and Bauer, 2000;

Kortzinger et al., 2001; Schneider et al., 2003; Koeve, 2002)相比較，其差距並未太大。

不同來源的沉降顆粒，其C/N值也有所不同。例如陸源物質有機碎屑的C/N較高($C/N > 10$)，而海源的有機碎屑則接近Redfield ratio(Druffel et al., 1992; Henrichs and Sugai, 1993; Kepkey, 1994; Chin et al., 1998)。不同藻種的浮游植物，亦是影響C/N的因素之一。根據Copin-Montegut and Copin-Montegut (1983)的研究指出，不同季節次表層水的懸浮顆粒，其C/N介於5-8之間。Ning et al. (2004)及Chen (2005)也提出，冬季營養鹽充足，其浮游植物以 diatom 和 coccolithophores 為主；到了夏季營養鹽較為缺乏，浮游植物改以 dinoflagellates 和 cyanophytes 為主。若將本研究沉積物收集器佈放的時間區分成冬季(2004年11月中至2005年2月中)以及冬季之外的季節，則可發現冬季的C/N \approx 9.05明顯高於其它季節的C/N \approx 7.02(圖3.3b)。推測南海於溫暖的季節(如春、夏及秋)，受到海水層化的影響，底部的營養鹽無法向上傳輸。在營養鹽不足的情況下，固氮藻類(如 cyanophytes)會利用大氣中的氮自行合成生長所需要的氮鹽(Deutsch et al., 2001; Wong et al., 2002; 2007)，所以C/N值會略低於其它季節。另外，在冬季時採樣的位置亦可能受到南海東北部陸棚、陸坡區所帶來陸源性顆粒($C/N < 10$; Wefer and Fischer, 1993; Schneider et al., 2003)

影響，使得南海冬季C/N值會略高於夏季的C/N值。

3-4 POC、TN、C/N 和 AI 隨時間及深度之變化

漂浮式沉積物、沉積物收集器及海底沉積物，於各深度所採集標本之POC、TN、C/N及AI的濃度變化範圍和平均值如表3.1所示，POC、TN、C/N和AI濃度隨深度的分佈如圖3.4。由於POM在沉降過程中POC及TN會持續的分解，所以POC和TN的濃度隨深度增加而逐漸降低趨勢。C/N值則隨深度加深而呈現逐漸增加的趨勢，這是由於POM在降解時，TN會比POC優先進行再礦化作用(Gordon, 1971; Copin-Montegut and Copin-Montegut, 1983; Lee and Cronin, 1984; Martin et al., 1987; Treguer et al., 1990; Schneider et al., 2003)，所以C/N隨著深度加深而逐漸增加。水深30m到100m，其C/N分別為4.9和5.4(表3.1)，比海洋沉降顆粒C/N的平均值約7.1還低，推測為受到浮游植物固氮作用的影響而使C/N偏低。固氮浮游植物能將大氣中的氮氣轉化成生長所需的養分，所以TN濃度會較高。表層沉積物則是取岩心表面1cm進行測定，其C/N=8.5，並未如預期較3500m的C/N平均值低，可能的原因為表面1cm海底沉積物其代表時間尺度在百年以上，與每一個收集杯所收集的天數(8 or 16天)有很大的差距，且受早期成岩作用的影響使得C/N有所改變。但是表層沉積物C/N仍是落於3500m的濃度變化範圍內(7.2~14.0)。

根據收集杯中Al濃度的數據顯示，沉積物收集器在佈放的期間受海底沉積物再懸浮以及大陸邊緣所傳輸的陸源物質影響，帶來大量非生物源的物質，其濃度的變化從200m的最小值約0.1%到3500m的最大值約4.8%。若將Al濃度轉換成非生物物質重量百分比(factor=12.15；Taylor, 1964)，相當於收集杯裡有58%的顆粒為非生物源的物質。

Schneider et al. (2003)的研究指出，將全球海洋 POM 的 C/N 對深度作線性迴歸，則深度每增加 1 km，C/N 增加 0.2 個單位。本研究取 160m、200m、600m 和 3500m 對深度作迴歸求得如下式：

$$C/N=7.8+0.8z[\text{km}].....(1)$$

由(1)可以看出南海深度每增加 1km，C/N 增加 0.8 個單位(圖 3.5)，遠超過全球海洋隨深度增加 1km，C/N 增加 0.2 個單位。從 Al 濃度數據及上述討論，推論可能是大量的非生物源物質輸入造成。Schneider et al. (2003)指出 10%的非生物源物質輸入會造成 C/N 增加約 0.4 單位。本研究由 200m 到 600m 之間，Al 的濃度總共增加 1.8%，表示約有 21.9%的非生物性物質額外輸入，使得 C/N 值增加 0.87 個單位；200m 到 3500m 之間，Al 的濃度增加 3.3% ，表示約有 40.1%的非生物性物質額外輸入，使得 C/N 值增加 1.60 個單位。經過校正後的 C/N 隨深度變化如下式

$$C/N=7.8+0.38z[\text{km}] \dots\dots\dots(2)$$

SEATS 測站雖然為於南海北部中央，還是受到周遭大陸棚所帶來再懸浮顆粒的影響，扣除非生物源物質來的 C/N，SEATS 測站深度每增加 1km，C/N 增加 0.38 單位，與全球海洋的趨勢較為接近。

3-5 POC 及 TN 通量隨深度之變化及其與質量通量之相關性

於 2006、2007 年 SEATS 測站共有 3 次漂浮式沉積物收集器的佈放，依季節區分成 PITS-2 (2006 年 10 月 20 日~22 日；秋季)、PITS-3 (2007 年 1 月 15 日~17 日；冬季)及 PITS-4 (2007 年 7 月 30 日~8 月 1 日；夏季，詳細佈放資料如表 2.2)。冬季透光層中(~100m)的質量通量從 30m 約 $3627\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 遽減到 100m 約 $77\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ；夏季則從 30m 約 $403\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 略增加到 100m 約 $536\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 。100m 到 160m 深，夏季質量通量($309\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)為冬季($701\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)的一半。從年平均(表 3.2)的變化，質量通量從最上層 30m 深的 $2082\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 以指數變化的衰減到透光層以下(160m)的 $449\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 。POC 和 TN 的通量亦有如此的趨勢。

160m 的 PITS 位於透光層下，取 160m 深的 POC 通量($76\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)作成 export production (EP)，此數據正好落在 Chen (2005)所發表的新生產力(NP, new production; $30\text{-}260\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)範圍內，但是與 Liu et al.

(2002)經由模式計算出來的結果($42-78\text{mg m}^{-2}\text{ d}^{-1}$)有些差距，推測可能是因為計算方法的不同造成的差距。

Liu et al. (2007)所發表的文章指出，南海在透光層中基礎生產力 (IPP)為 $375\text{mg m}^{-2}\text{ d}^{-1}$ 。以 160m 深 PITS 的平均 POC 通量($76\text{mg m}^{-2}\text{ d}^{-1}$)當成 EP，則可計算出南海的 e-ratio 為 0.20 ($=76\div 375$)，與 Liu et al. (2002)和 Chen (2005)所發表的 f-ratio(N/P=0.12~0.47)的範圍內吻合。計算求得的數據也落在全球海洋 f-ratio 的範圍內($<0.1\sim 0.5$ ；Anita et al., 2001)。

生產力高的時 e-ratio 相對也高；生產力低時 e-ratio 相對也低 (Eppley and Peterson, 1979)。相同海域，也會因為季節不同，而改變海裡浮游生物的種類。例如，夏季海水較為溫暖而易層化，受到營養鹽的限制，生物量較少而且以體積較小的浮游植物為主。體型比較小的浮游生物，會走較長的食物鏈過程，而且容易被細菌分解(Laws et al., 2000)，絕大部份的 POM 會在透光層內分解完畢，所以 e-ratio 較低。反之，冬季海水較冷，透光層中的營養鹽受混合作用而由底層補充，生物量較多而且以體積較大的浮游生物為主(如矽藻)。體型較大浮游生物會走比較短的食物鏈過程，而且較不易被細菌完全分解，所以 e-ratio 會較高(Honjo, 1997; Buesseler, 1998; Francois et al., 2002)。

筆者以 160m PITS-4 POC 通量($38\text{mg m}^{-2}\text{ d}^{-1}$)代表夏季之 EP，PITS-3

POC 通量($114 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)為冬季之 EP，依照不同季節的 IPP 的變化，根據 Ning et al. (2004)指出，南海夏季的 IIP 為 $390 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ，冬季為 $546 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 。又 Chen (2005)提出春季 IIP 為 $260 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 、夏季 IIP 為 $190 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 、秋季 IIP 為 $280 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 以及冬季 IIP 為 $550 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 。故我們取 Ning et al. (2004)及 Chen (2005)夏季和冬季 IPP 的平均，計算出 e-ratio 分別為 0.13 及 0.21。從夏季到冬季 e-ratio 增加了 0.08，表示南海夏季到冬季基礎生產力的輸出率增加了 62%。

從圖 3.1 和圖 3.6 可以明顯的看出，不同深度的沉積物收集器，在季節的分布上均為冬季時質量通量、POC 通量和 TN 通量都較其它季節高。空間分佈上 3500m 的質量通量比 600m 值高，但 POC 以及 TN 通量卻是 600m 高於 3500m。將 POC、TN 和非生物源的通量對質量通量作線性迴歸後(圖 3.7)，3500m 的線性關係都比 200m 以及 600m 來的好，推斷主要是受到底層再懸浮顆粒的貢獻所導致。200m 深的沉積物收集器，非生物源物質和質量通量並無明顯的相關性，但 POC 和 TN 對質量通量卻有良好的相關性，表示於 200m 深之質量通量的來源以生物源物質為主。

3-6 碳、氮同位素對深度及時間之變化趨勢

根據前人的研究，有機物質分解時，同位素較輕(^{12}C)的部份會比較重同位素(^{13}C)的部份先分解。當 POC 在降解的時候， ^{12}C 先分解留

下較重的 ^{13}C ，隨著深度的增加，累積的 $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 相對變大，所以顆粒態有機物質的碳同位素隨著深度的增加而呈現變重的趨勢。

本研究中水深 200m 的碳同位素值的變化範圍為 $-24.74\text{‰} \sim -22.43\text{‰}$ ，平均值為 -23.66‰ ；600m 的碳同位素值變化範圍為 $-24.34\text{‰} \sim -21.93\text{‰}$ ，平均值為 -23.43‰ ；3500m 的碳同位素值變化範圍為 $-25.02\text{‰} \sim -23.78\text{‰}$ ，平均值為 -24.43‰ 。由圖 3.8 及圖 3.9 顯示出碳同位素值在 200m 到 600m 之間的深度受到分解作用的影響，同位素值隨深度增加而逐漸變重。600m 以下碳同位素值呈現變輕的趨勢，推測 600m 到 3500m 深之間，受海底再懸浮顆粒 plume 的影響帶來陸源性顆粒有關(陸源性的有機碳同位素約 -26‰ ，較輕於海源性的有機碳同位素值約 -20‰)。此現象與莊(2000)在沖繩海槽所作的沉積物碳同位素研究，指出當地可能受到側向傳輸帶來陸源性顆粒，碳同位素的分佈隨著深度逐漸變輕之結果吻合。和胡(2006)於南海 M2S 研究測站碳同位素的變化趨勢亦是隨著深度先是變重(447m~1248m)，而後變輕(1248m~3250m)相同。

