



國立中山大學海洋地質及化學研究所

碩士論文

Institute of Marine Geology and Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

2011 年冬季及 2012 年夏季北南海

碳化學參數之分布特徵

Distribution of Carbon Chemistry Parameters in the
Northern South China Sea in Winter 2011 and Summer 2012

研究生：葉秀貞 撰

Hsiu-Chen Yeh

指導教授：許德惇 博士

Dr. David D. Sheu

中華民國 103 年 5 月

May 2013

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校海洋地質及化學研究所碩士班

研究生葉秀貞（學號：M995030002）所提論文

2011年冬季及2012年夏季北南海碳化學參數之分布特徵
Distribution of Carbon Chemistry Parameters in the Northern
South China Sea in Winter 2011 and Summer 2012

學位考試委員簽章：

召集人 魏慶琳 魏慶琳 委員 許德惇 許德惇

委員 林慧玲 林慧玲 委員 周文臣 周文臣

委員 _____ 委員 _____

指導教授(許德惇) 許德惇 (簽名)

致謝

三年的碩士生涯，首先要向我的恩師-許德惇教授，表達我最衷心的感激與敬意。老師給予學生的不僅是學識上的啟發，亦在日常生活中傳達給我們重要的態度與人生觀；更以包容的心看待我們這些毛頭小子，對我們只有肯定沒有苛責，我由衷地感謝您。其次要感謝口試期間，口試委員魏慶琳老師、周文臣老師以及所長林慧玲老師給予學生論文寶貴的建議與指正，使本論文更充實與完整。也感謝所有的老師在課堂的指導，尤其是每學期 seminar 的震撼教育，我想我可能一輩子也不會忘記。

感謝實驗室助理秀苓、海科中心的偉萍及家維，你們不論實驗過程或專業寫作上，都願不厭其煩的給予我許多幫助。當然還有我親愛的同學，有你們的陪伴，讓我求學過程中充滿樂趣。感謝所辦的陳兄、秀梅姊及瓊雯，謝謝你們在行政事務上所給予的協助。也要感謝海研一號研究船上的探測人員，於出海採樣期間給予我們非常多的技術及人力支援。最後的最後，當然是感謝我的父母，讓我在求學過程中無後顧之憂，並默默給我支持，讓我能心無旁騖的完成學業。你們的關心及鼓勵我將銘感在心。

摘要

本研究為大型研究計畫-「熱帶邊緣海的海洋學：北南海(Oceanography of tropical marginal seas: The northern South China Sea)」之子計畫。文中利用2011年冬季(12月21~24日；ORI-988航次)及2012年夏季(9月1~3日；ORI-1010航次)由珠江口沿伸至東南亞時間序列測站(Southeast Asia Time-series Study; SEATS)之測線進行海水樣品採集，分析酸鹼值(pH)、總溶解態無機碳(Dissolved Inorganic Carbon; DIC)及總鹼度(Total Alkalinity; TA)，藉以瞭解北南海陸棚海域與深海間碳化學參數的分布特徵、控制因子及其生地化機制，並量化北南海冬、夏兩季二氧化碳通量之變化。

研究結果顯示，冬季混合層內，相對於斜坡區的南海水性質，內陸棚區因受珠江沖淡水的水體性質影響，呈現低溫、低鹽、低pH，高DIC及低TA之特徵。珠江沖淡水及南海水兩種性質不同之水團相互混合，影響了DIC、TA濃度之分布，而DIC濃度則同時控制了pH值的變化。夏季混合層內，內陸棚區DIC及TA濃度明顯偏低，主要是因珠江沖淡水帶入大量營養鹽滋養，而使內陸棚區產生旺盛的生物作用所致。於觀測期間，冬季除內陸棚測站外，表水 $f\text{CO}_2$ 皆低於大氣之二氧化碳分壓，平均 CO_2 Flux為 $-3.63 \pm 6.19 \text{ mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 。夏季僅於內陸棚區測站呈現表水 $f\text{CO}_2$ 低於大氣二氧化碳分壓之情況，其餘測站幾乎呈現海氣平衡的狀態，平均 CO_2 Flux為 $-2.13 \pm 4.06 \text{ mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 。

夏季南海內陸棚區並無二氧化碳累積的情況，儘管冬季水體垂直混合增強，內陸棚區 $f\text{CO}_2$ 變動範圍仍與夏季差距不大。冬季南海外陸棚區混合層深化，提高了冬季表水營養鹽之濃度，其基礎生產

力便隨之增加，故外陸棚區 $f\text{CO}_2$ 呈現夏高冬低的季節性分布差異。

關鍵詞：北南海、碳化學系統、陸棚、珠江沖淡水、二氧化碳通量

Abstract

This study is a part of the ongoing integrated research, “Oceanography of tropical marginal seas: The Northern South China Sea”. Comprehensive carbon chemistry parameters, including pH, dissolved inorganic carbon (DIC), total alkalinity (TA), and fugacity of CO₂ (fCO₂) were measured for water samples collected from the north South China Sea in November, 2011 (winter) and September, 2012 (summer). The main purposes of this project are to investigate the air-sea exchange of CO₂ and the related controlling mechanism. Furthermore, the role of carbon dynamics in this margin was examined.

Results show that temperature, salinity, pH and TA all have the minimum around the inner shelf except for DIC due to the freshwater input from the Pearl River in winter. Both of DIC and TA have significant correlation with salinity owing to mixing freshwater with seawater in mixed layer. Meanwhile, the change in pH is mainly controlled by DIC concentration. The study area acts as a sink of atmospheric CO₂ with a mean CO₂ flux of -3.63 mmol m⁻² day⁻¹ in winter. High nutrient inputs enhanced biological effects from the Pearl River, resulting the minimal DIC and TA concentration of mixed layer in the inner shelf during summer. In general, this study area is a weak source of atmospheric CO₂ with a mean CO₂ flux of -2.12 mmol m⁻² day⁻¹ in summer.

The South China Sea does not appear to have accumulation of remineralized CO₂ in bottom waters at the inner shelf in summer. Even though winter have strong vertical mixing, the fCO₂ range is similar to summer at the inner shelf. At the outer shelf, the seasonal change is probably resulted from the strong vertical mixing, which brings

nutrient-rich subsurface water to the surface and fuels the biological productivity, leading to the observed higher summer $f\text{CO}_2$.

Keywords : north South China Sea, carbonate system, continental shelf, Pearl River, CO_2 flux



目錄

致謝.....	i
中文摘要.....	ii
英文摘要.....	iv
目錄.....	vi
圖目錄.....	viii
表目錄.....	xi
第一章、緒論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 大陸邊緣及邊緣海域碳循環之重要性.....	4
1.3 研究區域概況.....	7
1.4 北南海陸棚區與邊界的交換機制.....	9
1.5 研究目的.....	12
第二章、研究材料與方法.....	13
2.1 採樣位置.....	13
2.2 採樣方法.....	13
2.3 分析方法.....	17
2.3.1 海水中酸鹼值(pH)之測定.....	17
2.3.2 海水中溶解態無機碳(DIC)測定.....	18
2.3.3 海水中鹼度(TA)測定.....	20
2.3.4 海水中溶解態無機碳之碳同位素組成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)測定... ..	21
2.4 海水中二氧化碳分壓(fCO_2)之計算.....	25
2.5 表水 fCO_2 變化之控制因子推估.....	25
2.6 CO_2 海氣交換通量(CO_2 Flux)計算.....	27

第三章、結果與討論	29
3.1 冬、夏兩季溫鹽圖之分布特徵	29
3.2 內陸棚區之水文特性及碳化學參數特徵	32
3.2.1 內陸棚區溫度、鹽度特徵與分布	32
3.2.2 內陸棚區營養鹽($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 PO_4^{3-})、Chl-a 與 DO 之分布	35
3.2.3 內陸棚區碳化學參數(pH、DIC、TA)之分布	38
3.3 外陸棚及斜坡區之水文特性及碳化學參數特徵	41
3.3.1 外陸棚及斜坡區溫度、鹽度特徵與分布	41
3.3.2 外陸棚及斜坡區營養鹽、Chl-a 與 DO 之分	43
3.3.3 外陸棚及斜坡區碳化學參數(pH、DIC、TA)之分布 ..	50
3.4 夏季溶解態無機碳的碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)之分布	51
3.5 內陸棚、外陸棚及斜坡區水文性質之比較	53
3.5.1 冬季內陸棚、外陸棚及斜坡區水文性質之比較	53
3.5.2 夏季內陸棚、外陸棚及斜坡區水文性質之比較	56
3.6 表水 fCO_2 與 CO_2 Flux 分佈、變化之控制因素	59
3.6.1 冬季表水 fCO_2 與 CO_2 Flux 分佈、變化之控制因子 ..	59
3.6.2 夏季表水 fCO_2 與 CO_2 Flux 分佈、變化之控制因子 ..	62
3.7 東海與南海陸棚之比較	64
3.7.1 東海陸棚區冬、夏兩季二氧化碳之變化	65
3.7.2 南海內陸棚區(水深小於 200 m)冬、夏兩季 fCO_2 之變化	66
3.7.3 南海外區陸棚(水深大於 200 m)冬、夏兩季 fCO_2 之變化	69
第四章、結論	71
第五章、參考文獻	73

圖目錄

圖 1.1 現今至八十萬年前大氣二氧化碳濃度與溫度隨時間之變化圖	2
圖 1.2 全球海域二氧化碳淨通量之分布圖.....	5
圖 1.3 北南海陸棚海域示意圖.....	7
圖 1.4 南海四季表層風場圖.....	8
圖 1.5 西江梧州水文觀測站之月流量變化.....	9
圖 1.6 南海內波分布圖.....	11
圖 2.1 冬季航次(ORI-988)採樣站位圖	14
圖 2.2 夏季航次(ORI-1010)採樣站位圖	14
圖 2.3 Gran titration 滴定終點判定示意圖.....	21
圖 2.4 真空製備系統全圖.....	22
圖 2.5 穩定同位素比值質譜儀之構造示意圖.....	22
圖 3.1 冬季航次(ORI-988)溫鹽圖(a)、溫度(b)與鹽度(c)隨深度變化圖	30
圖 3.2 夏季航次(ORI-1010)溫鹽圖(a)、溫度(b)與鹽度(c)隨深度變化圖	31
圖 3.3 冬季航次(ORI-988)之溫度(a)與鹽度(b)斷面圖.....	33
圖 3.4 夏季航次(ORI-1010)之溫度(a)與鹽度(b)斷面圖.....	34

圖 3.5 冬季上層 200 m 之 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (a)、 PO_4^{3-} (b)、Chl-a (c)及 DO (d) 之斷面圖	36
圖 3.6 夏季上層 200 m 之 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (a)、 PO_4^{3-} (b)、Chl-a (c)及 DO (d) 之斷面圖	37
圖 3.7 冬季航次(ORI-988)之 pH(a)、DIC(b)與 TA(c)斷面圖	39
圖 3.8 夏季航次(ORI-1010)之 pH(a)、DIC(b)與 TA(c)斷面圖	40
圖 3.9 東沙島 2012 年月降雨量圖.....	42
圖 3.10 冬季各測站之 N/P ratio 分布圖	45
圖 3.11 夏季各測站之 N/P ratio 分布圖	46
圖 3.12 冬、夏兩季混合層內溫度與溶氧之關係圖.....	49
圖 3.13 夏季航次(ORI-1010) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 之斷面圖(a)及外陸棚區測站 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 之垂直分布圖(b).....	52
圖 3.14 冬季混合層內 pH、DIC、TA 與溫度、鹽度之關係圖	55
圖 3.15 冬季混合層內 pH 與 DIC 之關係圖.....	56
圖 3.16 夏季混合層內 pH、DIC、TA 與溫度、鹽度之關係圖	58
圖 3.17 冬季大氣與表水 fCO_2 及 TA/DIC ratio.....	59
圖 3.18 $\text{CO}_{2\text{mean}}$ corrected for ΔT 、 fCO_2 at 22°C 及表水 fCO_2 變化圖 .	60
圖 3.19 夏季大氣與表水 fCO_2 及 TA/DIC ratio.....	63
圖 3.20 $\text{CO}_{2\text{mean}}$ corrected for ΔT 、 fCO_2 at 29°C 及表水 fCO_2 變化圖 .	63

圖 3.21 Zhai et al.(2005)、黃(2009)與本研究採樣位置示意圖 66

圖 3.22 南海與東海夏季(a)及冬季(b)之 chl-a 平均濃度圖 68

表目錄

表 1.1 大氣二氧化碳增加速率變化表.....	3
表 2.1 ORI-988(冬季)航次各測站位置、探測日期、底深及採樣深度	15
表 2.2 ORI-1010(夏季)航次各測站位置、探測日期、底深及採樣深度	16
表 3.1 冬季混合層內各測站之 N/P ratio	45
表 3.2 冬季混合層內各測站之 N/P ratio	46
表 3.3 南海夏、冬兩季於內陸棚及外陸棚區 $f\text{CO}_2$ 之比較	67