由圖 3.8 碳同位素對時間的分佈圖可以得知 200m 和 600m 的分佈趨勢大致相同，在 2004 年 8 月到 2004 年 11 月間逐漸變重，2004 年 11 月到 2005 年 1 月間逐漸變輕，2005 年 1 月後隨著時間增加又有略微變重的趨勢。而 3500m 碳同位素值則並未有明顯的時間變化。

海源性顆粒，其碳同位素值較重、C/N 較小；陸源性顆粒，其碳同位素值較輕、C/N 較大。將碳同位素對 C/N 作圖(圖 3.10)可以看到 200m 的碳同位素值及 C/N 變化較大，可能為生物作用的影響。3500m 相較於 600m 的樣品，其碳同位素值較輕、C/N 值較大，推測 600m 的顆粒可能比較偏向海源性物質，而 3500m 的顆粒則可能較偏向陸源性顆粒。若將時間區分成冬季及其它季節，冬季 600m 的 POM 受陸源物質的入侵影響，較其它季節碳同位素低、C/N 高。200m 和 3500m 的 POM 受季節變化的影響較小並沒有明顯的趨勢。

氮同位素於水深 200m 變化範圍為 3.01‰~5.53‰，平均值為 4.60‰；600m 變化範圍為 2.48‰~7.97‰，平均值為 3.56‰；3500m 變化範圍 2.76‰~4.53‰，平均值為 3.10‰。氮同位素隨深度增加而逐漸變輕(如圖 3.9)。根據前人的研究指出，細菌在分解 POM 時，會優先使用胺基酸中較重的氮同位素(^{15}N)。在降解的過程中，細菌持續分解，所以 $\delta^{15}\text{N}$ 逐漸變重。於 200m 深 $\delta^{15}\text{N}$ 隨時間的變化趨勢(圖 3.8 (b))上除了在 2004 年 9 月中到 10 月有個突然的高值出現外，整體上 $\delta^{15}\text{N}$ 隨時間呈現逐漸變重的趨勢。600m 於 2005 年 4 月到 9 月間， $\delta^{15}\text{N}$ 有略微變輕的趨勢，其餘時間除了 2005 年 1 月及 9 月中有異常的高值出現外，並未有明顯的變化趨勢(如圖 3.8，600m 深 KK-3 NO.3 的樣品因樣品量不足無法分析)。3500m 深 $\delta^{15}\text{N}$ 之值除了 2005 年 7

月有個異常高值外，其變化幅度均較 200m 及 600m 穩定，數值介於 2.8~3.5‰之間。

海水中 $\delta^{15}\text{N}$ 的變化取決於浮游生物所使用的氮營養鹽的來源，生物使用海洋性營養鹽的 $\delta^{15}\text{N}$ 介於 6.0~7.0‰之間；行固氮作用的浮游植物其同位素約為 -2.0~0‰之間。南海是個貧營養鹽的海域，夏季由於海水層化分明使得營養鹽無法獲得補充，所以部份浮游植物會行固氮作用(Chen et al., 2003)將大氣的氮氣($\delta^{15}\text{N}$ 約為 0‰)轉換生長所需要的氮鹽。冬天則因為海水溫度低，加上東北季風的增強使得混合層增厚，透光層中的營養鹽獲得補充，故浮游植物使用這些深洋的營養鹽($\delta^{15}\text{N}$ 約為 5.7‰)進行生長，生物體內 $\delta^{15}\text{N}$ 較夏季重。200m 深 $\delta^{15}\text{N}$ 在冬季的時候較重於夏、秋兩季，推論南海夏天可能有固氮作用的發生，這與施(2005)所指出南海海域所發現的固氮作用，其藻類對混合層中氮鹽的提供，扮演相當重要的角色不謀而合。

肆、結論

本研究利用 2004 年 8 月 8 號至 2005 年 2 月 16 號(KK-3)和 2005 年 4 月 1 號至 2005 年 10 月 10 號(KK-4)，兩組沉積物收集器所收集之樣本分析其顆粒態碳、氮元素含量及其同位素。SEATS 雖位於南海海盆北部中央，從 POC、TN 及 AI 的濃度顯示，有大量的非生物源物質入侵。尤其在冬季海水溫度較低，南海週東北部陸棚、陸坡區的海底沉積物因海水擾動，成為再懸浮顆粒，經由側向傳輸往海盆中央。若將 AI 的濃度的最高值(4.8%)轉換成非生物源物質濃度，相當於收集杯內 58% 為非生物源物質。

將 C/N 依時間區分成冬季及其它的季節，發現冬季的 C/N 約 9.05 略高於其他季節的 C/N 約 7.02，推測是受到 POM 來源的影響。夏季時，進行固氮作用的浮游植物，帶來低 C/N 的 POM；冬季受陸源物質的影響，帶來高 C/N 的 POM。將 C/N 對深度作線性迴歸，南海 C/N 隨著深度每增加 1km，C/N 增加約 0.8，與全球海洋沉降顆粒 C/N 的增加值(0.2)有所差距。經由非生物源物質對 C/N 影響的校正，發現南海隨著深度每增加 1km，C/N 增加 0.38 個單位，略高於全球海洋沉降顆粒 C/N 的趨勢。

假定 160m 的 POC 通量($76 \text{ mgC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)為輸出通量，配合 Liu et al. (2007)所發表的南海基礎生產力為 $375 \text{ mgC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ，經計算後其南海

e-ratio 為 2.0。若依不同季節的 POC 通量和基礎生產力進行計算，南海夏天和冬天的 e-ratio 分別為 1.3 和 2.1，表示基礎生產力的輸出率增加約為 62%。

因為陸源物質的 POC 有較輕碳同位值，所以可以利用碳同位素值作為 POC 來源的追蹤劑。本研究在空間分佈上，600m 以淺的 POC 碳同位素隨著深度逐漸變重。600m 到 3500m 因為受到陸源物質入侵的影響，碳同位素值有變輕的趨勢。將時間區分為冬季及其它季節，發現冬天 600m 受陸源物質入侵的影響，其同位素值較輕、C/N 值較高。

南海是個貧營養鹽的海域，過去為了證實固氮藻類的存在，利用生物或是營養鹽的測定，證實固氮作用對南海營養鹽的貢獻。本研究以時間序列的方式收集沉降顆粒並觀察其氮同位素的季節變化。發現 200m 深氮同位素值冬季略重於夏季。推測夏季有固氮作用的發生，帶來較輕的氮同位素($\delta^{15}\text{N}$ 約為 0‰)；而冬季時，浮游植物使用海水中的營養鹽($\delta^{15}\text{N}$ 約為 5.7‰)，所以氮同位素逐漸變重。

表 2.1 沉積物收集器KK-3和KK-4相關佈放資料。

	位置	底深	收集期間	施放深度	收集天數
KK-3 (ORI-726)	18°19.661'N	3783m	8/8/2004 - 2/16/2005	200m	16天
	115°44.103'E			600m	8天
				3500m	8天
KK-4 (FRI)	18°19.617'N	3783.8m	4/1/2005 - 10/10/2005	200m	16天
	115°44.088'E			600m	16天
				3500m	8天

表 2.2 漂浮式沉積物收集器和海底表面沉積物採集時間及深度。

	佈放時間	施放深度	收集時間
PITS-2	10/20-22/2006	30m, 100m	36 hr
PITS-3	01/15-17/2007	30m, 100m, 160m	43 hr
PITS-4	07/30-08/01/2007	30m, 100m, 160m	48 hr
Bottom sediments	03/25/2001	3780m (seafloor depth)	-

表 2.3 樣品(a)總碳、(b)有機碳、(c)總氮二重覆分析數據。

(a)	First measn.	Second measn.	Average	Different
KK-4 3-4	7.58	7.58	7.58	0.00
KK-4 3-6	7.04	6.96	7.00	0.08
KK-4 3-20	8.80	8.82	8.81	0.02

(b)	First measn.	Second measn.	Average	Different
KK-4 3-2	4.54	4.47	4.51	0.07
KK-4 3-5	4.38	4.61	4.50	0.23
KK-4 3-11	4.63	4.61	4.62	0.02

(C)	First measn.	Second measn.	Average	Different
KK-4 3-4	0.47	0.46	0.47	0.01
KK-4 3-6	0.46	0.48	0.47	0.02
KK-4 3-20	0.40	0.42	0.41	0.02

註：KK-4 3-4表沉積物收集器“KK-4”於第”3”層(3500m)的第”4”號樣品，以此類推。
 數值單位均為重量百分比(wt %)。

表 2.4 樣品(a) $\delta^{15}\text{N}$ 、(b) $\delta^{13}\text{C}$ 二重覆分析數據。

(a)	First means.	Second measn.	Average	Different
KK-4 3-2	3.26	3.31	3.29	0.05
KK-4 3-6	3.21	3.12	3.17	0.09
KK-4 3-11	3.10	3.03	3.07	0.07

(b)	First measn.	Second means.	Average	Different
KK-3 2-18	-23.49	-23.73	-23.61	0.24
KK-3 2-20	-23.82	-23.64	-23.73	0.18
KK-4 2-2	-23.53	-23.56	-23.55	0.03
KK-4 2-12	-22.28	-23.02	-22.65	0.74
KK-4 3-1	-24.80	-24.46	-24.63	0.34
KK-4 3-6	-24.23	-24.46	-24.35	0.23
KK-4 3-16	-24.36	-24.47	-24.42	0.11
KK-4 3-23	-24.45	-24.60	-24.53	0.15

註：KK-4 3-2表沉積物收集器“KK-4”於第”3”層(3500m)的第”2”號樣品，以此類推。
數值單位均為per mil。

表 3.1 PITS、沉積物收集器和海底沉積物收集之沉降顆粒POC、TN、C/N和Al
變化範圍及平均值。

	Depth (m)	POC (wt%)	TN (wt%)	C/N	Al (wt%)
PITS-2、PITS-3	30	20.0~25.7	4.6~5.9	4.5~5.1	-
PITS-4		(22.8)	(5.5)	(4.9)	
	100	12.6~23.0	3.2~4.6	4.6~6.1	-
		(19.2)	(4.1)	(5.4)	
	160	14.8~16.8	1.9~3.3	5.9~9.0	-
		(15.77)	(2.6)	(7.5)	
KK-3、KK-4	200	8.1~46.2	1.1~5.7	5.7~12.2	0.1~1.4
		(21.0)	(2.9)	(8.6)	(0.5)
	600	4.8~10.8	0.6~1.9	6.4~10.3	0.9~4.7
		(7.4)	(1.1)	(8.2)	(2.3)
	3500	2.5~5.2	0.3~0.5	7.2~14.0	1.8~4.8
		(4.2)	(0.5)	(10.9)	(3.8)
Bottom sediments	3780	0.9	0.1	8.5	-

註：()內數值為平均值。

表 3.2 各深度PITS和沉積物收集器之質量通量、POC通量與TN通量變化範圍及平均值。

Depth (m)	Total particulate mass flux (mg m ⁻² d ⁻¹)	POC flux (mgC m ⁻² d ⁻¹)	TN flux (mgN m ⁻² d ⁻¹)
30(PITS)	403~3627 (2028)	104~726 (433)	24~166 (104)
100(PITS)	536~1477 (974)	117~209 (171)	251~47 (37)
160(PITS)	227~771(499)	38~114 (76)	8~15 (11)
200	10~2859 (592)	5~254 (60)	1~3 (8)
600	20~190 (67)	1~10 (5)	0.2~1.3 (0.7)
3500	46~169 (92)	2~7 (4)	0.2~0.8 (0.4)

註：()內數值為平均值。

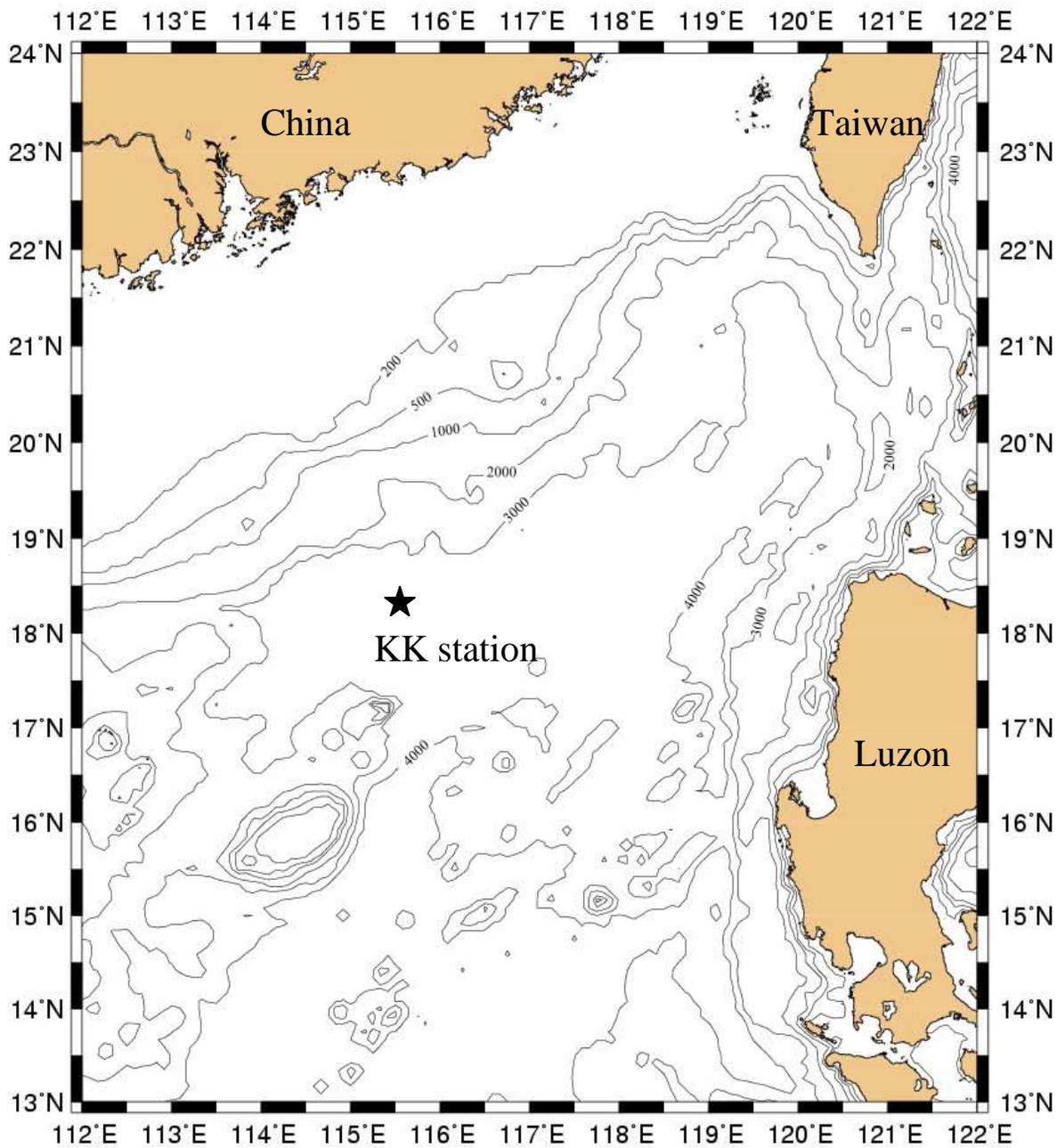


圖 2.1 研究測站位置圖。

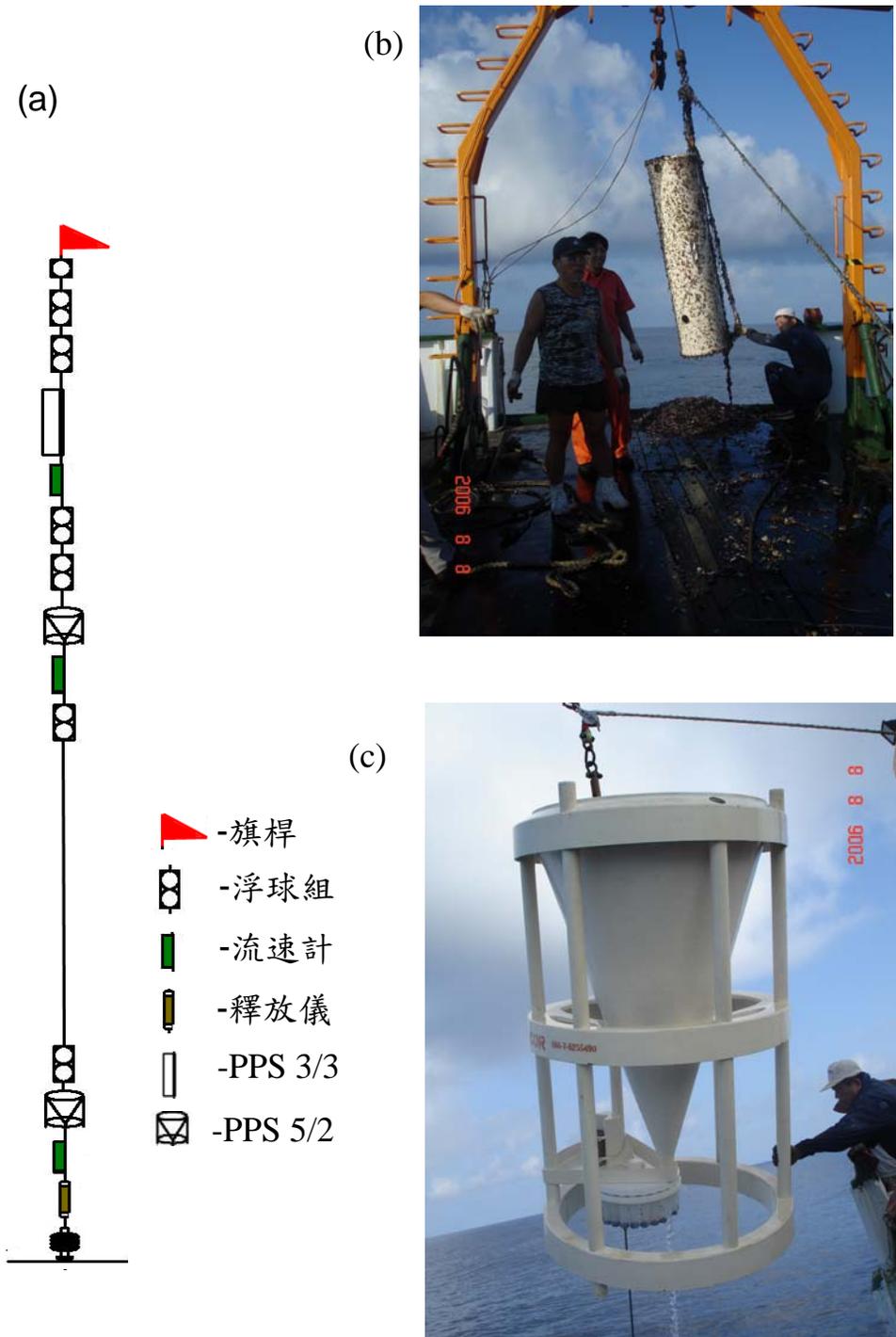


圖2.2 (a)沉積物收集器的串列設計簡圖、(b)PPS 3/3沉積物收集器、(c)PPS 5/2沉積物收集器。

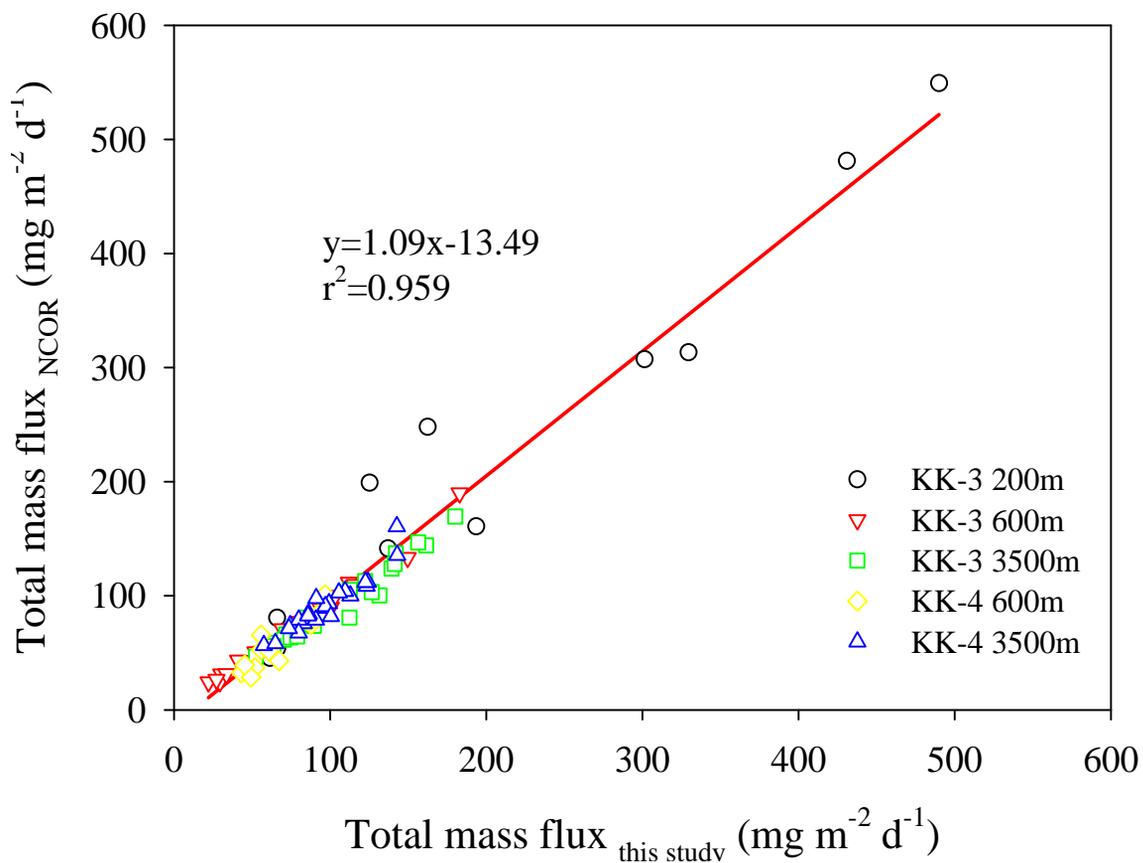


圖 2.3 本研究與海科中心沉積物通量實驗室(NCOR)通量數據之比較。

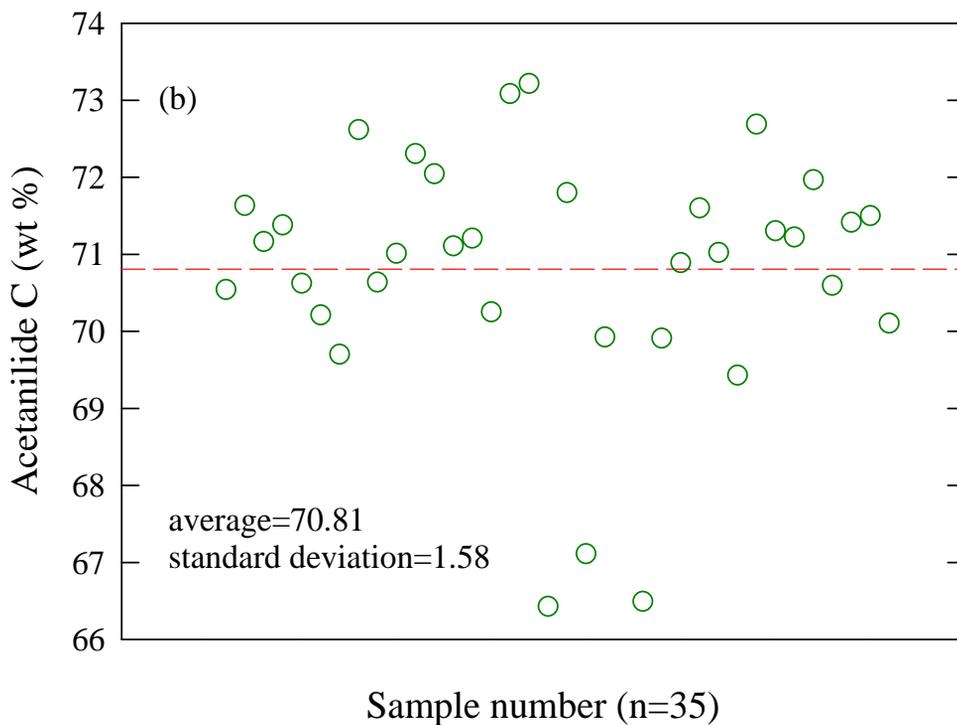