第一章 緒論

本研究探討之主題為熱帶邊緣海-北南海陸棚海域與深海間二氧化碳之變化情況。透過由珠江口延伸至東南亞時間序列測站 (Southeast Asia Time-series Study; SEATS) 之沿線海水樣品採集，進行碳化學參數分析並量化其二氧化碳海氣換之通量，希望藉以瞭解北南海陸棚海域與深海間碳化學參數的分布特徵、控制因子以及在全球海洋生地化作用和機制下所扮演的角色。

1.1 研究背景

綜觀地球氣候的變遷史，可溯自於數千萬年來地球運行軌道變化、火山活動、季風與洋流的改變等自然事件的發生所導致。根據冰芯研究紀錄指出，在過去80萬年至工業革命前，大氣二氧化碳(CO₂)濃度介於172~300 ppmv之間(圖1.1, Hönlisch et al., 2009)，且其濃度變化與冰期-間冰期之交替，有著亦步亦趨的變化趨勢(Petit et al., 1999; Barnola et al., 2003; Siegenthaler et al., 2005)，意味著大氣中二氧化碳濃度的變化，可能是影響地球氣候系統的重要因素。由工業革命(約1800年)至今，人類為因應能源及資源的需求，大量燃燒化石燃料、製造水泥、開發土地與過度的砍伐森林，使得大氣中二氧化碳濃度由

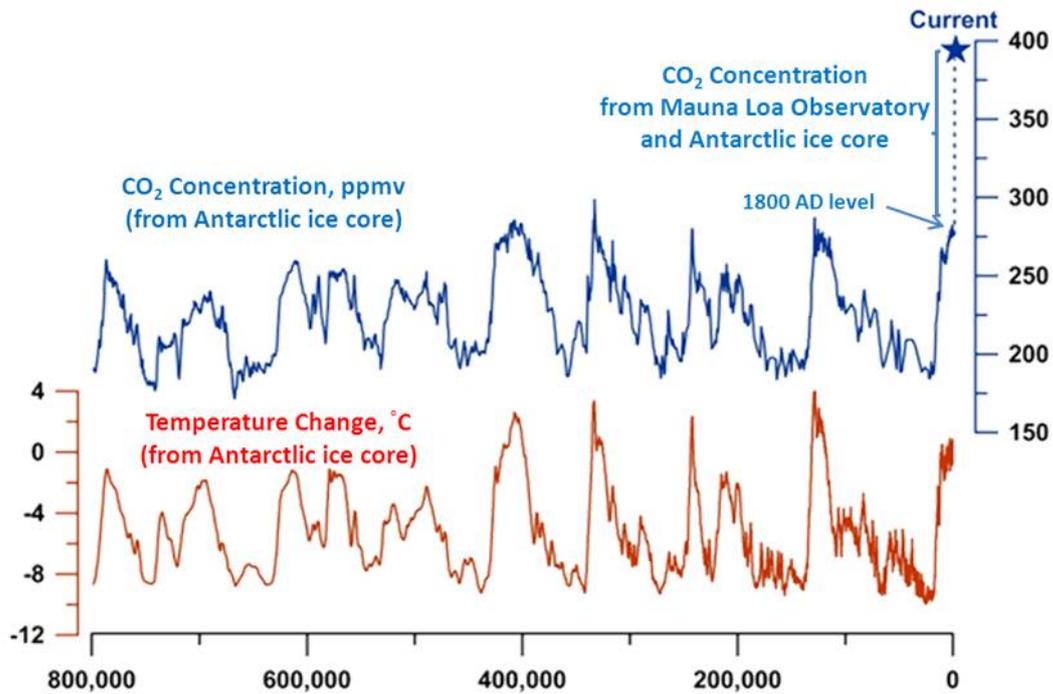


圖1.1 現今至八十萬年前大氣二氧化碳濃度與溫度隨時間之變化圖

(<https://simpleclimate.wordpress.com>)。

工業革命前的280 ppmv 快速攀升至現今(2012年5月)的396.18 ppmv(<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends>)，其變動幅度超過了過去曾有的自然變化範圍，根據夏威夷Mauna Loa Observatory實測大氣二氧化碳長期實測的觀測紀錄顯示，於1958~1970年間，大氣二氧化碳的增加速率約為0.85 ppmv yr⁻¹(表1.1)；至2000~2010年間，大氣二氧化碳的增加速率已達1.9 ppmv yr⁻¹。顯示在人為活動的影響下，大氣中二氧化碳的增加速率越來越加劇。值此同時，全球平均溫度亦與大氣二氧化碳濃度同樣呈現上升的趨勢。根據國際政府間氣候變遷委員會(Intergovernmental Panel on Climate Change; IPCC) 2007年研究報

告指出，近五十年來觀察到的全球暖化現象極有可能是受到人類活動所導致。工業革命後至2005年間，全球平均溫度上升了 0.76 ± 0.19 °C (IPCC, 2007)，間接引發連串的環境衝擊，如：全球暖化、海平面上升、海洋酸化等。不僅對生態環境造成影響，同時也造成人文社會與經濟結構的改變，更進而危及了人類的生存空間。

表1.1 大氣二氧化碳增加速率變化表。

Year	Increase Rates (ppmv yr ⁻¹)
1958~1970	0.85
1971~1980	1.3
1981~1990	1.6
1991~2000	1.5
2001~2010	1.9

要釐清大氣二氧化碳濃度對全球氣候之影響，必須先對全球碳循環要有清楚的了解。地表碳循環系統主要的儲存庫包括陸地生物圈、大氣圈以及海洋圈，其碳儲存量分別為5仟5佰億噸(550 Gt Carbon; 1Gt C= 10^{15} g C)、6仟億噸 (600 Gt C)、39兆8仟億噸 (39800 Gt C) (Siegenthaler and Sarmiento, 1993)。其中海洋的碳儲存量約為前兩者總和的35倍。故而海洋碳儲存量即使發生微小的變動，都足以牽動大氣中二氧化碳濃度巨幅的改變。Sabine et al. (2004) 整合世界大洋環

流實驗(World Ocean Circulation Experiment; WOCE)、全球海洋聯合通量研究(Joint Global Ocean Flux Study; JGOFS)等研究數據，以及二氧化碳資料分析中心(Carbon Dioxide Information Analysis Center)之數據資料，推估1800~1994年間，由燃燒化石燃料及製造水泥所產生的二氧化碳量約為 $244 \pm 20 \text{ Gt C yr}^{-1}$ ，其中高達48%(約 $118 \pm 19 \text{ Gt C yr}^{-1}$)則被海洋吸收。由此可見海洋在全球碳循環及調節大氣二氧化碳之功能上，具有主導與樞紐的重要地位。

1.2 大陸邊緣及邊緣海域碳循環之重要性

過去大型的海洋研究，如全球海洋聯合通量研究中，便針對全球海域的碳化學進行全面性的調查；亦透過數個時間序列的長期觀測，深入瞭解人為二氧化碳在海洋中的變化。Takahashi et al. (2009)彙整1970~2007年間全球 $p\text{CO}_2$ 之觀測資料，估算出全球每年二氧化碳海氣交換之淨通量與其分布情況(圖1.2)。由圖中可以清楚看出赤道海域為大氣二氧化碳最主要的源區，其中赤道太平洋($14^\circ\text{N} \sim 14^\circ\text{S}$) 二氧化碳之淨通量為 $0.48 \text{ Gt C yr}^{-1}$ ；熱帶大西洋及印度洋淨二氧化碳淨通量合計為 $0.69 \text{ Gt C yr}^{-1}$ 。溫帶海域($20^\circ\text{N} \sim 50^\circ\text{N}$; $20^\circ\text{S} \sim 50^\circ\text{S}$)則明顯為大氣二氧化碳的匯，南、北半球溫帶海域之二氧化碳淨通量分為 $-1.05 \text{ Gt C yr}^{-1}$ 及 $-0.70 \text{ Gt C yr}^{-1}$ 。北太平洋高緯度($>50^\circ\text{N}$)海域之二氧化碳淨通量則為 $-0.27 \text{ Gt C yr}^{-1}$ ，是單位面積二氧化碳吸收量最高的匯。在高緯度

的南冰洋(50~62°S)，年平均二氧化碳通量僅-0.06 Gt C。而全球海域所累計二氧化碳海氣交換之淨通量則為 $-1.4 \pm 1.0 \text{ Gt C yr}^{-1}$ 。由於目前這些“全球性”的研究多於開放性大洋中進行觀測，自圖1.2中便可發現在陸棚及邊緣海地區皆出現資料缺乏(圖中空白處)的情況，顯示陸棚及邊緣海區域的相關研究迄今仍相當有限。此外，Chen and Borges (2009)彙整全球約60處陸棚及邊緣海地區之研究結果，可以發現秋、冬兩季及低緯度區($<23.5^\circ$)的研究數據較為缺乏。換言之，現今海洋的碳通量觀測，在季節與全球的分布並不平均，可能造成全球海洋碳通量估算上的誤差。

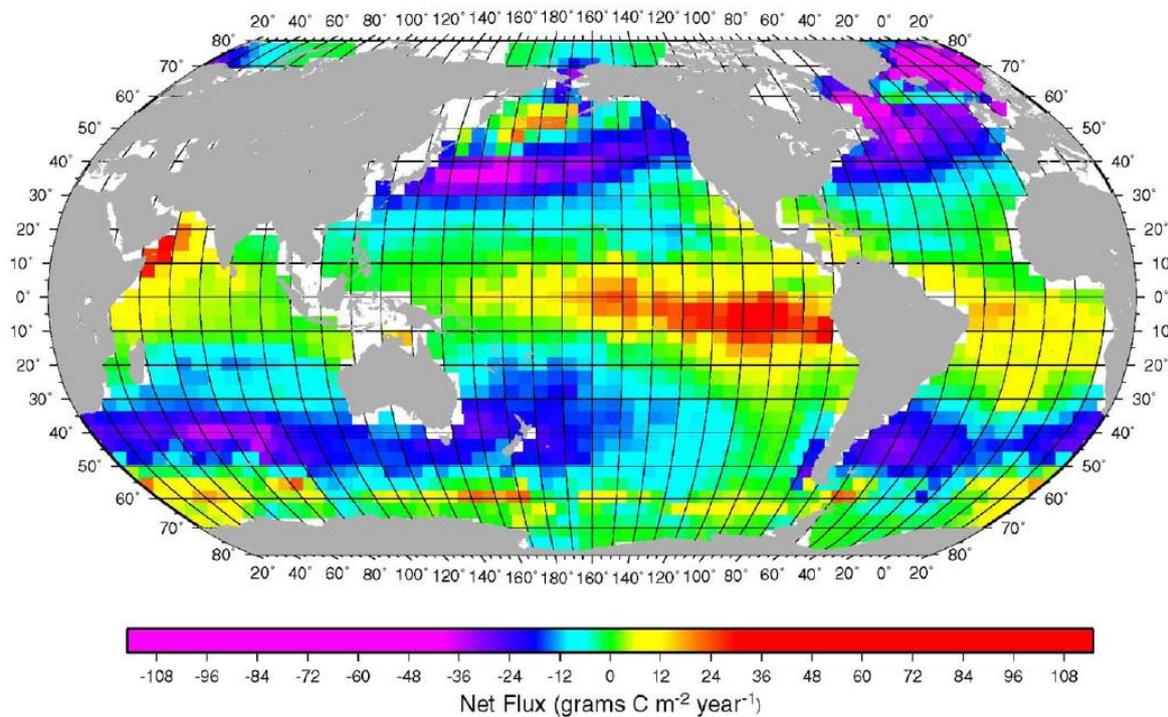


圖1.2 全球海域二氧化碳淨通量之分布圖(Takahashi et al., 2009)。

隨著近年來邊緣海域二氧化碳交換通量數據的累積，目前多數學者認為邊緣海域應為大氣CO₂重要的「匯(sink)」，扮演著吸收大氣二氧化碳的重要角色。目前全球海域的二氧化碳吸收量數據大致可由三種方式獲知：(一)藉由部分實測邊緣海域之數據來推估全球邊緣海域之二氧化碳吸收量，如Tsunogai (1999)根據於東海的觀測資料進一步假設，若全球陸棚海域碳循環情況與東海相似，則全球陸棚海域對於大氣二氧化碳的吸收量每年可達 0.6~1.0 Gt C。Thomas et al. (2004)藉由北海的觀測資料，進一步估算全球陸棚海域對於大氣二氧化碳的淨吸收量約為0.4 Gt C yr⁻¹。(二)使用模式進行估計，如Yool and Fasham (2001)以general circulation model模擬所得邊緣海域二氧化碳之吸收量為0.6Gt C yr⁻¹。(三)統整全球二氧化碳觀測數據所得之資料，如Borges et al. (2005)、Cai et al. (2006)及Chen and Borges (2009)彙整全球邊緣海域二氧化碳的實測資料計算，推算邊緣海域對二氧化碳的吸收量分別為0.45、0.22及0.33~0.36 Gt C yr⁻¹。但上述海洋學者推估所得之二氧化碳吸收量數值，差異最高可達5倍之多。表示目前對於邊緣海域的觀測仍有所不足。因此，若欲精確瞭解全球二氧化碳的收支平衡，進而正確預測未來大氣二氧化碳濃度之變化趨勢，勢必要對邊緣海域控制二氧化碳之機制要有更深入的瞭解。