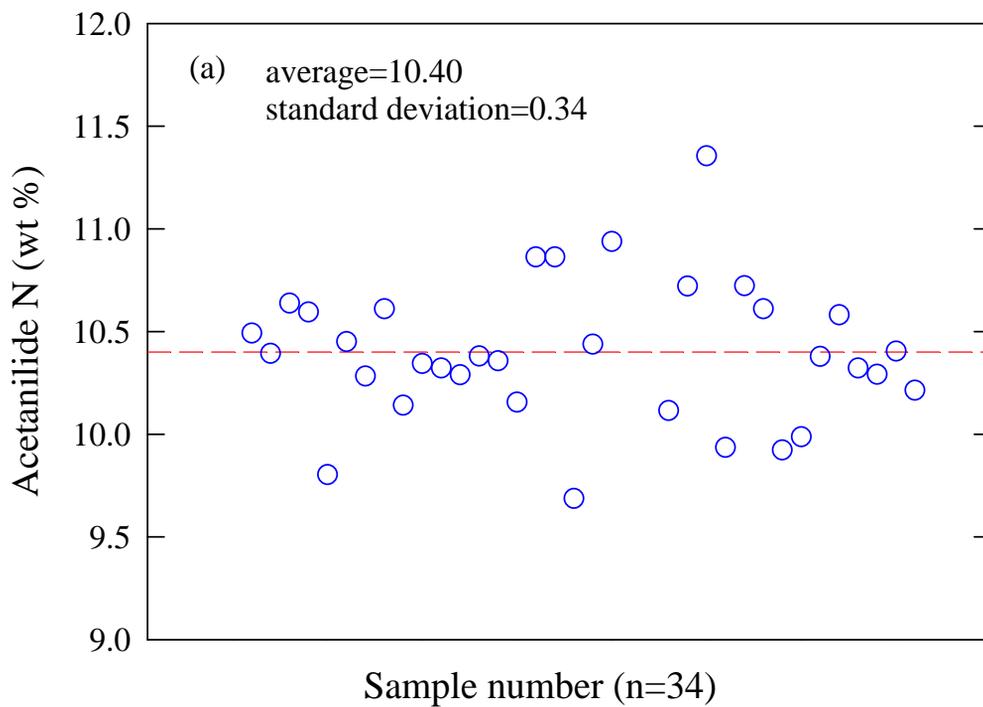


圖 2.4 Acetanilide標準品 (a)氮含量、(b)碳含量分析之平均值及標準差。圖上所示虛線為平均值。

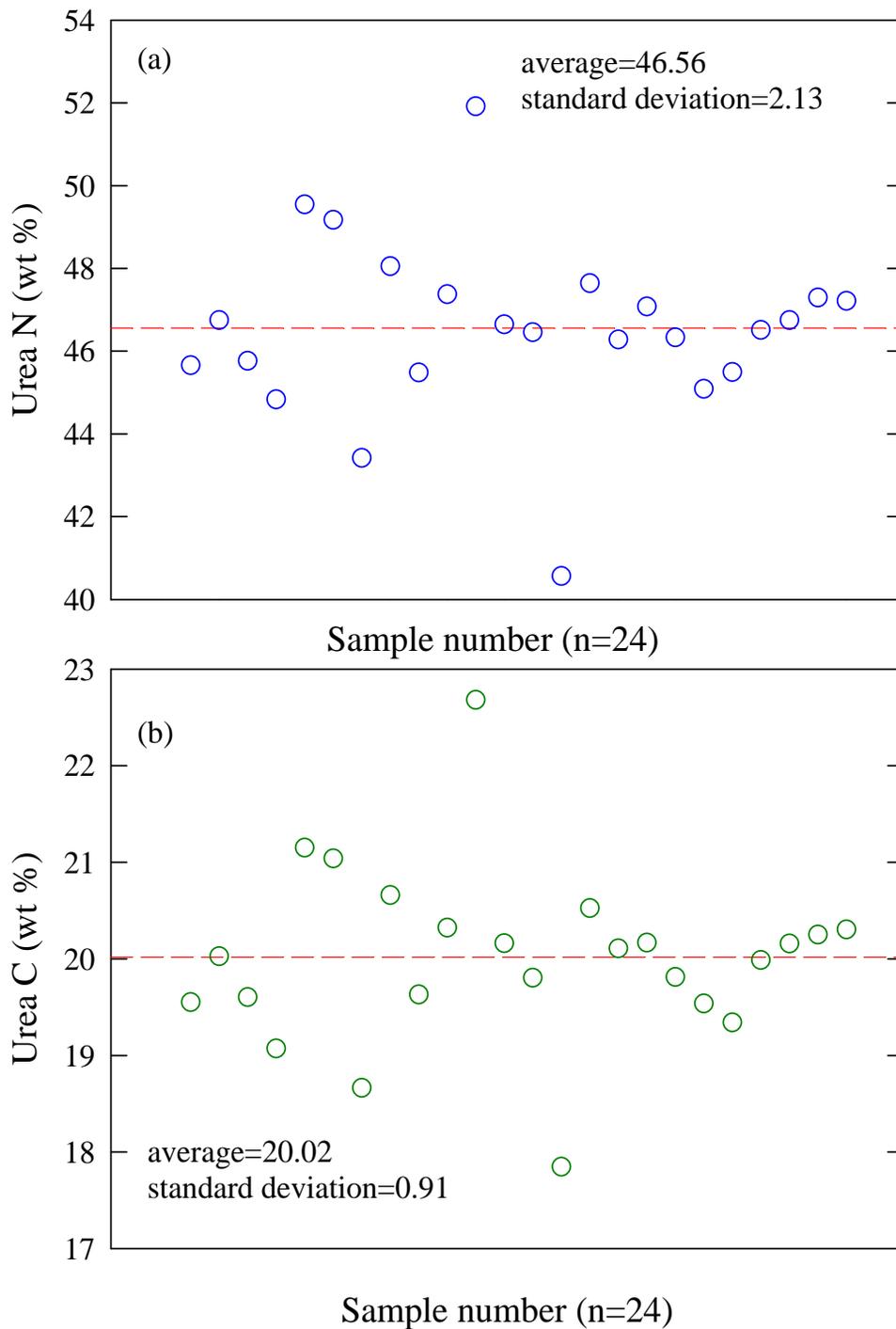


圖 2.5 Urea標準品 (a)氮含量、(b)碳含量分析之平均值及標準差。圖上所示虛線為平均值。

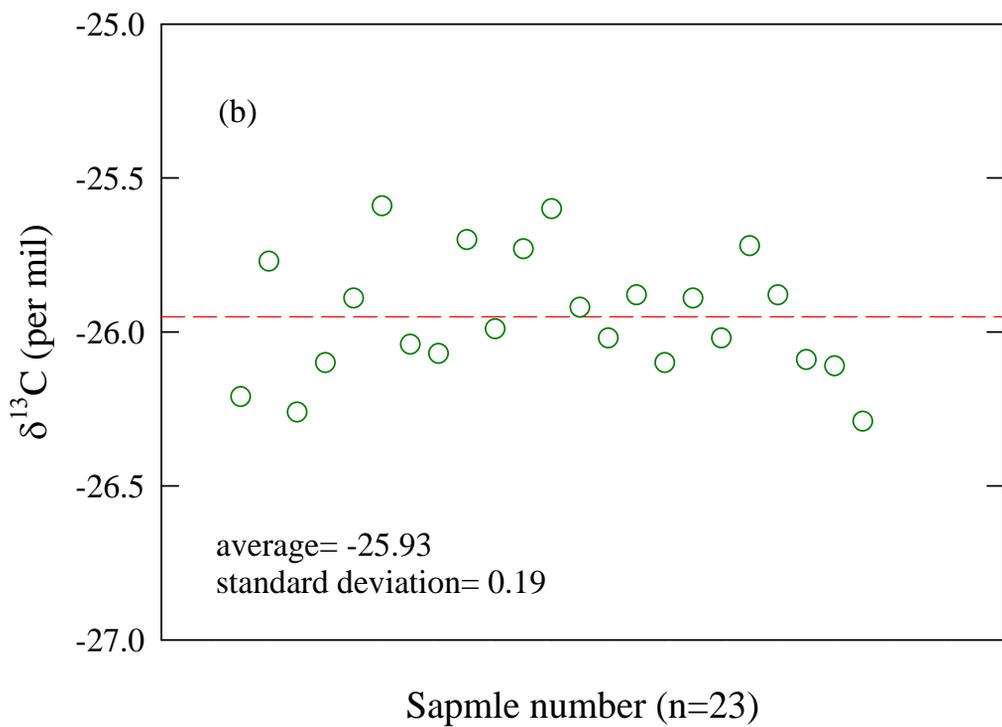
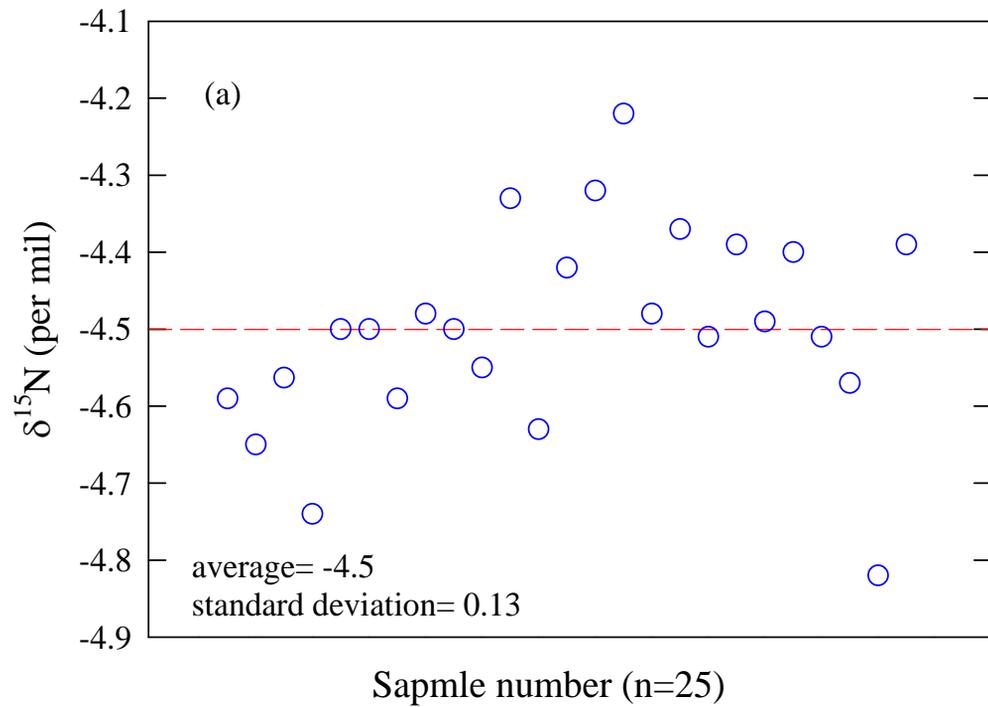


圖 2.6 USGS-40標準品(a)氮同位素、(b)碳同位素分析之平均值及標準差。圖上所示虛線為平均值。

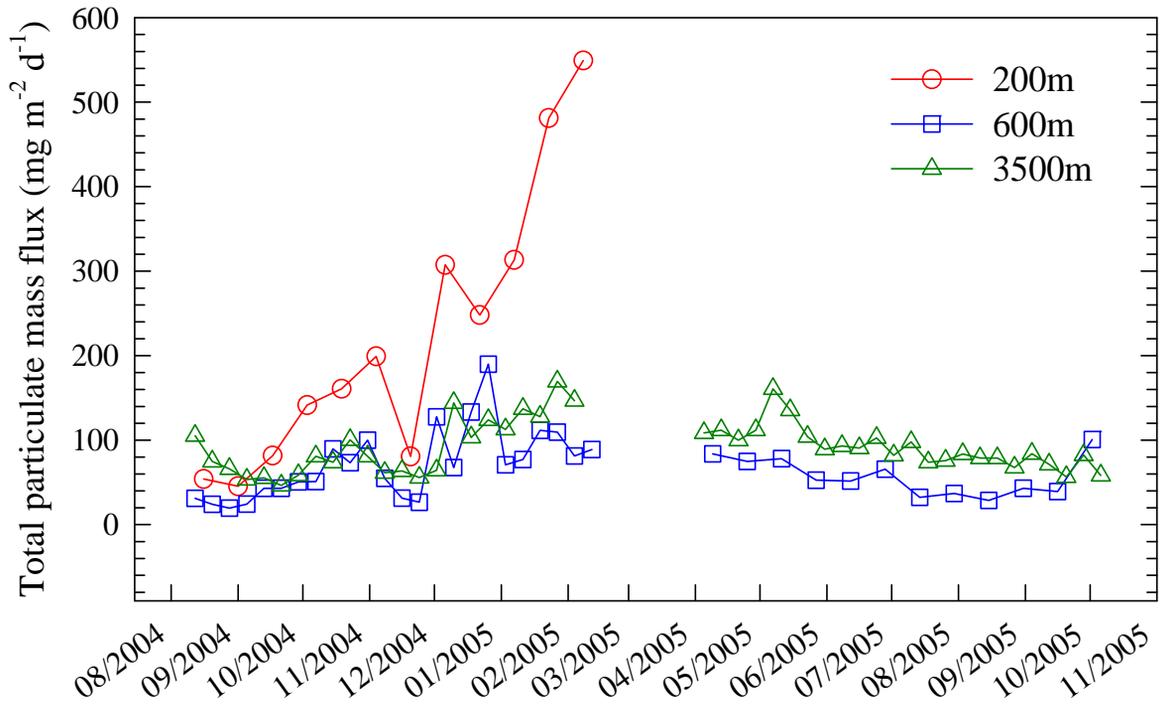


圖 3.1 Total particulate mass flux隨時間之變化。

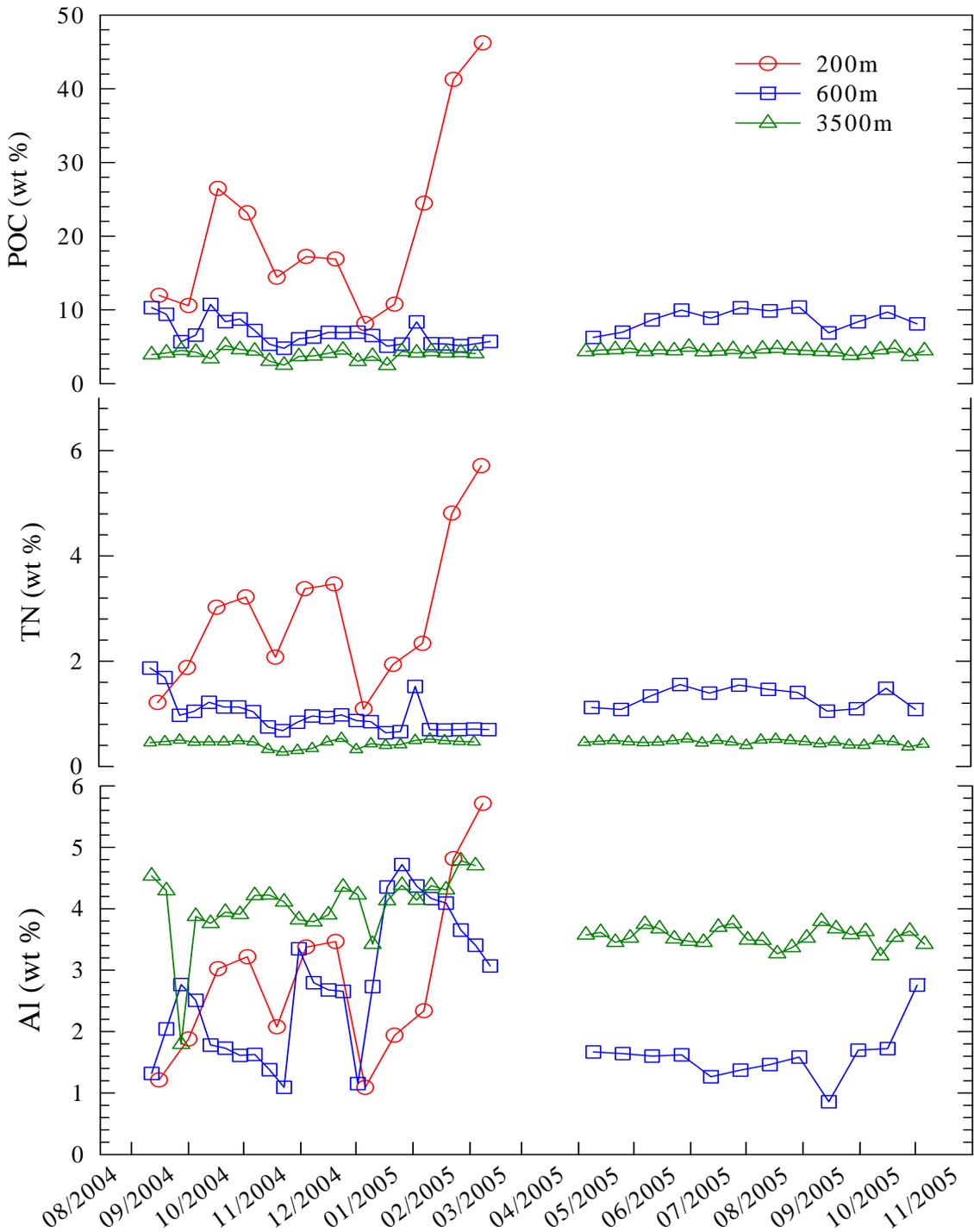


圖 3.2 POC、TN及AI重量百分濃度隨時間之變化。

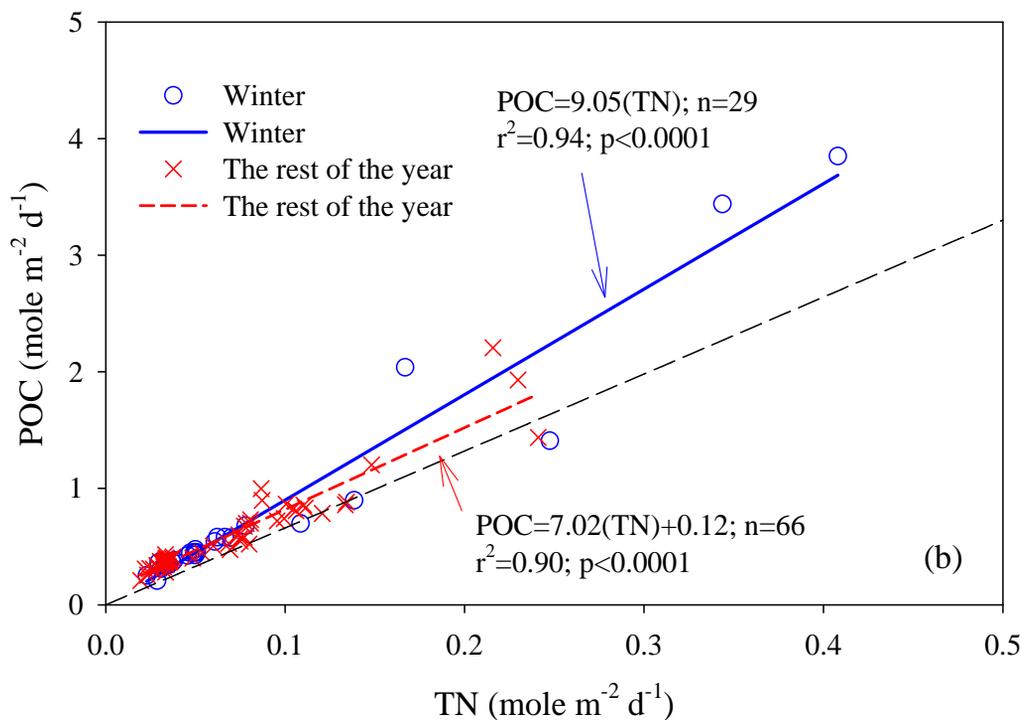
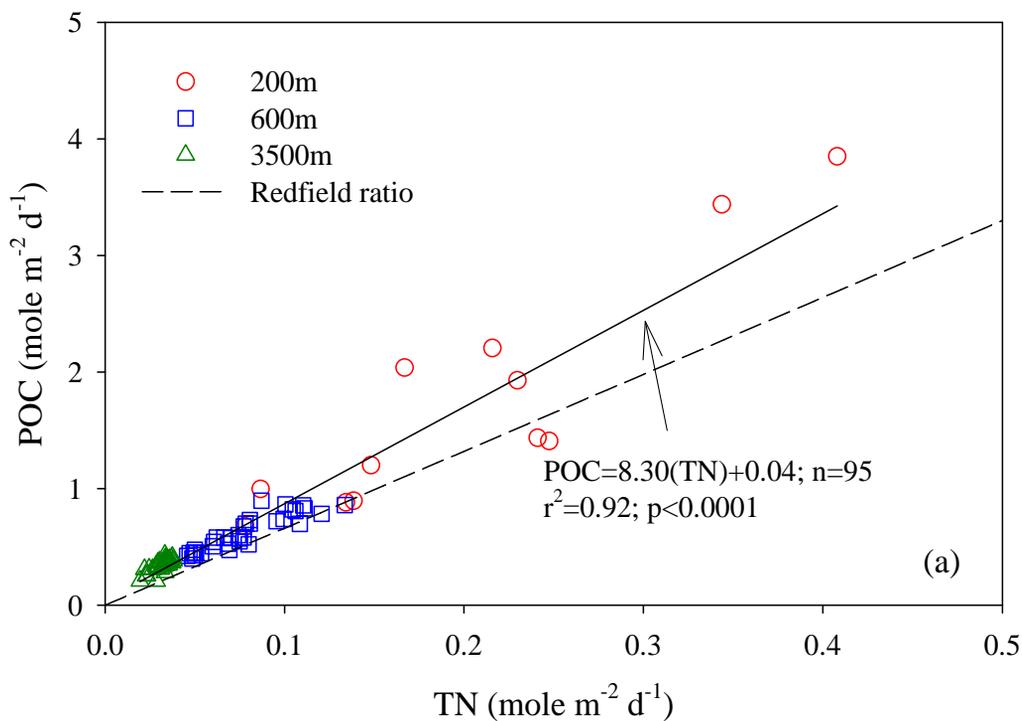