1.3 研究區域概況

南海(South China Sea; SCS) 位於赤道海域，為西太平洋最大的邊緣海，四周與大陸及島嶼相鄰，藉由數個通道與太平洋及鄰近海域相接，面積廣達350萬平方公里。

本研究主要是透過由珠江口延伸至東南亞時間序列測站(SEATS)測線所採集的樣品進行碳化學參數之分析，藉以了解北南海陸棚海域與深海間二氧化碳之變化情形。如圖1.3所示，北南海陸棚海域(Northern South China Sea Shelf-sea; NoSoCS)大致是由台灣海峽(約 23°N ; 119°E)南端開始，沿著南海西北方之邊界延伸至海南島東北方之區域(約 20°N ; 111°E)；長約750 km，沿岸陸棚區範圍廣大，約可延伸至離岸200 km處。

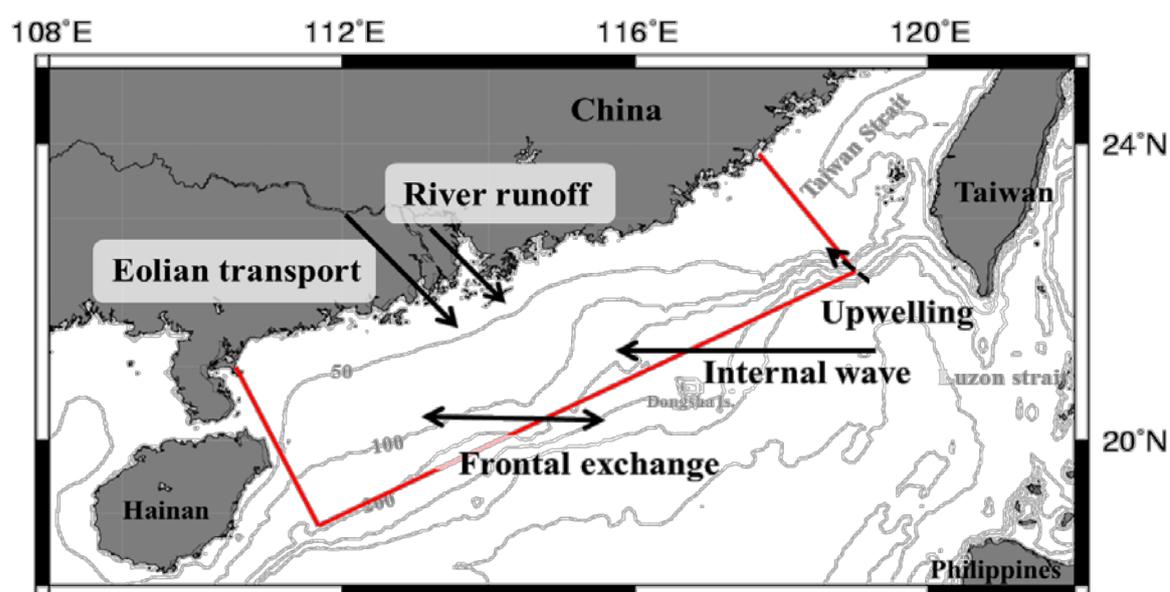


圖 1.3 北南海陸棚海域示意圖。北南海陸棚海域以框線繪出，箭頭則表示海域邊界之交換機制。

北南海陸棚邊緣的表層流況主要受季風驅動所控制(Gan et al., 2006)。由於東北季風的風速強勁且盛行時間亦較西南季風長，因此在春、夏、秋三季，北南海陸棚區表水受到東北季風影響，皆由東北向西南方流動(圖 1.4 a、b 及 d)；夏季則恰好相反，在西南季風的影響下由西南向東北方流動(圖 1.4 c)。

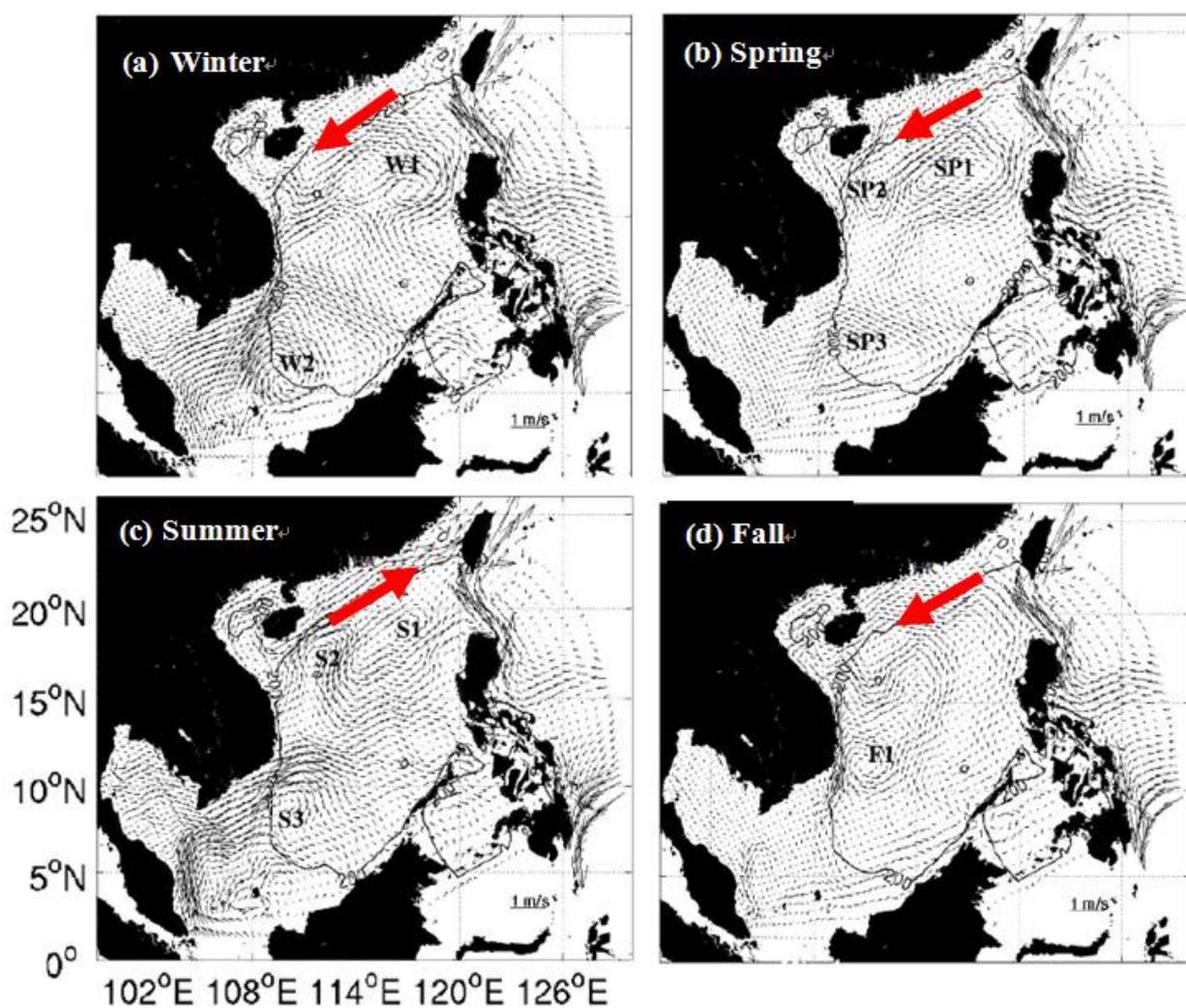


圖 1.4 南海四季表層風場圖 (Gan et al., 2006)。

1.4 北南海陸棚區與邊界的交換機制

珠江由北南海陸棚區之西北方注入(圖1.3)，是北南海陸棚區唯一的河川輸入源(River runoff)，其年平均流量約 $330 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ ，為世界第十三大河(Zhang et al., 1999; Cai et al., 2004)。其中西江為珠江最大的支流，約占珠江總流量的70%。若以西江梧州水文觀測站所測得之流量為例(圖1.5)，十月至隔年四月為枯水期；五月至九月則為豐水期，其中七月的水量更為全年之冠，可達全年流量的80% (Guo et al., 2008)。近年來，珠江流域成為世界經濟快速增長的地區之一，受到人為活動影響，使得珠江江水有著高濃度有機物(Chen et al., 2004)、低溶氧(Yin et al., 2004)及高微量金屬(Zhang, 1995)之特性，並為北南海陸棚區營養鹽的重要來源之一。

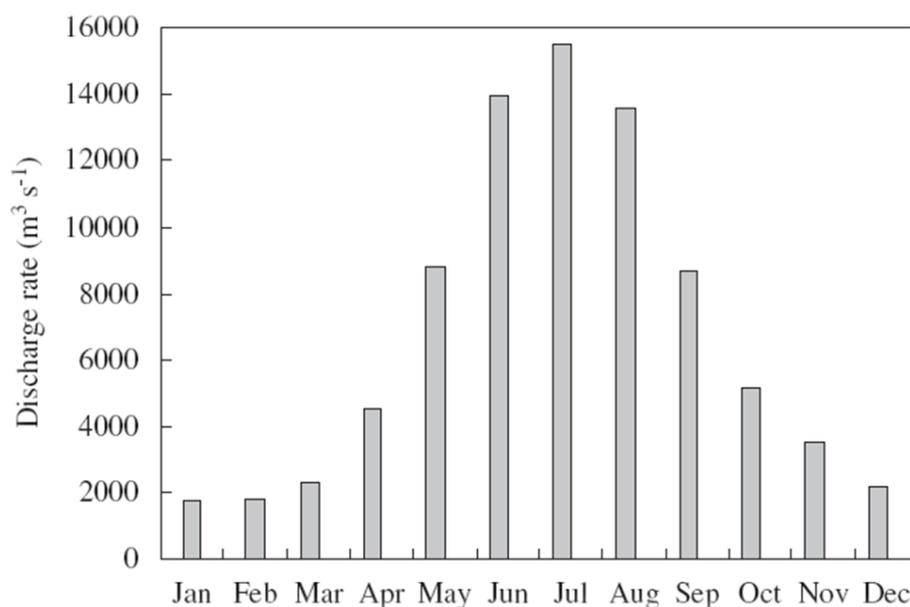


圖 1.5 西江梧州水文觀測站之月流量變化(Guo et al., 2008)。

營養鹽濃度對浮游植物有著重要的制約作用，其供給速率控制著生態系統的生產力，更是影響海洋生態結構的重要因素(Smith et al.,1986)。各海域因地理位置、陸源物質輸入、海流輸送與季節間水團消長等多種因素影響，使營養鹽濃度與分布特徵亦有所差異。在北南海陸棚區，除受珠江沖淡水影響的近岸陸棚區，有著較高的營養鹽外，其他離岸區域因南海水的層化明顯，營養鹽不易由深水向上補充(林，2002)，所以整體濃度普遍較低，為一貧營養鹽之海域(韓等，1995)。

近岸陸棚區除河川輸入外，陸源物質亦可藉由風力傳輸(Eolian transport)被帶入北南海的陸棚區(Lin et al., 2007; 2009)，如沙塵、工業污染與生質燃燒所產生的氣膠，其中便同時含有鐵、氮、磷、硫、矽等營養鹽物質。因此風力傳輸可能也為南海營養鹽的來源之一。南海海域的氣膠來源有當地的海鹽性氣膠、東亞地區的工業區及都市所產生的空氣污染、亞洲沙漠區被風吹起的沙塵顆粒以及蘇門答臘與婆羅洲因生質燃料燃燒所產生的煙塵等(Lin et al., 2007)。但因相關主題的研究較為稀少，仍無法清楚了解其對於南海生地化之影響。在陸棚海域的邊界也有著物質的交換現象(Frontal exchange)，如陸棚與斜坡間的海水交換，會影響到浮游生物的群落和結構，此與沿岸地區的生產力有著密切的關係(Denman and Powell, 1984)。南海內波(Internal

waves)活動頻繁(圖1.6),其主要發源於地形較深的呂宋海峽(Hsu et al., 2000),並會向西傳播進入北南海的陸棚海域,當其接觸到水深較淺的陸坡(shelf break)時,便會產生頻散(dispersion)現象,這些碎波(breaking)會以不同速度傳遞至北南海陸棚區內。北南海陸棚區邊緣會向東南方延伸至台灣灘一帶,過去曾於此處觀察到湧升(Upwelling)現象(Hong et al., 1991)。由於內波及湧升作用兩者均會加強水體的垂直混和作用,因此對於局部地區營養鹽的補充有很大的貢獻。但目前除於台灣灘觀察到湧升現象外,北南海陸棚區及陸坡處並無湧升相關的報導。