圖 3.3 (a) 沉積物樣品 POC 對 TN 之關係圖。
 (b) 冬季及其它季節之 POC 對 TN 關係圖。

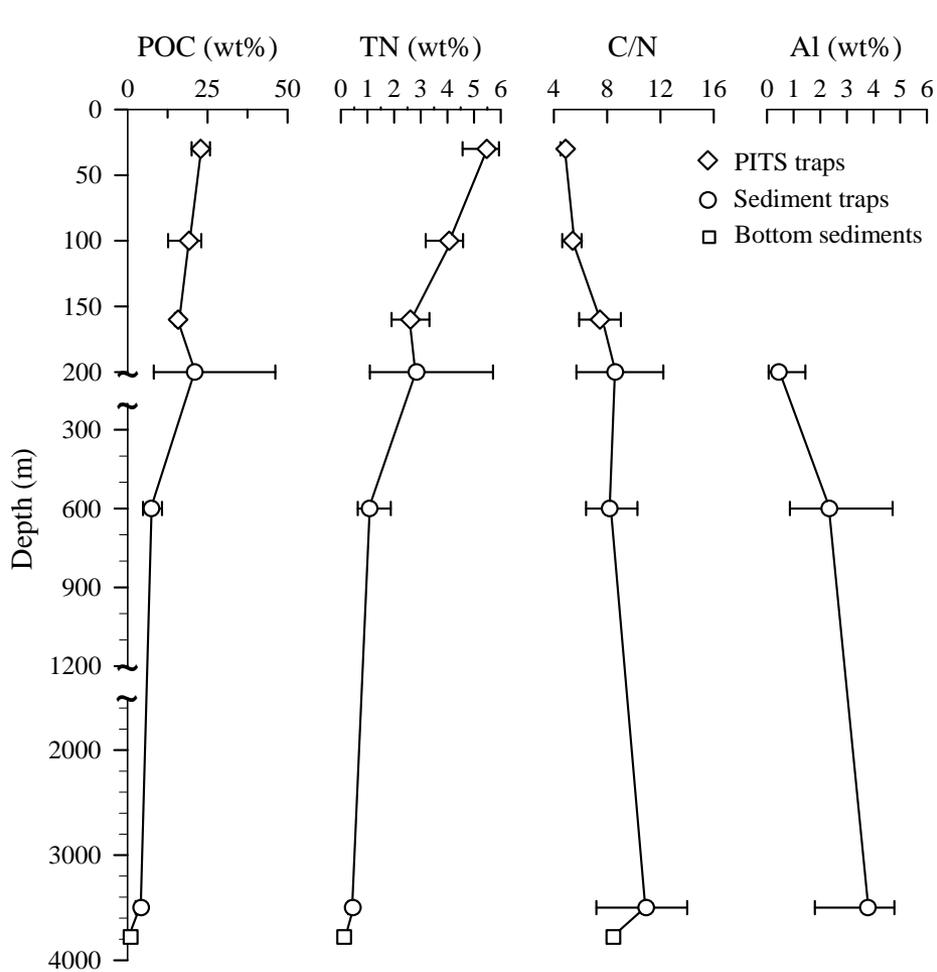


圖 3.4 PITS、沉積物收集器和海底沉積物沉降顆粒 POC、TN、C/N及Al隨深度的變化趨勢。

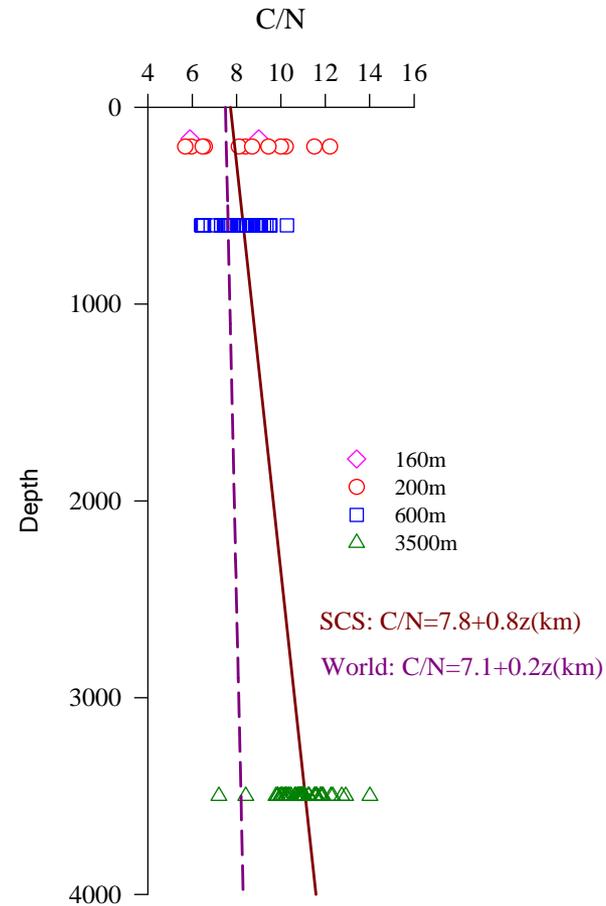


圖 3.5 透光層以下沉降顆粒C/N隨深度增加趨勢圖。虛線為全球海洋C/N，每增加1km，C/N增加0.2。實線為本研究C/N，每增加1km，C/N增加0.8。

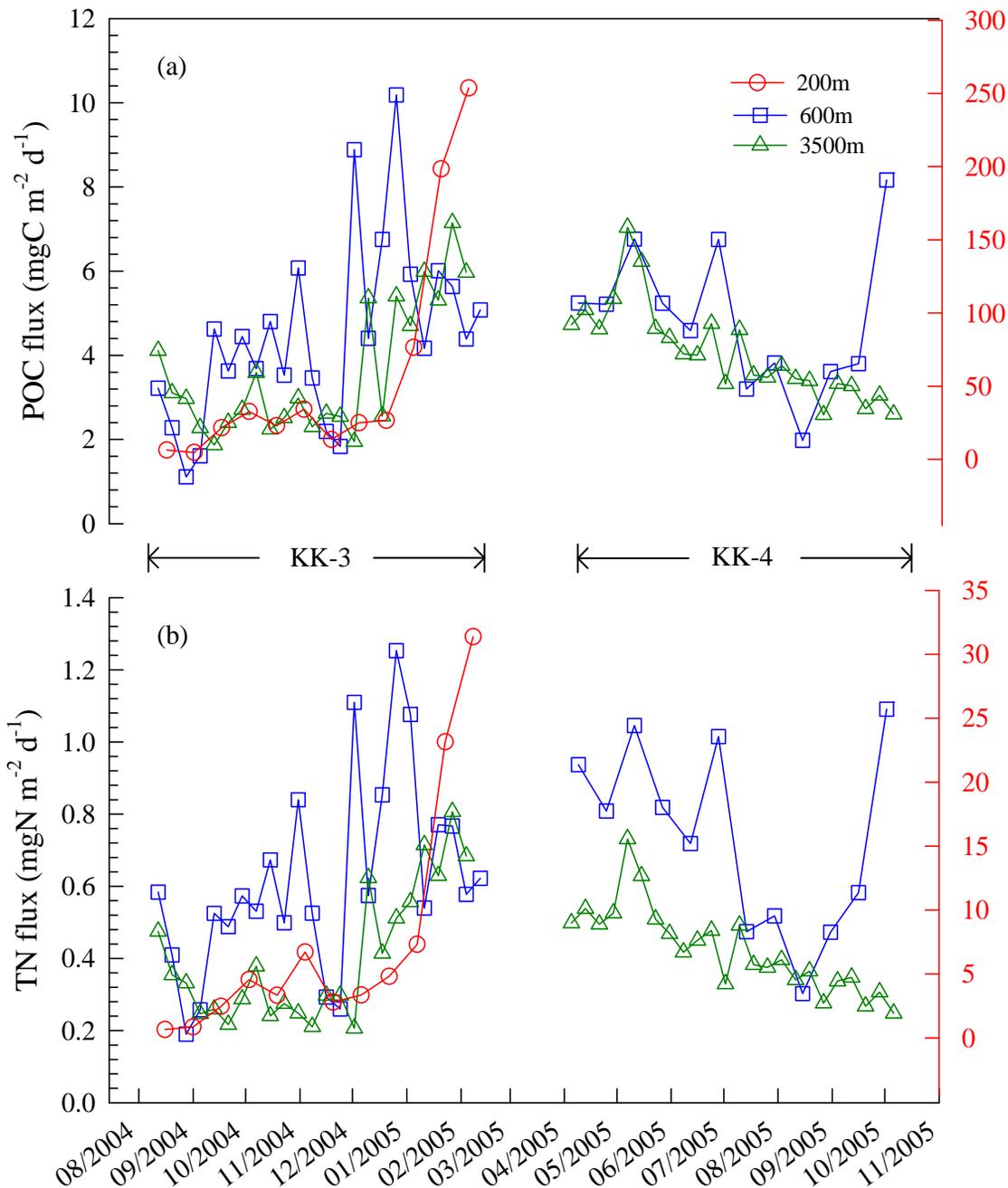


圖 3.6 (a) POC flux、(b) TN flux隨時間變化分布圖。
 圖上右側Y軸為200m flux數據範圍；左側Y軸為
 600m及3500m flux數據範圍。

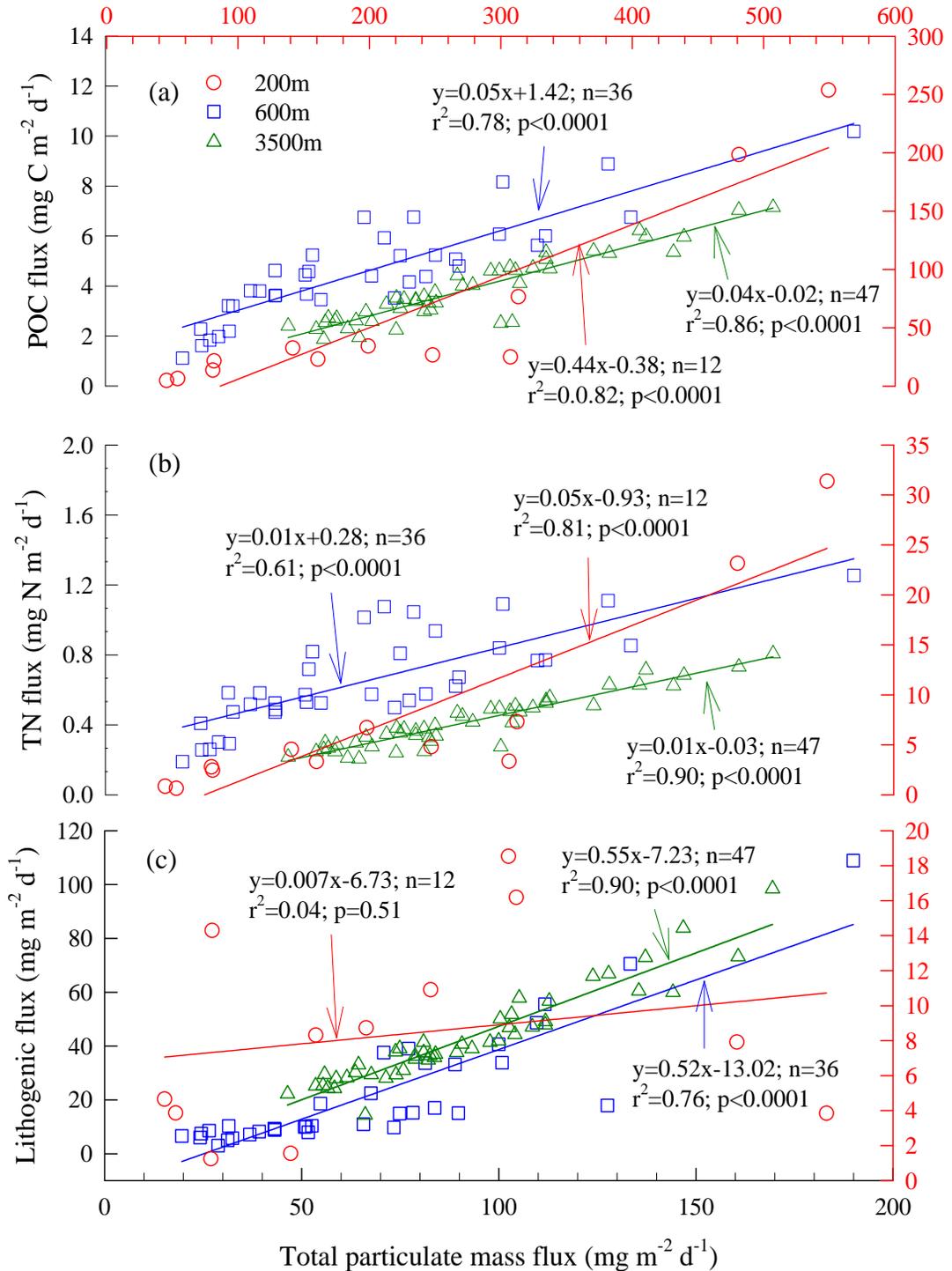


圖 3.7 (a) POC flux、(b) TN flux (c) Lithogenic flux與total particulate mass flux之關係圖。200m flux數據範圍為上方X軸及右側Y軸；600m及3500m flux數據範圍為下方X軸及左側Y軸。

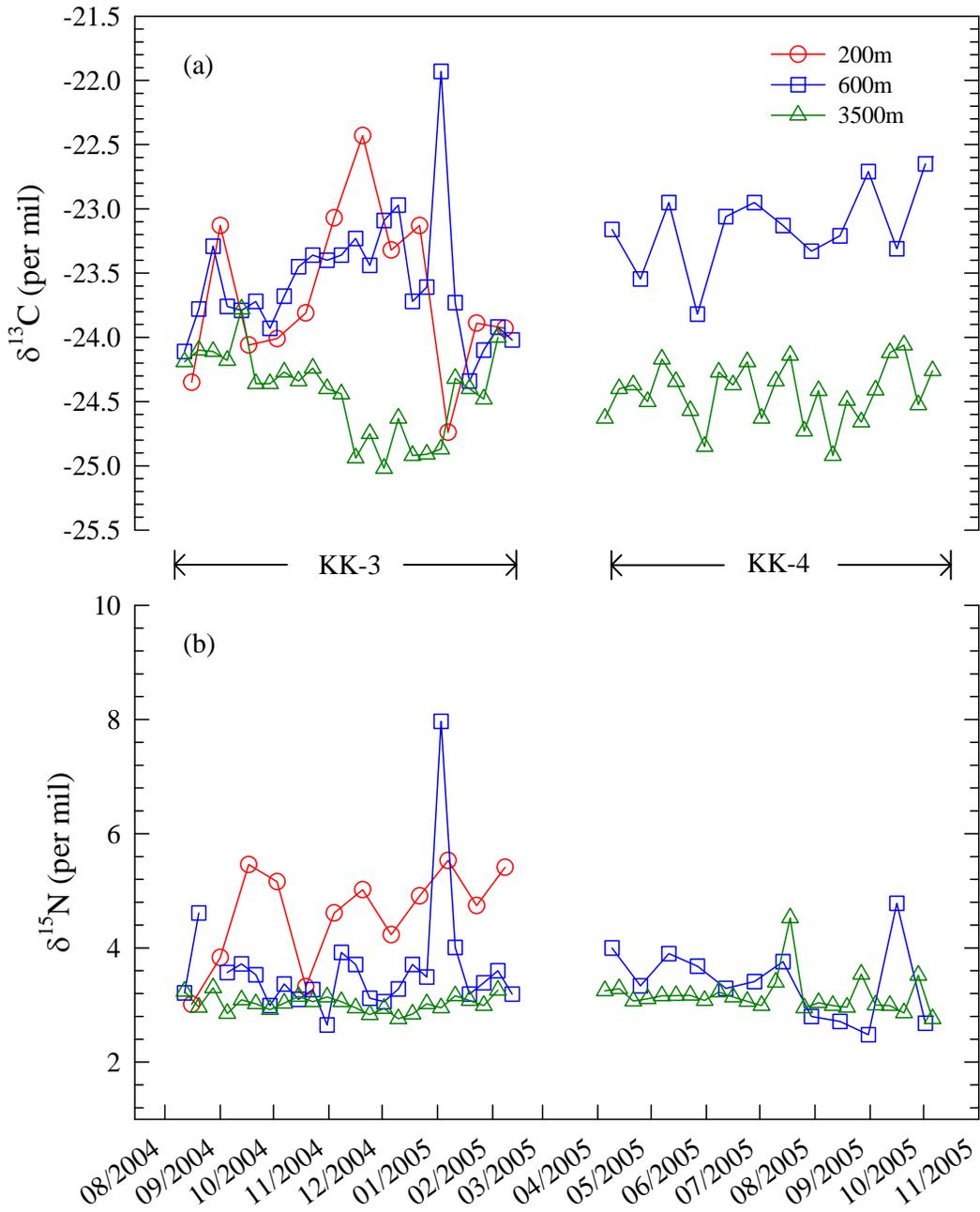


圖 3.8 碳、氮同位素隨時間之變化。

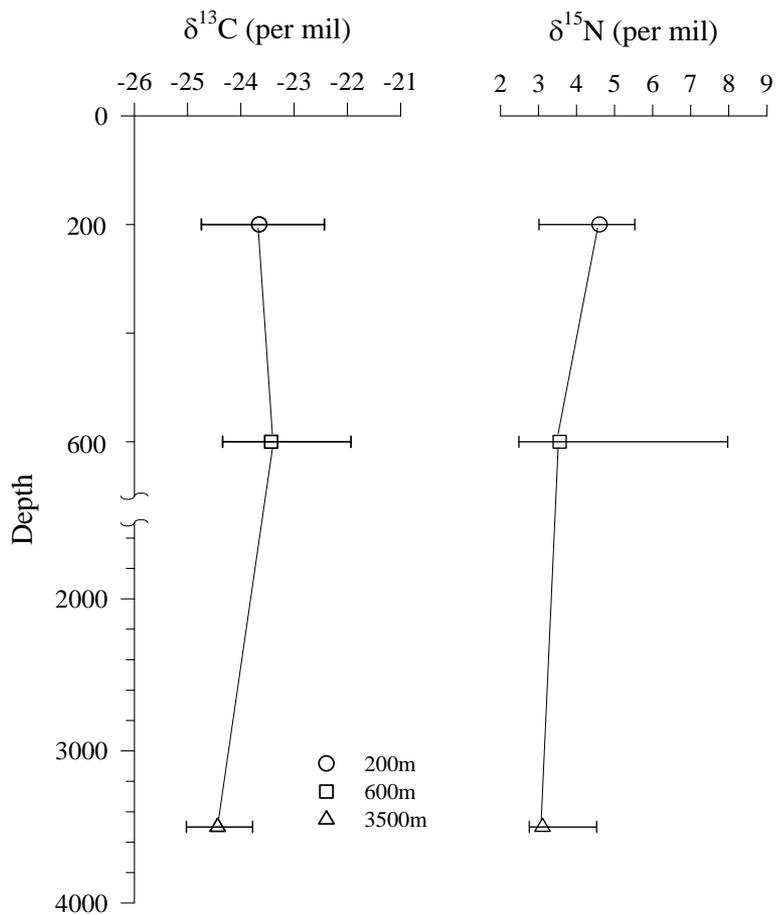


圖 3.9 碳、氮同位素隨深度之變化。

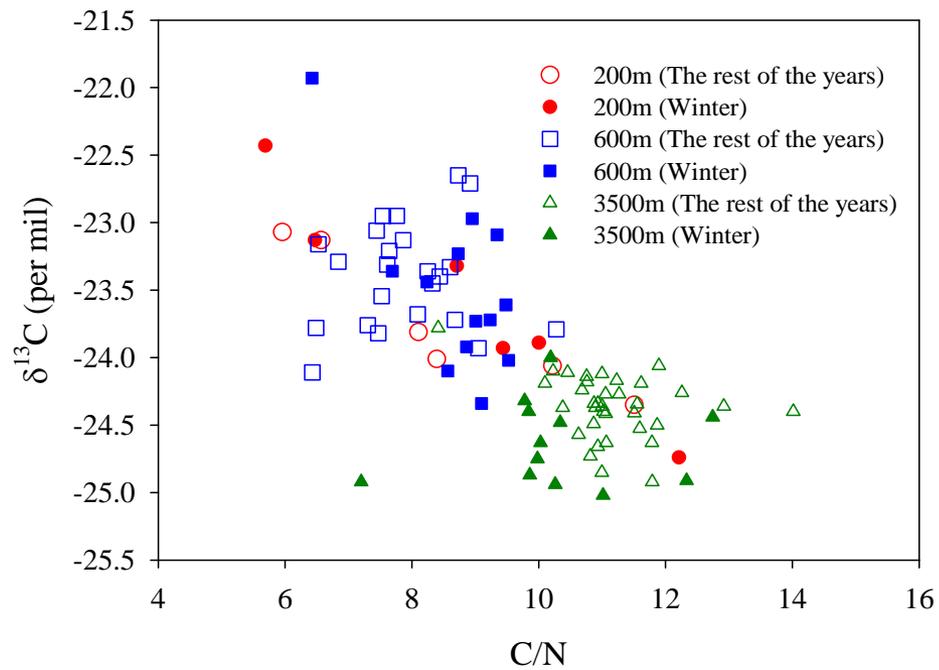


圖 3.10 碳同位素依收集時間區分成冬季及其它季節之C/N關係圖。

伍、參考文獻

中文部份

- 胡漢杰，2006。水體中顆粒態與沉積物之有機碳、氮及其穩定同位素研究：南海及翠峰湖。國立中央大學水文科學研究所碩士論文，共 134 頁。
- 施詠嚴，2004。南海時間序列測站 2002-2004 年間溶解態無機碳之持續變化；淨族群生產力之評估。國立中山大學海洋地質及化學研究所碩士論文，共 68 頁。
- 莊子賢，2000。沖繩海槽西側沉積顆粒有機碳同位素之時空序列變化。國立中山大學海洋地質及化學研究所碩士論文，共 73 頁。
- 陳鎮東，2001。南海海洋學，國立編譯館，共 506 頁。

英文部分

- Anderson, L. A., J. L. Sarmiento, 1994. Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochem. Cycles*, 8, 65-80.
- Anita, A. N., W. Koeve, G. Fischer, T. Blanz, D. Schulz-Bull, J. Scholten, S. Neuer, K. Kremling, J. Kuss, R. Peinert, D. Hebbeln, U. Bathmann, M. Conte, U. Fehner, B. Zeitzschel, 2001. Basin-wide particulate carbon flux in the Atlantic Ocean: Regional export patterns and potential for atmospheric CO₂ sequestration. *Global Biogeochem. Cycles*, 15(4), 845-862.
- Buesseler, K. O., 1998. The decoupling of production and particle export in the surface ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, 12, 297-310.
- Craig, H., 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3, 53-92.