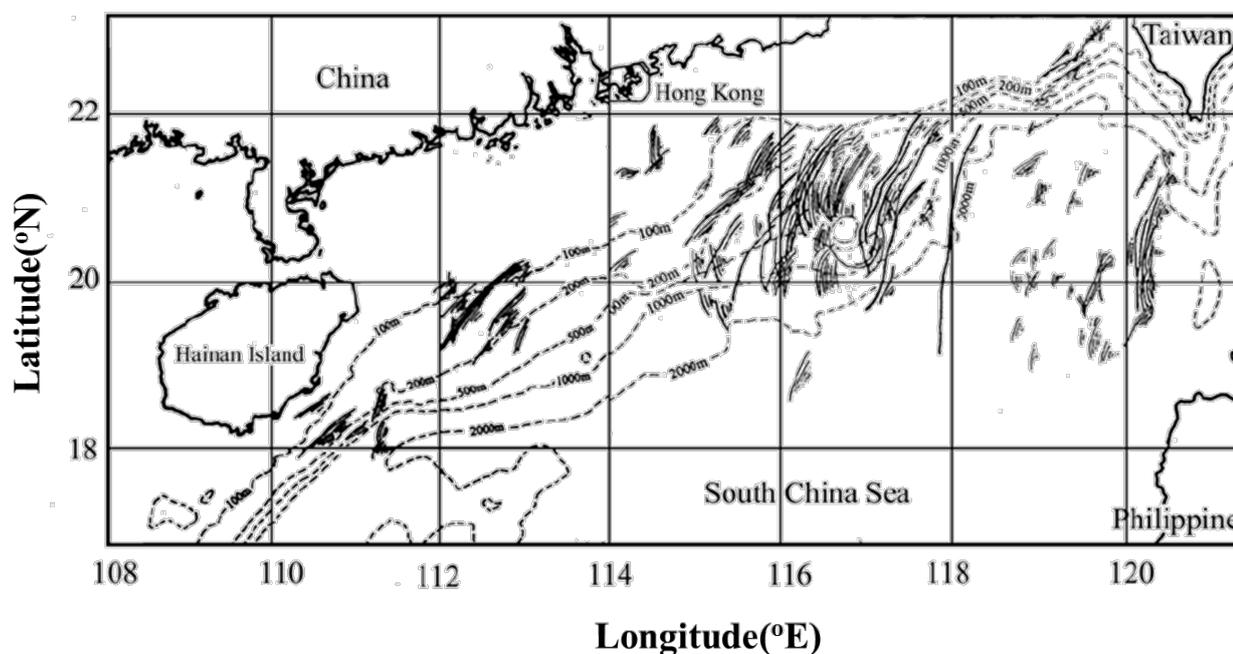


圖 1.6 南海內波分布圖(Hsu et al., 2000)。

1.5 研究目的

北南海陸棚海域受到河川輸入、風力傳輸、陸棚海域邊界的物質交換、內波及湧升等多種機制共同影響。因此二氧化碳的源、匯機制非常複雜，是研究陸棚區生地化作用的最佳海域。目前在北南海陸棚海域之相關研究較為稀少，冬季數據亦相對缺乏，且研究領域多局限於珠江口及其附近的內陸棚區。因此本論文係於冬、夏兩季針對珠江口沿伸至東南亞時間序列測站之測線，進行樣品採集及其碳化學參數之分析，希望藉以了解冬、夏兩季，北南海陸棚區與深海間碳化學參數分布之特徵與控制因子，並量化其二氧化碳通量，進而瞭解其生地化機制。

第二章 研究材料與方法

2.1 採樣位置

本研究採樣工作為中央研究院環境變遷研究中心黃天福教授，於國科會資助「熱帶邊緣海的海洋學：北南海(Oceanography of tropical marginal seas: The northern South China Sea)」大型研究計畫項下執行。以海研一號分別於2011年冬季12月21~29日(ORI-988航次)以及2012年夏季8月28日~9月14日(ORI-1010航次)進行採樣工作。兩航次之航線主要起始於珠江口(21.8°N; 113.5°E)，並向東南方延伸至東南亞時間序列研究測站(18.0°N; 116.0°E)，共17個站位點，153個樣本，皆隨深度變化進行垂直斷面之樣品採集。採樣站位如圖2.1與圖2.2所示；各測站位置、探測日期、底深及採樣深度詳列於表2.1及表2.2。

2.2 採樣方法

海水樣本以研究船上之輪盤採水器(Rosette)下放至預定深度採集，並以Niskin採水瓶收取水樣；回收至甲板後，立即分裝至300 ml之棕色瓶中，並添加0.2 ml過飽和氯化汞(HgCl₂)溶液，以避免生物作用影響水樣之保存。最後以內蓋為鐵弗龍橡膠軟墊之塑膠瓶蓋蓋上，再以封口膜(Parafilm)密封後，帶回實驗室進行後續分析。輪盤採水器上另配有溫鹽深儀(CTD)，

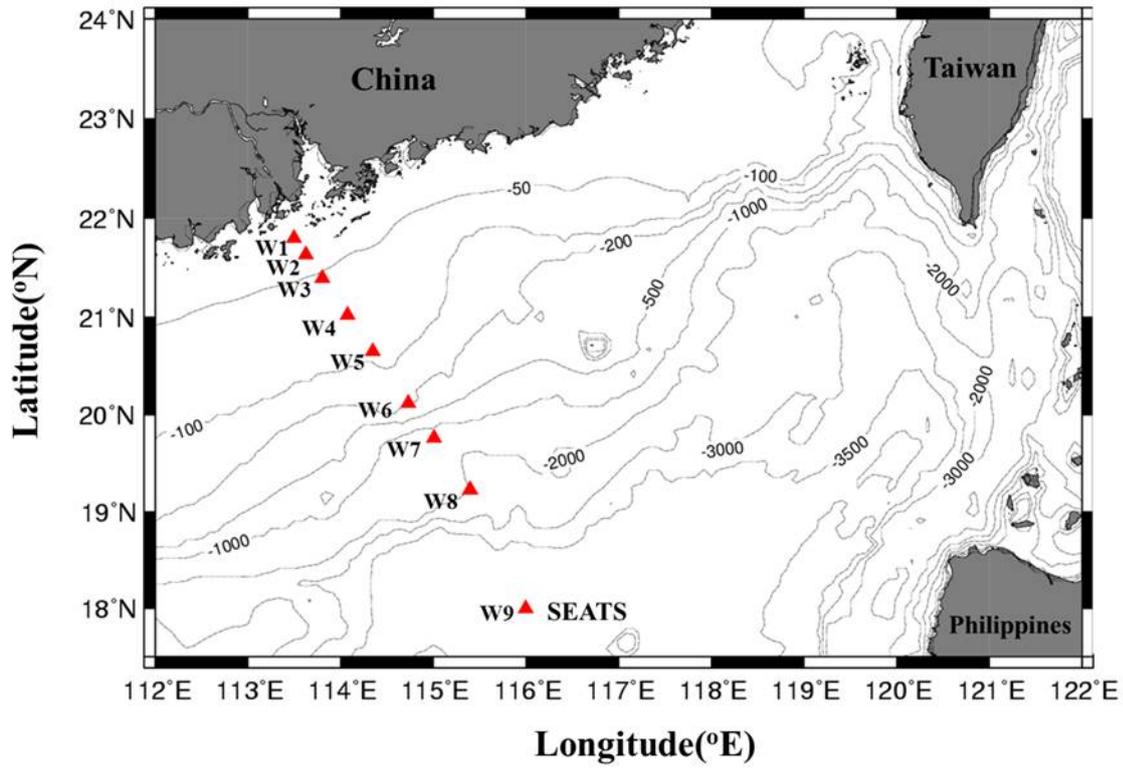


圖2.1 冬季航次(ORI-988)採樣站位圖。

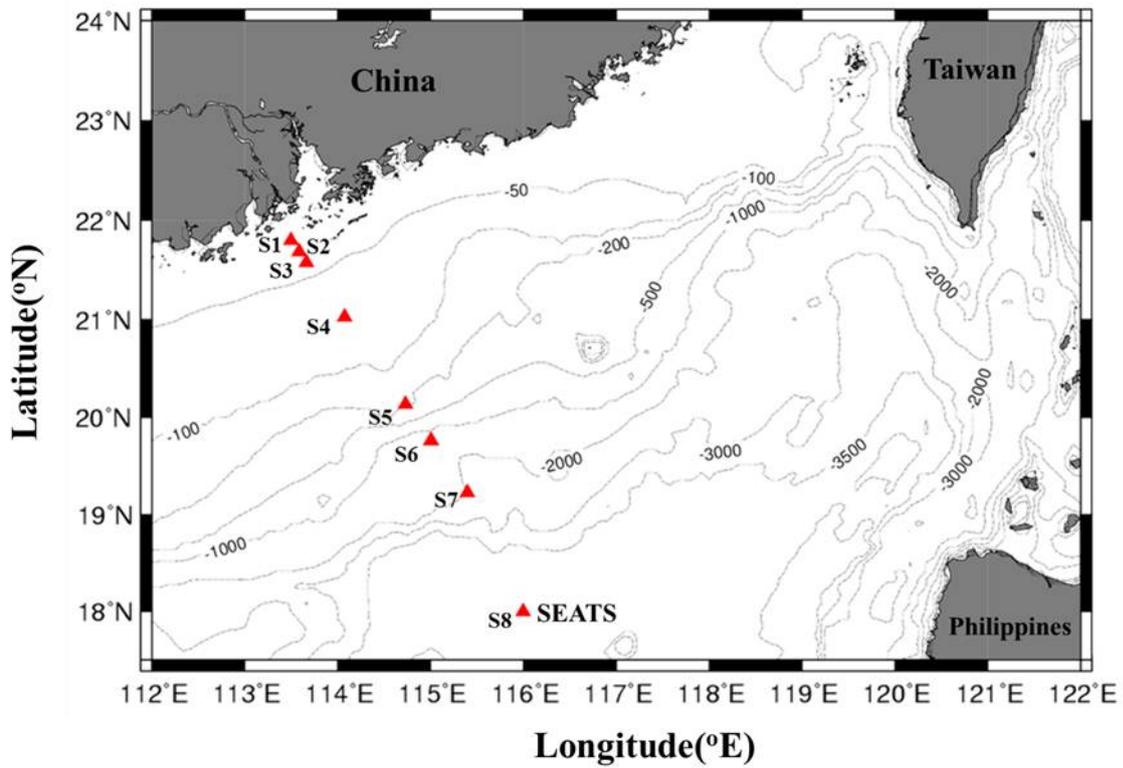


圖2.2 夏季航次(ORI-1010)採樣站位圖。

表2.1 ORI-988(冬季)航次各測站位置、探測日期、底深及採樣深度。

St. No.	Date	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Water depth (m)	Sampling depths (m)
W1	2011/12/21	21.800	113.500	31	5 10 20
W2	2011/12/21	21.633	113.624	37	5 10 20 30
W3	2011/12/21	21.392	113.801	43	5 10 20 30 40
W4	2011/12/21	21.021	114.076	80	5 10 20 30 50 70
W5	2011/12/22	20.650	114.349	96	5 20 50 90
W6	2011/12/22	20.118	114.733	187	5 50 100 120 180
W7	2011/12/23	19.761	115.007	1577	5 20 50 100 120 150 200 300 400 500 600 700 800 1000 1200 1500
W8	2011/12/23	19.231	115.400	2362	5 20 50 80 100 200 300 400 500 800 1000 1200 1500 2000 2300
W9 (SEATS)	2011/12/24	18.000	116.000	3850	5 20 50 80 100 200 300 400 500 600 800 1000 1500 2000 2500 3000 3500

表2.2 ORI-1010(夏季)航次各測站位置、探測日期、底深及採樣深度。

St. No.	Date	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Water depth (m)	Sampling depths (m)
S1	2012/09/03	21.800	113.500	27	10 20
S2	201209/03	21.687	113.584	29	10 20
S3	2012/09/02	21.577	113.664	35	10 20 30
S4	2012/09/02	21.023	114.074	76	10 20 30 50 70
S5	2012/09/02	20.132	114.733	184	5 10 20 30 50 80 100 150 180
S6	2012/09/02	19.761	115.007	1578	5 10 20 30 50 80 100 150 200 300 400 500 600 700 800 1000 1200 1500
S7	2012/09/01	19.230	115.400	2353	10 20 30 50 80 100 200 300 400 500 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000
S8 (SEATS)	2012/09/01	18.000	116.000	3853	10 20 50 80 100 150 200 300 400 500 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2500 3000 3500

同時紀錄於採樣垂直下放各深度之溫度、鹽度及深度資料。營養鹽 (PO_4^{3-} 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 SiO_2)、葉綠素 a (Chlorophyll-a; Chl-a) 及溶氧 (Dissolved Oxygen; DO) 數據資料由中研院黃天福教授研究團隊提供。計算二氧化碳海氣交換通量所需的東沙風速資料則由海軍東沙氣象台提供。

2.3 分析方法

論文中針對 ORI-988 冬季航次分析項目包含酸鹼值測定 (pH)、溶解性無機碳測定 (Dissolved Inorganic Carbon; DIC) 以及鹼度測定 (Titration Alkalinity; TA)；ORI-1010 夏季航次則分析 DIC 及 TA 兩項碳化學參數 (數據資料感謝黃天福教授研究團隊提供)，以及海水中溶解態無機碳之碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) 進行分析。三種碳化學參數之測定方法均採美國能源部 (United States Department of Energy) 所制定之標準作業流程 (DOE, 1994)。實驗品質控制，皆使用 Andrew G. Dickson 教授實驗室所提供之標準海水作為標準品，其測定方法說明如 2.3.1~2.3.3。

2.3.1 海水中酸鹼值 (pH) 測定

酸鹼值測定使用型號 PHM-240 精密酸鹼儀。樣品量測前，先以 Tris buffer (2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol, pH: 8.0893) 與 AMP buffer (2-aminopyridine, pH: 6.7866) 緩衝溶液恆溫至 25°C 進行

電極校正，再進行水樣分析。水樣重複測量三次，取其平均值。實驗以海水總氫離子濃度為主(Total Scale; Diskson, 1993)，量測分析過程不宜太長，以免海水樣品受到生物作用及與大氣交換的影響。精確度在 ± 0.003 pH 單位內。

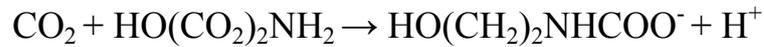
2.3.2 海水中溶解性無機碳(Dissolved Inorganic Carbon, DIC)測定

溶解性無機碳測定使用「庫倫電量滴定法」(DOE, 1994)。以美國羅德島大學海洋系儀器發展實驗室研發 SOMMA 系統(Single Operator Multiparameter Metabolic Analyzer)，搭配 UIC 公司所產的庫倫計量器(Model 5011)進行量測。

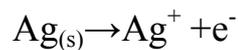
首先將裝有海水樣品之棕色玻璃瓶置於 15°C 恆溫槽內，待溫度穩定後，利用壓縮空氣將海水樣品推送至定量管內(約 22 ml)，接著將定量管內的海水送入二氧化碳萃取槽中，與預先配置的 10%磷酸混合。其間利用磷酸將海水酸化($\text{pH} < 2$)，使海水中碳酸根(CO_3^{2-})及碳酸氫根(HCO_3^-)完全轉化為碳酸(H_2CO_3)，再利用高純度氮氣攪動海水，將溶於海中之碳酸全數趕出，形成二氧化碳氣體。此二氧化碳氣體經水分萃取管去除水分後，進入二氧化碳庫倫計量器中進行 DIC 測定。

二氧化碳庫倫計量器，其主體利用一光電比色管作為終點判定之電解槽，其反應原理如下：

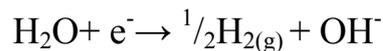
1. 二氧化碳氣體進入電解槽陰極後，會與陰極溶液-乙醇胺 (ethanolamine)反應生成弱酸(hydroxyethylcarbamic acid)：



2. 陰極溶液內的酸鹼指示劑(thymolphthalein)，顏色會由深藍(不含二氧化碳)轉為淺藍或無色(含二氧化碳)，光電比色管會依顏色變化幅度，由陽極(銀電極)釋出銀離子及電子：



此時因電極(鉑電極)發生水電解反應：



3. 水解反應生成 OH⁻離子，可用來平衡陰極溶液在吸收二氧化碳後釋出之 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電流量換算成二氧化碳之莫爾數。

此儀器附有輸出串列，能將電流量及時間等訊號傳送電腦，並由軟體換算成所需資料模式。利用電位滴定法測量海水中溶解態無機碳精確度約在 0.1% 以內。

2.3.3 海水中鹼度(titration alkalinity, TA)測定

TA測定使用自動滴定系統(AS-ALK2, Apollo SciTech Inc.)，搭配酸鹼儀(Orion 3-Star, Thermo electron corporation)及酸鹼電極(Orion 81-02, Thermo electron corporation)組成，利用此法測定TA之精確度約為0.1%以內。

樣品恆溫至25°C後，由自動滴定儀定量取樣18 ml，以電位滴定法，加入0.1 N之鹽酸進行滴定。加酸至滴定終點(pH約4.4)後，持續滴酸，直至pH值達2.98以下滴定終止。在pH介於4.4~2.98之範圍間，水溶液中氫離子濃度($[H^+]$)與鹽酸體積間會成一線性關係(圖2.3)。此線性關係可藉Gran function(GF；Gran, 1952)對HCl消耗之體積作圖求得。

其計算公式如下：

$$GF = (V+V_0) / V_0 * [H^+] = (V+V_0) / V_0 * 10^{-pH}$$

$$V : \text{HCl 消耗之體積} \quad V_0 : \text{樣品體積}$$

當GF = 0時，即為達滴定終點所消耗之HCl體積(V_{eq} ；圖2.3)。將其帶入公式即可求出TA。

$$TA = V_{eq} * [HCl] / V_0$$

$$[HCl] : \text{滴定酸之濃度} \quad V_0 : \text{樣品體積}$$

$$V_{eq} : \text{達滴定終點所消耗之 HCl 體積}$$

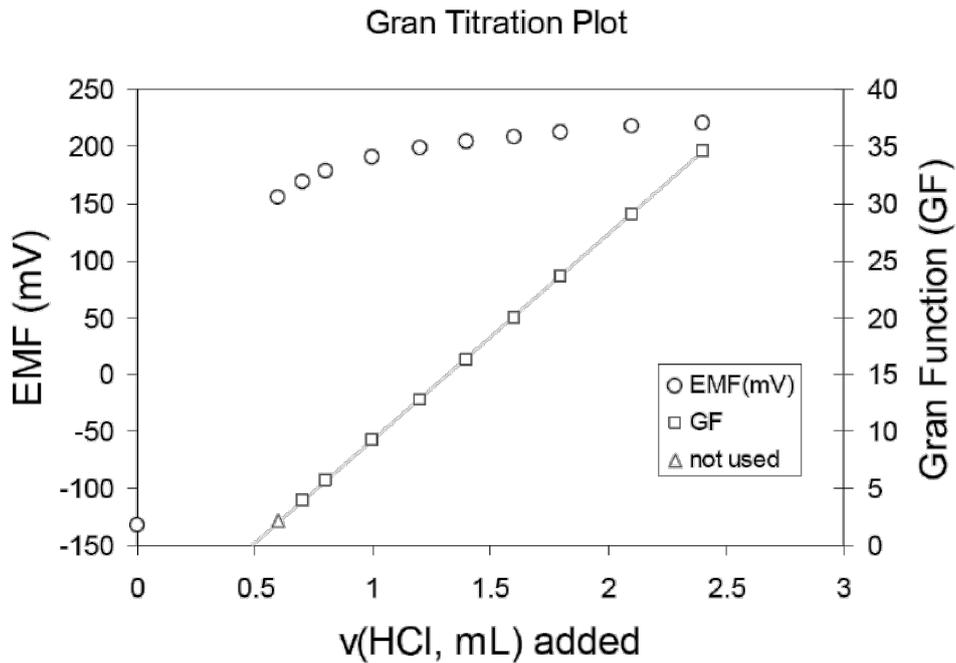


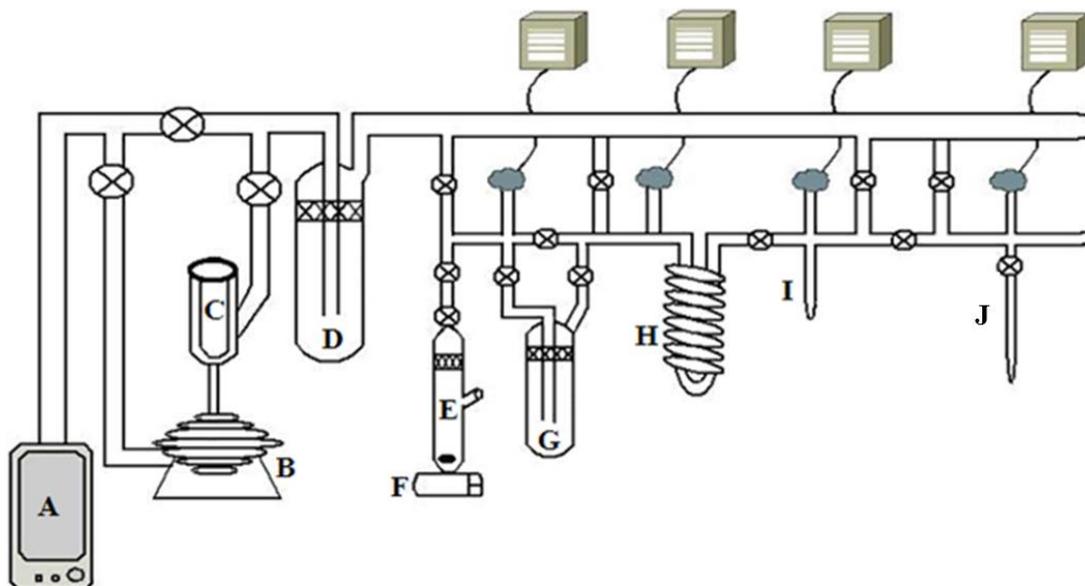
圖 2.3 Gran titration 滴定終點判定示意圖 (Apollo SciTech Inc. Instruction manual)。

2.3.4 海水中溶解態無機碳之碳同位素組成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)測定

海水中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 之測定與分析，首先須將待測樣品中之總溶解態無機碳利用抽氣幫浦、擴散幫浦及玻璃管件所組成的真空製備系統(圖 2.4)進行萃取(Sheu et al., 1996；林，2003)。再以穩定同位素比值質譜儀(Isotope Ratio Mass spectrometer; IRMS)進行同位素組成分析(圖 2.5)。

總溶解態無機碳萃取步驟敘述如下：

1. 首先於反應瓶(E，如圖2.4代號所示，以下亦同)裝入定量之磷酸(85 %，2 ml)，將其密封銜接至真空系統抽為真空。以針筒注入45 ml水樣，並開啟磁石攪拌器(F)，加速水樣



- | | | |
|--------------------------------|---------------------------|--|
| (A) vacuum pump | (E) sample reaction tube | (I) cold finger |
| (B) diffusion pump | (F) electrical stirrer | (J) sample collect tube |
| (C) dry ice colder | (G) sample gas tube |  control valve |
| (D) liquid N ₂ trap | (H) H ₂ O trap |  electrical pressure gauge |

圖 2.4 真空製備系統全圖。

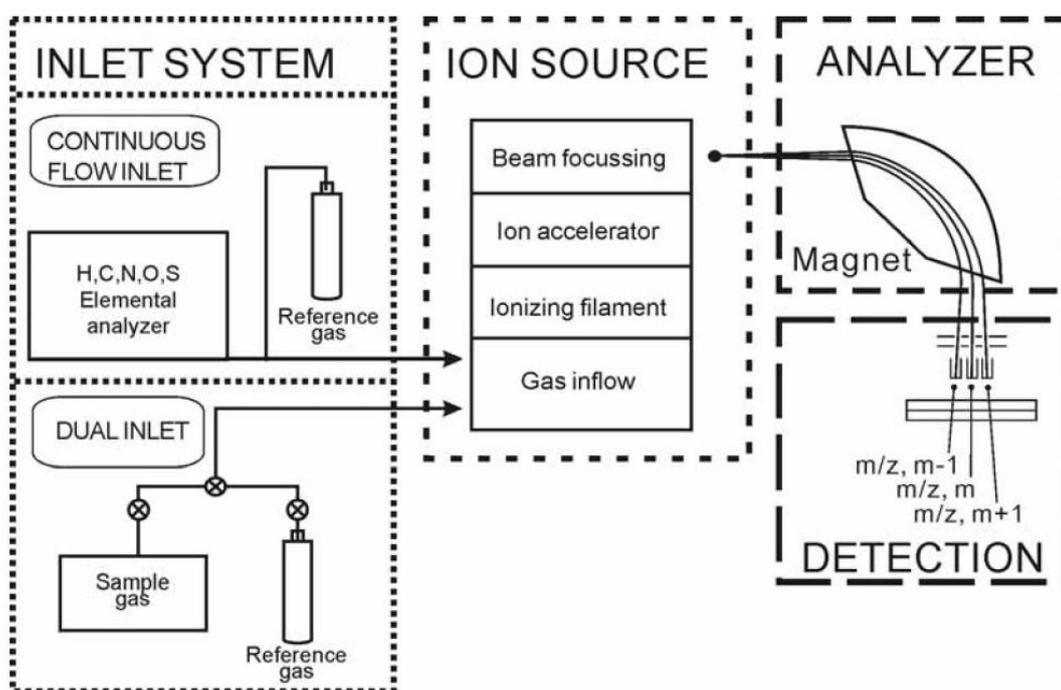


圖2.5 穩定同位素比值質譜儀之構造示意圖(彭等，2006)。

與磷酸反應，使其中 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 全數轉為 H_2CO_3 。

2. 將反應瓶中之水氣以及產生的二氧化碳等氣體移至(G)，並以液態氮收集，抽除未凝結之氣體；接續改以乾冰加酒精混合而成之乾冰泥將水氣固結，去除水氣。
3. 去除水氣之二氧化碳，需再以液態氮收集移至(H)，接續改以乾冰泥二次去除水氣，確保無水分殘存於氣體樣品中。
4. 移動二氧化碳氣體至(I)，以液態氮將其固結，再次確認抽除未凝結之氣體。
5. 最後再以液態氮將二氧化碳氣體固結於玻璃管中(J)，並用火焰將玻璃管密封。如此，海水中總溶解態的無機碳，即以氣態二氧化碳形式保存於玻璃管中，以待質譜儀進行同位素組成分析。