- Chen Y. L. L., H. Y. Chen, Y. H. Lin, 2003. Distribution and downward flux of Trichodesmium in the South China Sea as influenced by the transport from the Kuroshio Current. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 259, 47-57.
- Chen, Y. L., 2005. Spatial and seasonal variation of nitrate-based new production and primary production in the South China Sea. *Deep Sea Res. I*, 52, 319-340.
- Chin, W. C., M. V. Orellana, P. Verdugo, 1998. Spontaneous assembly of marine dissolved organic matter into polymer gels. *Nature*, 391, 568-572.
- Copin-Montegut, C., G. Copin-Montegut, 1983. Stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in marine particulate matter. *Deep Sea Res.*, 30, 31-46.
- Degens, E. T., 1969. Biogeochemistry of stable carbon isotopes. In: Eglinton, G., Murphy, M. T. J. (Eds.). *Organic Geochemistry*. Springer-Verlag, 304-329.
- Deutsch, S., N. Gruber, R. M. Key, J. L. Sarmiento, A. Ganachaud, 2001. Denitrification and N₂ fixation in the Pacific Ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 483-506.
- Druffel, E. R. M., P. M. Williams, J. E. Bauer, J. R. Ertel, 1992. Cycling of dissolved and particulate organic matter in the open ocean. *J. Geophys. Res.*, 97(15), 639-659.
- Eppley, R., B. Peterson, 1979. Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. *Nature*, 282, 677-680.
- Feely, R.A., C. L. Sabine, T. Takahashi, R. Wanninkhof, 2001. Uptake and storage of carbon dioxide in the ocean: the global CO₂ survey. *Oceanography*, 14, 18-32.
- Francois, R., S. Honjo, R. Krishfield, S. Manganini, 2002. Factors

- controlling the flux of organic carbon to the bathypelagic zone of the ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, 16, 1087, doi:10.1029/2001GB001722.
- Fry, B., E. B. Sherr, 1984. ^{13}C measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. *Contributions in Marine Science*, 27, 13-47.
- Gordon, D., 1971. Distributions of particulate organic carbon and nitrogen at an oceanic station in the central Pacific. *Deep Sea Res.*, 34, 267-285.
- Henrichs, S. M., S. F. Sugai, 1993. Adsorption of amino acids and glucose by sediments of Resurrection Bay, Alaska, USA: Functional group effects. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 823-835.
- Honjo, S., 1997. The northwestern Pacific Ocean, a crucial ocean region to understand global change: Rational for new international collaborative investigations. In: Tsunogai, S. (Ed.). *Proceedings of the IGBP International Symposium on Biogeochemical Processes in the North Pacific*. Mutsu City, Japan, 418, 233-248.
- Hu, J.Y., H. Kawamura, H. Hong, Y. Q. Qi, 2000. A review on the currents in the South China Sea: seasonal circulation, South China Sea Warm Current and Kuroshio intrusion. *Oceanography*, 56, 607-624.
- Hunt, J. M., 1966. The Significance of carbon isotope variations in marine sediments. In: Hobson, G. D., G. C. Spears (Eds.). *Advances in Organic Geochemistry*. Pergamon Press, New York, 27-35.
- Junk, G., H. J. Svecn, 1958. The absolute abundance of nitrogen isotope in the atmosphere and compressed gas from various sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 14, 234-243.

- Keeling, C. D., T. P., Whorf, 2004. Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network. In Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center. Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn.
- Kepkay, P. E., 1994. Particle aggregation and the biological reactivity of colloids. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 109, 293-304.
- Knauer, G. A., J. H. Martin, K. W. Bruland, 1979. Fluxes of particulate carbon, nitrogen and phosphorus in the upper water column of the northeast Pacific. *Deep Sea Res.*, 26, 97-108.
- Koeve, W., 2002. Upper ocean carbon fluxes in the Atlantic Ocean: The importance of the POC:PIC ratio. *Global Biogeochem. Cycles*, 16(4), 1056, doi:10.1029/2001 GB001836.
- Kortzinger, A., J. I. Hedges, P. D. Quay, 2001. Redfield ratios revisited-Removing the biasing effect of atmospheric CO₂. *Limnol. Oceanogr*, 46, 964-970.
- Laws, E. A., P. G. Falkowski, W. O. Smith, H. Ducklow, J. J. McCarthy, 2000. Temperature effect on export production in the open ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, 14, 1231-1246.
- Lee, C., C. Cronin, 1984. Particulate amino acids in the sea: Effects of primary productivity and biological decomposition. *J. Mar. Res.*, 42, 1075-1097.
- Lee, C., S. G. Wakeham, J. I. Hedges, 1988. The measurement of oceanic particles flux: Are “swimmers” a problem?, *Oceanography*, 1, 34-36.
- Liang, W. D., J. C. Jan, T. Y. Tang, 2000. Climatological wind and upper ocean heat content in the South China Sea. *Acta Oceanogr. Taiwanica*, 38, 91-114.

- Liu, K. K., I. R. Kaplan, 1989. Eastern tropical Pacific as a source of ^{15}N -enriched nitrate in seawater off southern California. *Limnol. Oceanogr.*, 34, 820-830.
- Liu, K. K., S. Y. Chao, P. T. Shaw, G. C. Gong, C. C. Chen, T. Y. Tang, 2002. Monsoon-forced chlorophyll distribution and primary production in the South China Sea: observations and a numerical study. *Deep Sea Res. I*, 49, 1387-1412.
- Liu, K. K., Y. J. Chen, C. M. Tseng, I. I. Lin, H. B. Liu, A. Snidvongs, 2007. The significance of phytoplankton photo-adaptation and benthic-pelagic coupling to primary production in the South China Sea: Observation and numerical investigations. *Deep Sea Res. II*, 54, 1546-1574.
- Loh, A. N., J. E. Bauer, 2000. Distributions, partitioning, and fluxes of dissolved and particulate organic C, N, and P in the eastern north Pacific and Southern Oceans. *Deep Sea Res. I*, 47, 2287-2316.
- Mariotti, A., 1983. Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural ^{15}N abundance. *Nature*, 303, 685-687.
- Neftel, A., E. Moor, H. Oeschger, B. Stauffer, 1985. Evidence from polar ice cores for the increase in the atmospheric CO_2 in the past two centuries. *Nature*, 315, 45-47.
- Ning, X., F. Chai, H. Xue, Y. Cai, C. Liu, J. Shi, 2004. Physical-biological oceanographic coupling influencing phytoplankton and primary production in the South China Sea. *J. Geophys. Res.*, 109, C10005, doi:10.1029/2004JC002365.
- Redfield, A. C., B. H. Ketchum, F. A. Richards, 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. In: Hill, M. N. (Ed.). *The Sea*, 2, Springer, New York, 273-284.
- Sackett, W. M., R. R. Thompson, 1963. Isotopical organic carbon

- composition of recent continental derived clastic sediments of eastern Gulf of Mexico. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 47, 525-528.
- Sarmiento, J. L., R. Murnane, C. Lequere, 1995. Air-Sea CO₂ transfer and the Carbon budget of the North Atlantic. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.*, 348, 211-219.
- Schneider, B., R. Schlitzer, G. Fischer, E.-M. Nothig, 2003. Depth-dependent elemental compositions of particulate organic matter (POM) in the ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, 17(2), 1023, doi:10.1029/2002GB001871.
- Schneider, B., A. Engel, R. Schlitzer, 2004. Effects of depth- and CO₂-dependent C:N ratios of particulate organic matter (POM) on the marine carbon cycle. *Global Biogeochem. Cycles*, 18, GB2015, doi:10.1029/2003GB002184.
- Shaffer, G., J. Bendtsen, O. Ulloa, 1999. Fractionation during remineralization of organic matter in the ocean. *Deep Sea Res. I*, 46, 185-204.
- Shultz, D. J., A. J. Calder, 1976. Organic carbon ¹³C/¹²C variations in estuarine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 381-385.
- Siegenthaler, U., J. L. Sarmiento, 1993. Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, 365, 119-125.
- Sweeney, R. E., K. K. Liu, I. R. Kaplan, 1978. Organic nitrogen isotopes and their uses in determining the source of sedimentary nitrogen. In: Robinson, B. W. (Ed.). *Stable Isotopes in the Earth Science*. DSIR, New Zealand, 9-26.
- Takahashi, T., W. S. Broecker, S. Langer, 1985. Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surface. *J. Geophys. Res.*, 90, 6907-6924.
- Taylor, S. R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental

- crust: a new table. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 28, 1273-1285.
- Treguer, P., S. Gueneley, C. Zeyons, J. Morvan, A. Buma, 1990. The distribution of biogenic and lithogenic silica and the composition of particulate organic matter in the Scotia Sea and the Drake Passage during autumn 1987. *Deep Sea Res.*, 37, 851-883.
- Wada, E., T. Kadonaga, S. Matsuo, 1975. ^{15}N abundance in nitrogen of naturally occurring substances and global assessment of denitrification from isotopic viewpoint. *Geochem.*, 9, 139-148.
- Wada, E., 1980. Nitrogen isotope fractionation and its significance in biogeochemical process occurring in marine environments. In: Goldberg, E. D., Y. Horibe and K. Saruhashi (Eds.). *Isotope Marine Chemistry*, Uchida-Rokakuho, Tokyo, 375-398.
- Wada, E., M. Minagawa, H. Mizutani, T. Tsuji, R. Imaizumi, K. Karasawa, 1987. Biogeochemical studies on the transport of organic matter along the Otsuchi River watershed. Japan, *Estu. Coast. Shelf Sci.*, 25, 321-336.
- Wada, E., A. Hattori, 1991. *Nitrogen in the Sea: Forms, Abundances, and Rate Processes*. CRC Press, Florida.
- Walsh, J. J., 1989. Total dissolved nitrogen in the seawater: A new high temperature combustion method and a comparison with photo-oxidation. *Marine Chemistry*, 26, 295-311.
- Wefer, G., G. Fischer, 1993. Seasonal patterns of vertical particle flux in equatorial and coastal upwelling areas of the eastern Atlantic. *Deep Sea Res.*, 40, 1613-1645.
- Wong, G. T. F., S. W. Chung, F. K. Shiah, C. C. Chen, L. S. Wen, K. K. Liu, 2002. Nitrate anomaly in the upper nutricline in the northern South China Sea: Evidence for nitrogen fixation. *Geophys. Res. Lett.*,

29(23), 2097, doi:10.1029/2002GL015796.

Wong, G. T. F., C. M. Tseng, L. S. Wen, S. W. Chung, 2007. Nutrient dynamics and N-anomaly at the SEATS station. *Deep Sea Res. II*, 54, 1528-1545.