樣品中的溶解態無機碳，經真空純化、收集後，即利用 VG-Optima 穩定同位素比值質譜儀進行測定。如圖 2.5 所示，質譜儀構造主要可分為下列四個元件 (Clark and Fritz 2000)：

1. 導入系統(Inlet system)：游離室於樣品導入前，須先抽至足夠真空度。再藉導入系統將待測樣品導入游離室。
2. 游離區(Ion source)：樣品氣流行進之垂直方向，有一做為游離源之燈絲。經通電後，燈絲溫度上升，並射出電子，

當其與樣品氣體分子撞擊後，即發生游離，形成陽離子。

3. 質荷比分析區(Analyzer)：游離區形成之陽離子，經電壓加速

後進入質荷比分析區，在分析區的磁場下將離子依照不

同的質荷比而分成不同之離子束。

4. 離子收集器(Detector)：負責接收離子束訊號，進而將其轉換

為電壓訊號，再經信號放大器，將信號放大並記錄，進

而傳輸出分析數值。

$\delta^{13}\text{C}$ 之工作標準樣(working standard) 為美國 OZTECH 公司 SYS-929C 同位素比值參考氣體，其碳同位素對 NBS19 的測值分別為-3.65‰及-15.82‰ (vs. PDB)。測得之同位素比值以 per mil (‰)表示：

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

式中，R為 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 之值； R_{sample} 及 R_{standard} 分別代表樣品和實驗室所使用之工作標準樣。分析結果以PDB國際標準碳酸鹽為比對標準表示。南海深層海水性質穩定，因此使用1999~2010年SEATS測站2000~3500 m之海水進行分析，深層海水 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值約為-0.19‰，精確度為 $\pm 0.04 \text{‰}$ 。

2.4 海水中二氧化碳分壓(fugacity of CO₂, fCO₂)之計算

海水中二氧化碳分壓利用Lewis and Wallace (1998)所建立之二氧化碳系統程式(CO₂ system)來計算。該程式需輸入海水中四個主要碳化學參數(DIC、TA、pH、fCO₂)中的任2個參數和溫、鹽及營養鹽資料(PO₄³⁻、SiO₂)即可求得海水CO₂系統中所有參數之濃度。由於DIC和TA兩參數的測量精確度最高(皆在0.1%內); Lueker et al. (2000)提出使用DIC及TA計算fCO_{2(cal)}與實測fCO_{2(obs)}結果在500 μatm以內，偏差僅0.07±0.50%。因此本研究取DIC及TA的數據進行fCO₂之計算。計算過程中之碳酸解離常數採用 Mehrbach et al., (1973)所發表並經 Dickson and Millero (1987)重新修訂k₁、k₂之解離常數值。

2.5 表水fCO₂變化控制因子之推估

表水fCO₂主要受到溫度、生物作用、水體垂直混合所影響。CO₂溶解度會隨溫度增加而遞減(Weiss et al., 1974)，當表水溫度增加1°C時，fCO₂約會下降4%(Takahashi et al., 1993)，因此溫度是影響貧營養鹽海域表水fCO₂的主要因素(Zhai et al., 2005)。藉由Takahashi et al. (2002)所提出之計算方式，可推估年間各季節因溫度及非溫度因素對fCO₂之影響程度。本研究僅於冬、夏兩季進行觀測，因此對公式略做修改，其公式如下：

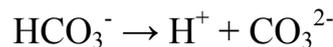
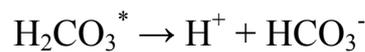
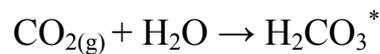
$$f\text{CO}_{2\text{mean}} \text{ corrected for } \Delta T = \text{Mean } f\text{CO}_2 \times \exp[0.0423 \times (T_{\text{obs}} - T_{\text{mean}})]$$

$$f\text{CO}_2 \text{ at } T_{\text{mean}} = f\text{CO}_{2\text{obs}} \times \exp[0.0423 \times (T_{\text{mean}} - T_{\text{obs}})]$$

$\text{CO}_{2\text{mean}}$ corrected for ΔT 表示溫度變化對表水 $f\text{CO}_2$ 的影響效果，Mean $f\text{CO}_2$ 為測量期間表水 $f\text{CO}_2$ 之平均值(冬：~364 μatm ；夏：~346 μatm)， T_{obs} 及 T_{mean} 分別為表水溫度觀測值以及表水溫度平均值(冬：~22°C；夏：~29°C)。 $f\text{CO}_2$ at T_{mean} 代表非溫度因素對表水 $f\text{CO}_2$ 變化之影響， $f\text{CO}_{2\text{obs}}$ 則為表水 $f\text{CO}_2$ 之觀測值。

浮游生物行光合作用時，會消耗水中之 DIC，進而降低表水 $f\text{CO}_2$ 值；反之，海水中的 DIC 會因浮游生物死亡之有機質分解而增加，而使 $f\text{CO}_2$ 隨之提高。由於 DIC 及 $f\text{CO}_2$ 均隨著深度增加而有遞增的情形，因此當水體垂直混合增強時，亦會將富含 DIC 及 $f\text{CO}_2$ 之次表層水帶至表水，進而提高表水的 $f\text{CO}_2$ 值。

大氣 CO_2 溶於海水之中後，將進行一連串的化學變化，其中主要解離為 HCO_3^- 與 CO_3^{2-} 。其化學反應式如下：



其化學平衡常數為：

$$K_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / f\text{CO}_2$$

$$K_1 = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$$

$$K_2 = [H^+] [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-]$$

K_0 、 K_1 、 K_2 分別為 CO_2 溶解之平衡常數及碳酸的第一及第二解離常數。DIC與TA分別可簡化為：

$$DIC = [HCO_3^-] + [CO_3^-]$$

$$TA = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^-]$$

將上述方程式經整理後，可知海水中之 fCO_2 可由上述三個平衡常數(K_0 、 K_1 、 K_2)及TA與DIC計算而得。其方程式如下所示(Sarmiento and Gruber, 2006)：

$$fCO_2 = [K_2 \times (2 - TA/DIC)^2] / [K_0 \times K_1 \times (TA/DIC - 1)]$$

從上述方程式中可知，若 K_0 、 K_1 及 K_2 為定值時，TA/DIC ratio提高，會使 fCO_2 下降；反之當TA/DIC ratio降低， fCO_2 便會增加。

2.6 二氧化碳海氣交換通量(CO_2 Flux)計算

CO_2 Flux(sea-to-air CO_2 exchange flux)用於表示海洋對人為二氧化碳吸收的能力。其中 ΔfCO_2 表示海洋與大氣間二氧化碳的分壓差，控制了海氣交換的方向。因此，當 $\Delta fCO_2 > 0$ 時，表示海水中 CO_2 呈現過飽和的狀態，二氧化碳會由海洋向大氣中釋放，此種海域稱之為大氣二氧化碳的源(source)；反之，若 $\Delta fCO_2 < 0$ 時，海水中二氧化碳未達飽和，大氣中二氧化碳便會進入海洋，此海域便稱為大氣 CO_2 的匯(sink)。

海氣交換之碳通量的計算方式為：

$$F = k \times s \times (\Delta f\text{CO}_2)$$

上式中F為二氧化碳通量(CO₂ Flux)，k為二氧化碳氣體交換速率，單位為 m day⁻¹，s為二氧化碳氣體於海水中的溶解度，單位為 moles atm⁻¹ m⁻³ (Weiss, 1974)。本文k值採用Wanninkhof (1992)提出之經驗公式，其公式如下：

$$k=0.31 \times U^2 \times (Sc/6600)^{-0.5}$$

U為海平面上10 m之平均風速，單位為 m sec⁻¹，分別使用東沙島2011年12月及2012年9月之平均風速(風速資料感謝海軍東沙氣象台提供)。Sc (Schmidt number)為一溫度函數。計算公式如下：

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

T由各測站5 m之溫度帶入求得。 $\Delta f\text{CO}_2$ 為海水($f\text{CO}_2^{\text{sea}}$)與大氣($f\text{CO}_2^{\text{air}}$)間 $f\text{CO}_2$ 之差值($f\text{CO}_2^{\text{sea}} - f\text{CO}_2^{\text{air}}$)，單位為 μatm 。 $f\text{CO}_2^{\text{sea}}$ 由DIC及TA 計算而得。 $f\text{CO}_2^{\text{air}}$ 查詢NOAA網站公佈而得，其值為美國夏威夷Mauna Loa觀測站(19.54 °N; 155.58 °W) 於2011年12月及2012年9月之平均大氣 $p\text{CO}_2$ ，(ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2/trends/co2_mm_mlo.txt)，經扣除水蒸氣壓的影響後(Guggenheim, 1967; Levelt-Sengers et al., 1971)，即可得2011年12月 $f\text{CO}_2^{\text{air}}$ 為381 μatm ；2012年9月之 $f\text{CO}_2^{\text{air}}$ 為378 μatm 。

第三章 結果與討論

本文討論依航次的採樣時間將其區分為冬、夏兩季。ORI-988 航次 (2011 年 12 月 21~29 日)作為冬季代表；ORI-1010 航次 (2012 年 8 月 28 日~9 月 14 日) 則作為夏季代表。研究區域則依採樣站位之底深區分為內陸棚區(Inner shelf)、外陸棚區(Outer shelf)及斜坡區(Slope)進行討論(如圖 2.1 及圖 2.2)。內陸棚區水深介於 0~50 m 之間；外陸棚區水深介於 50~200 m 之間；水深大於 200 m 則稱之為斜坡區。

3.1 冬、夏兩季溫鹽圖之分布特徵

如圖 3.1 a、b、c 所示，冬季內陸棚區之溫鹽皆明顯較外陸棚區及斜坡區偏低，因是冬季氣溫偏低加上珠江沖淡水影響所導致。由於冬季東北季風強勁，表層海水混和均勻，各測站水深淺於 60 m 處，其溫鹽垂直變化並不顯著。斜坡區的第九站(SEATS)，在水深 60~100 m 處位溫皆高於 23°C，鹽度較其他測站略為偏高，推測應是受到西菲律賓海水的影響所導致。另由圖 3.2 a、b、c 可以發現，夏季溫度隨著離岸距離增加並無明顯的差異。受到珠江沖淡水之影響，鹽度隨著離岸距離增加而隨之遞增，至外陸棚區的第七站及第八站皆呈現了典型南海水之溫鹽特性。冬、夏兩季斜坡區測站在水深約 200 m 之下，其溫度及鹽度分布情況與南海水之溫鹽曲線完全一致，皆為典型南海

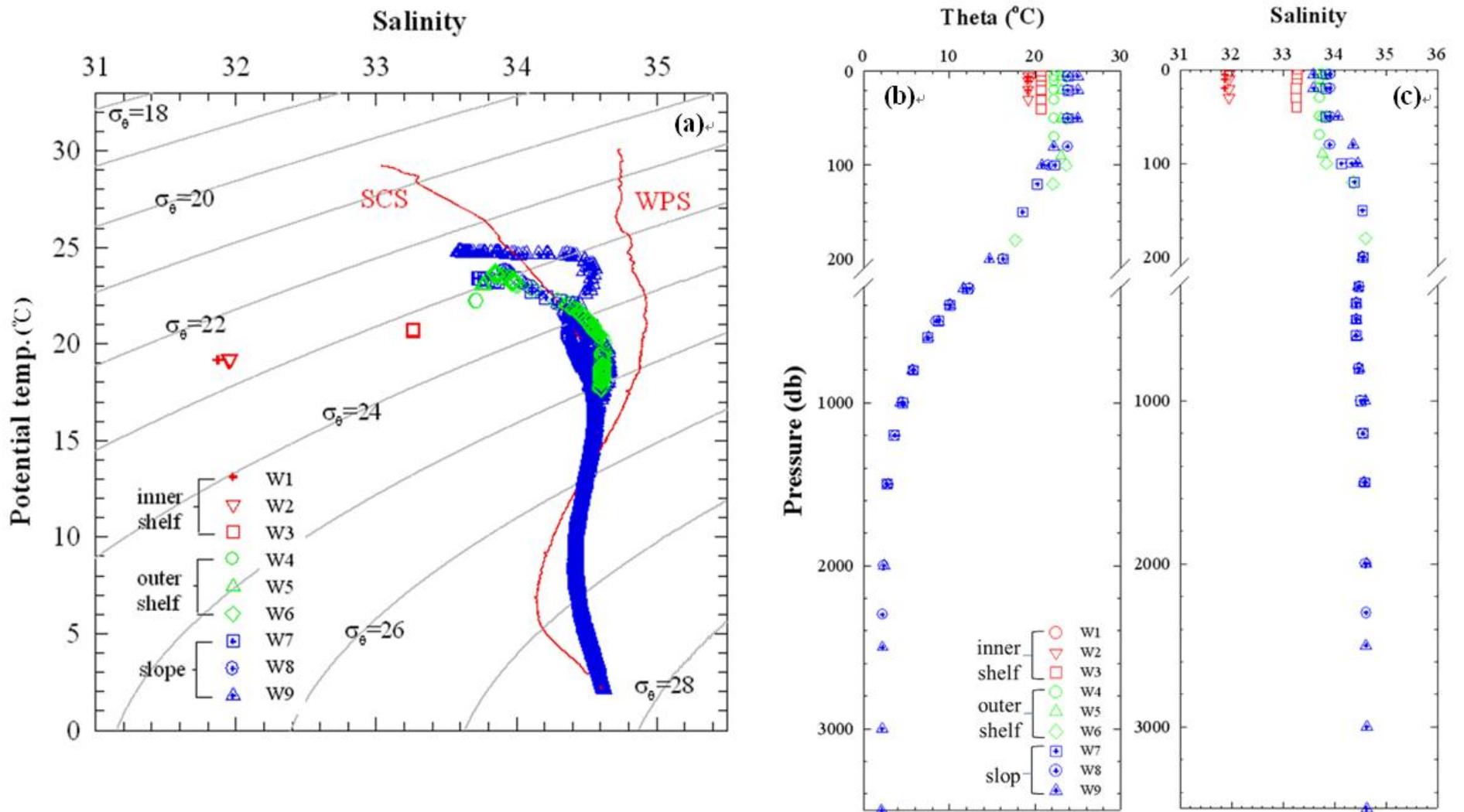


圖 3.1 冬季航次(ORI-988)溫鹽圖(a)、溫度(b)與鹽度(c)隨深度變化圖。

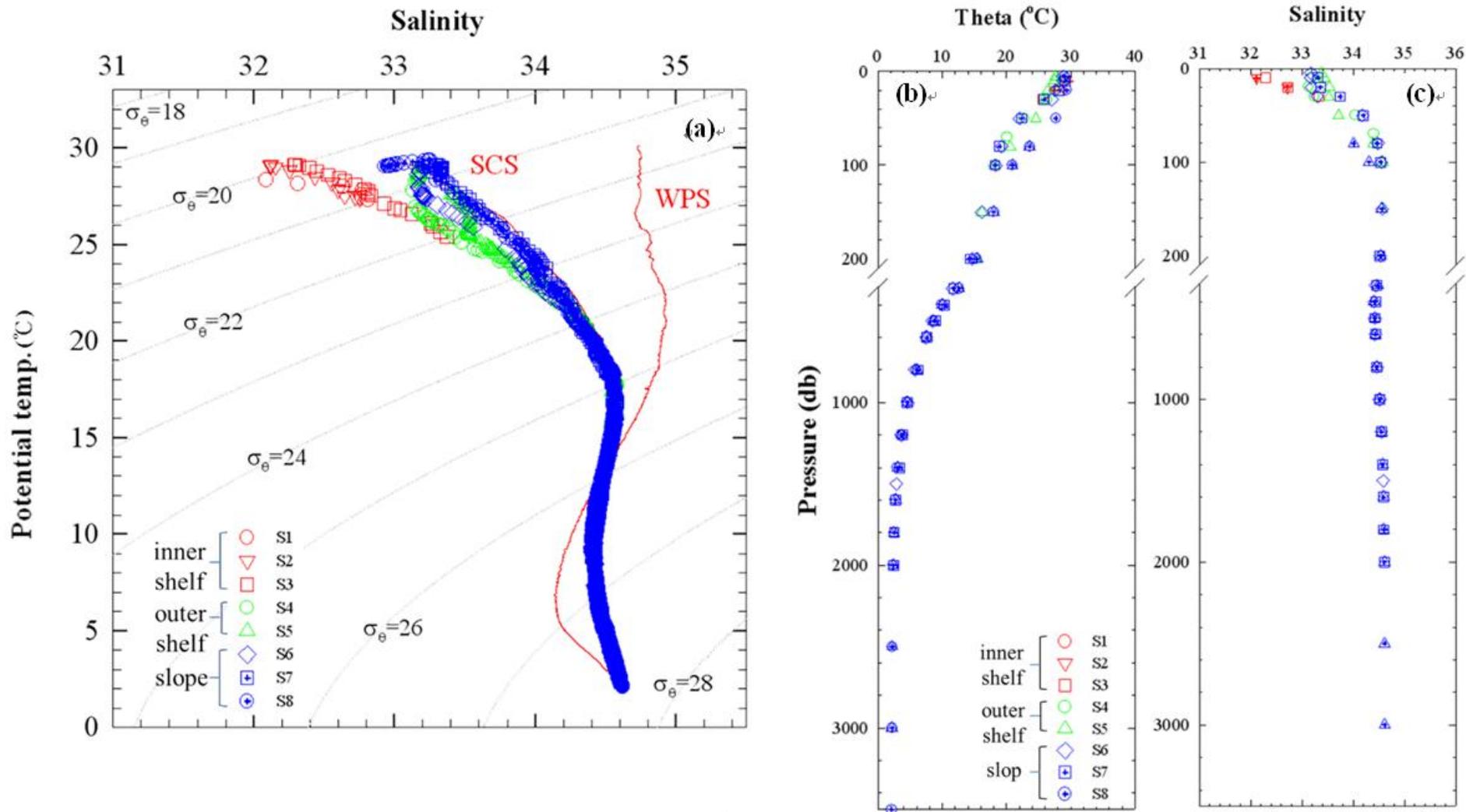


圖 3.2 夏季航次(ORI-1010)溫鹽圖(a)、溫度(b)與鹽度(c)隨深度變化圖。

水之特徵。南海的深層水與底層水，皆是藉由西菲律賓海深層水跨過約 2200 m 的巴士海峽海檻交換而來(Chen and Huang, 1996; 陳, 2001)，因此於次表層(100~600 m)所出現的鹽度極大值，以及中層水(600~1500 m)出現的鹽度極小值之訊號，皆可於斜坡區測站觀測到(圖 3.1 a、圖 3.2 a)。但由於南海的垂直混合與湧升作用較為旺盛，故極值間的差異均較西菲律賓海微弱，且極值出現之深度皆有抬升的現象(Chen and Huang, 1996)。

3.2 內陸棚區之水文特性及碳化學參數特徵

3.2.1 內陸棚區溫度、鹽度特徵與分布

冬季近岸內陸棚區的溫度及鹽度明顯較外陸棚及斜坡區偏低，溫度、鹽的最低值皆出現在第一站。溫度變化範圍介於 $19.1\sim 20.7^{\circ}\text{C}$ 之間(圖 3.3 a)；鹽度則介於 $31.87\sim 33.27$ 之間(圖 3.3 b)，推測因受珠江沖淡水影響，故使內陸棚區出現低溫低鹽的情況。冬季各測站的溫度及鹽度不因深度增加而改變，呈現上下如一之分布。推測在冬季強烈東北季風的影響下，內陸棚區海水得以充分的垂直混合，故各測站的溫度及鹽度在垂直分布上皆趨於一致。夏季內陸棚區水溫度變化範圍介於 $25.6\sim 29.8^{\circ}\text{C}$ 之間(圖 3.4 a)，整體水溫皆高於冬季，有著顯著的季節性差異；鹽度變化則介於 $29.41\sim 32.72$ 之間(圖 3.4 b)，由於夏季為珠江流量最大的季節，因此鹽度變化範圍較冬季大，最低鹽度出現在第一站

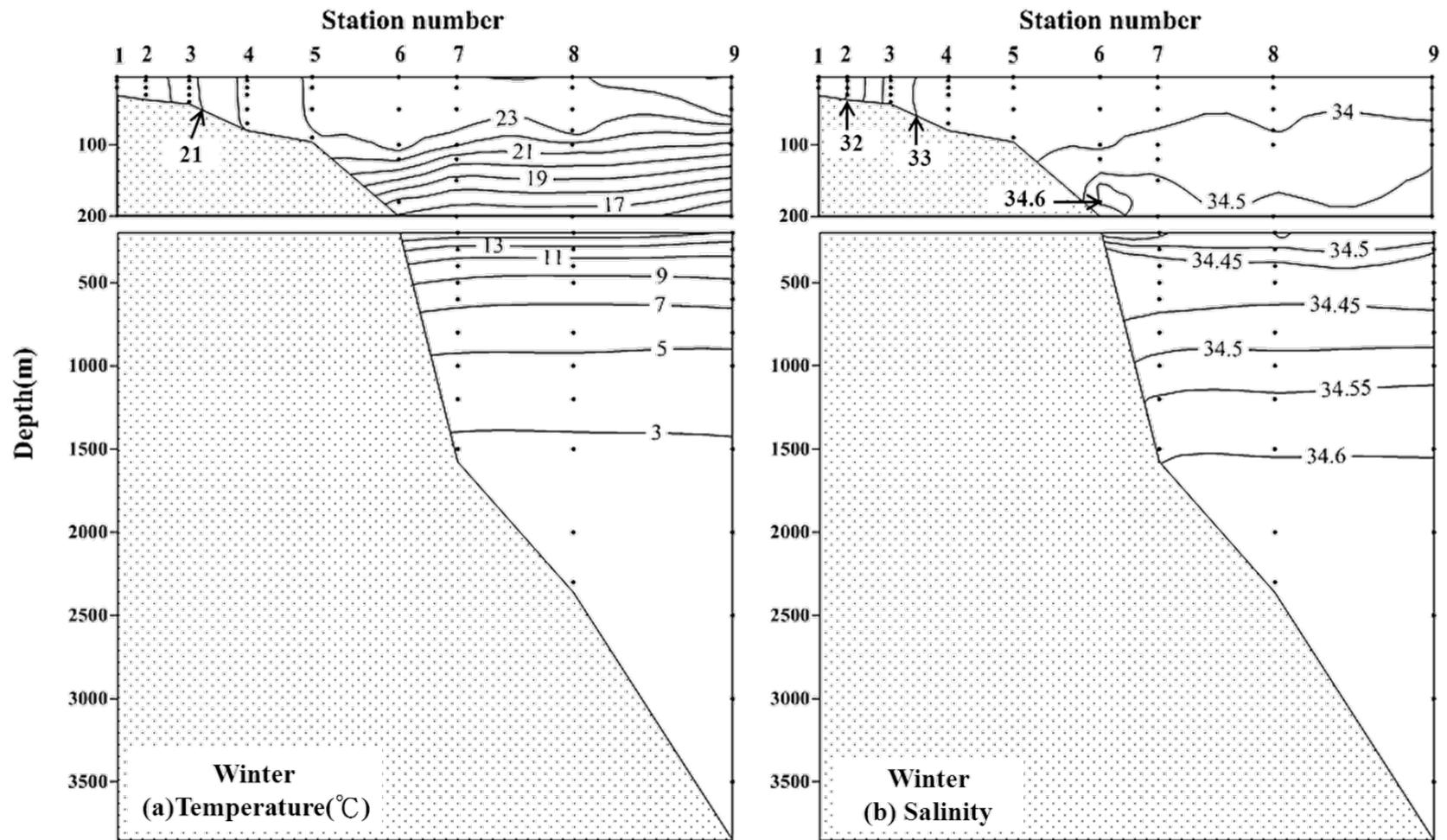


圖 3.3 冬季航次(ORI-988)之溫度(a)與鹽度(b)斷面圖。

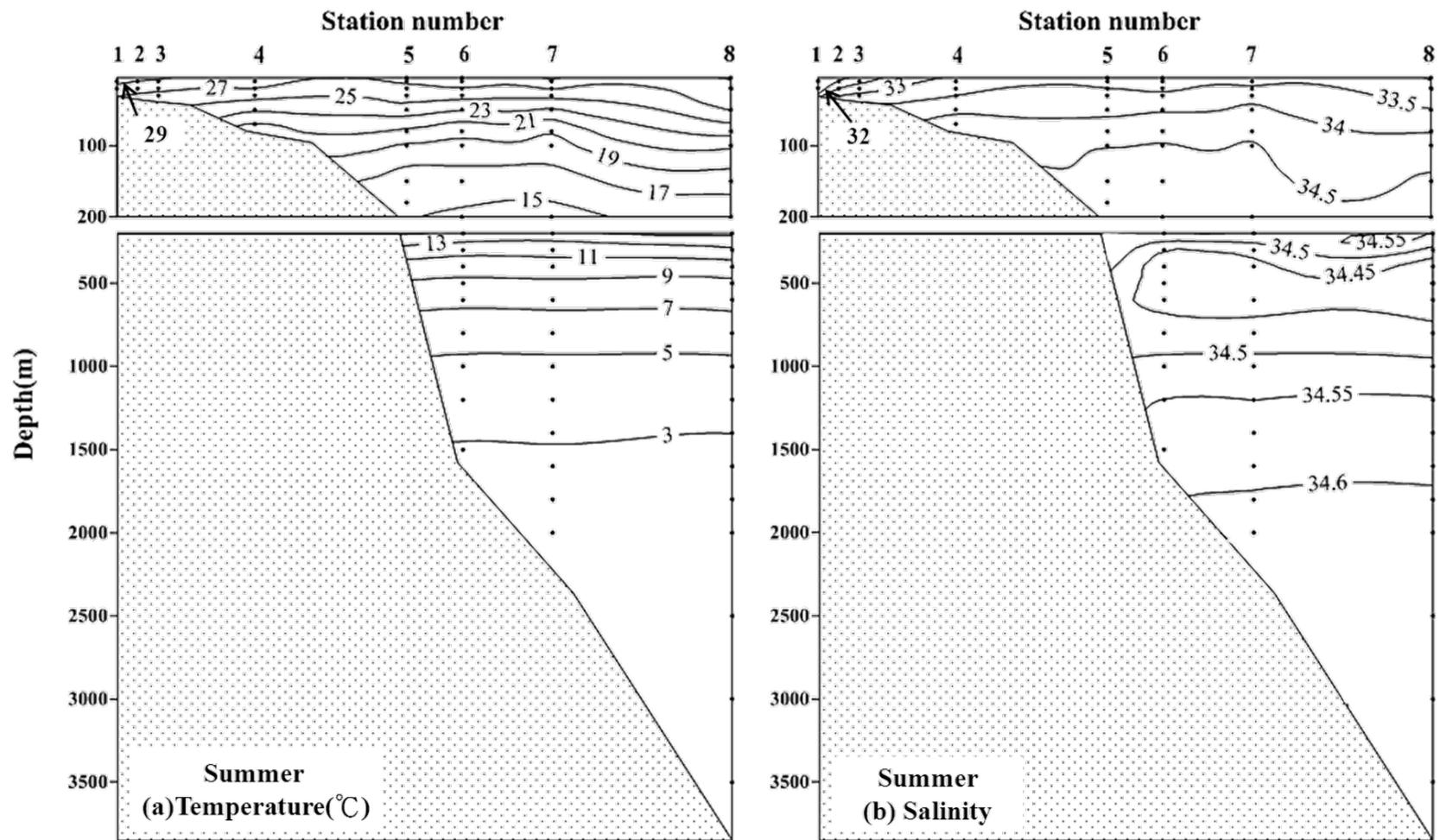


圖 3.4 夏季航次(ORI-1010)之溫度(a)與鹽度(b)斷面圖。

的10 m處，明顯受到了珠江沖淡水所影響。由於夏季水體垂直混和減弱，儘管內陸棚區測站之底深皆小於50 m，但溫度及鹽度仍有顯著的層化現象產生。

3.2.2 內陸棚區營養鹽($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 PO_4^{3-})、Chl-a 與 DO 之分布

冬季營養鹽於內陸棚區皆呈現高值(圖 3.5 a、b)， $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 濃度介於 2.24~11.38 μM ； PO_4^{3-} 濃度介於 0.22~0.88 μM 之間，兩種營養鹽濃度均隨著離岸距離增加而遞減，顯示珠江沖淡水的注入，是補充陸棚區營養鹽的重要來源之一。在強烈垂直混合影響下，各站營養鹽濃度不因深度增加而改變。夏季營養鹽濃度仍於內陸棚區呈現高值(圖 3.6 a、b)，表水 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 濃度介於 0.79~2.71 μM ；表水 PO_4^{3-} 濃度則介於 0.02~0.06 μM 之間，兩營養鹽濃度的最高值皆出現於距珠江沖淡水出水口最近的第一站。隨著夏季水體混合減弱，由次表層水向上所補充的營養鹽相對較少；另一方面，夏季的高生物生產力亦可能為內陸棚區營養鹽濃度呈現夏低冬高之因。

冬季 Chl-a 及 DO 在內陸棚區皆呈現顯著高值(圖 3.5 c、d)，Chl-a 濃度介於 0.64~0.84 $\mu\text{g/L}$ ；DO 濃度則介於 228.9~237.1 μM 之間。顯示出近岸內陸棚區由珠江沖淡水所帶入之高濃度營養鹽，為浮游植物的光合作用提供了豐富的物質基礎，加上陸棚區的水深較淺，在陽光充足情況下，促進了內陸棚區浮游植物的生長。在浮游植物的光合作

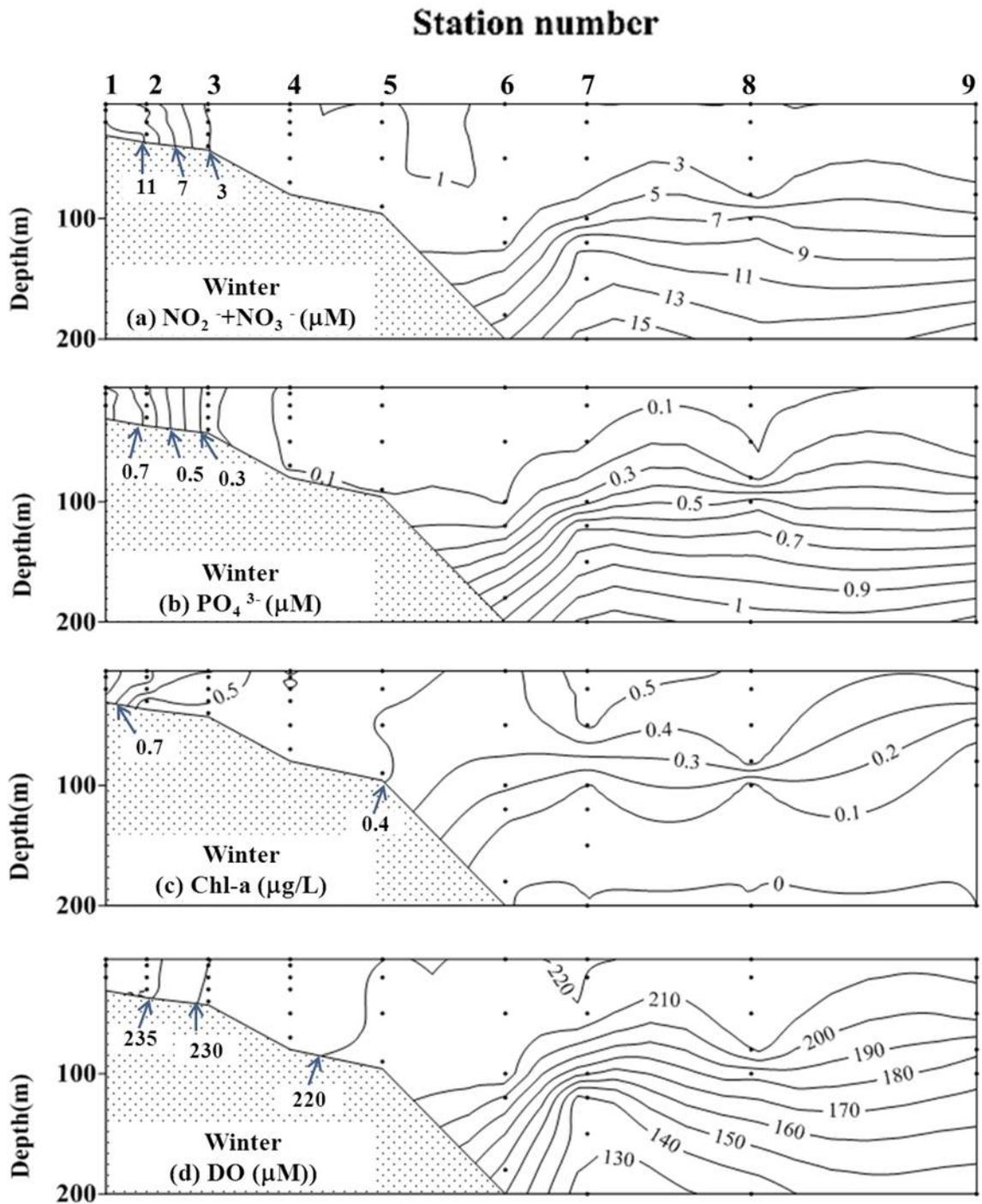


圖 3.5 冬季上層 200 m 之 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (a)、 PO_4^{3-} (b)、Chl-a (c)及 DO (d)

之斷面圖(數據資料感謝黃天福教授研究團隊提供)。

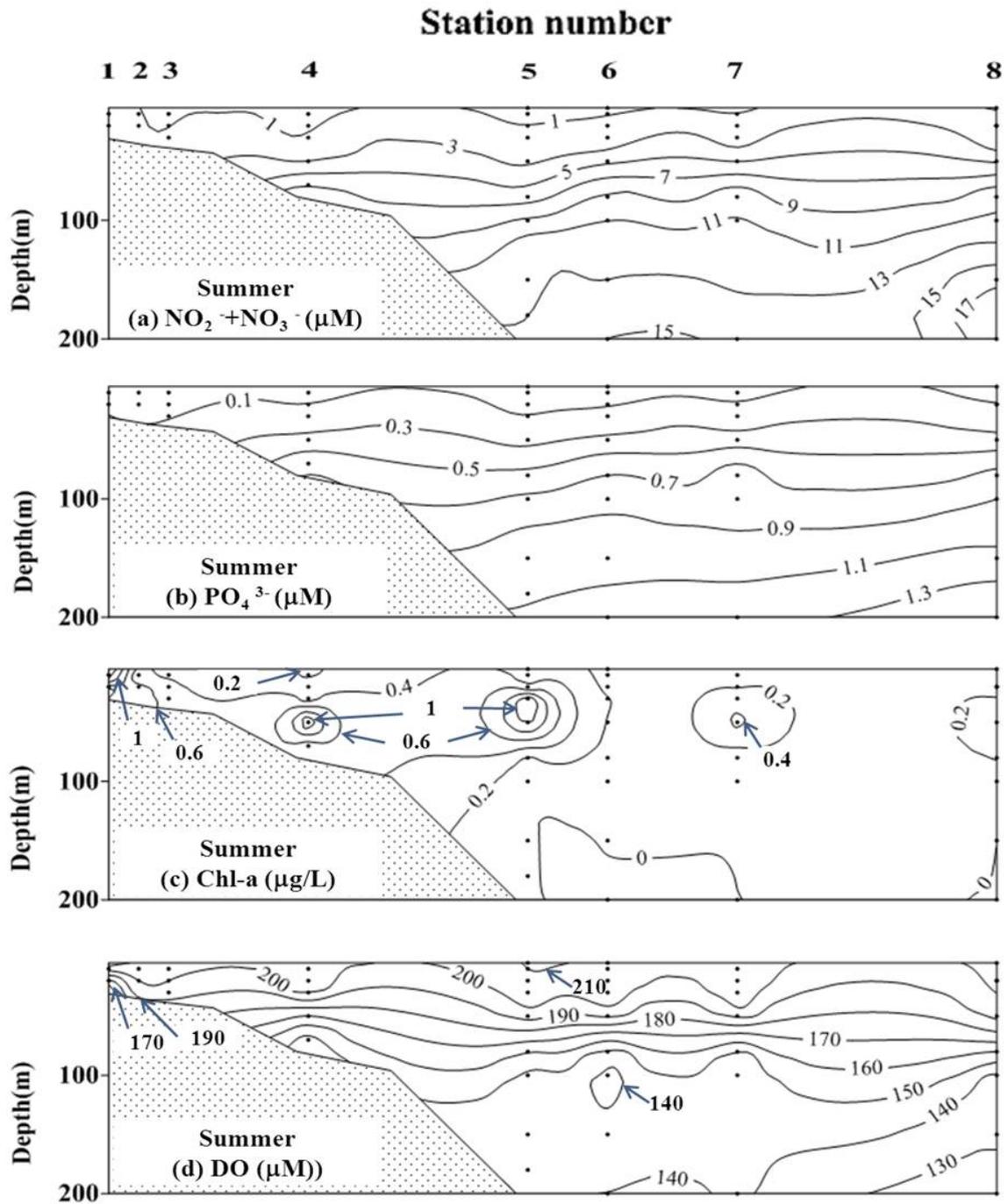


圖 3.6 夏季上層 200 m 之 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (a)、 PO_4^{3-} (b)、Chl-a (c)及 DO (d)

之斷面圖(數據資料感謝黃天福教授研究團隊提供)。

用下，表水的氧氣多呈現過飽和狀態，加上冬季內陸棚因低溫及良好的垂直混合，皆有助於表水氧氣的攜入。而夏季內陸棚區，表水 Chl-a 濃度介於 0.20~1.42 $\mu\text{g/L}$ (圖 3.6 c)；DO 則介於 214.29~216.49 μM 之間(圖 3.6 c、d)，兩參數亦於第一站出現高值，但已有層化現象出現。

3.2.3 內陸棚區碳化學參數(pH、DIC、TA)之分布

由於冬季內陸棚區的垂直混合良好，因此碳化學參數的垂直變化相當小。pH 整體介於 7.97~8.04 之間(圖 3.7 a)；DIC 濃度介於 1954~1984 $\mu\text{mol/kg}$ 之間(圖 3.7 b)；TA 濃度則介於 2198~2228 $\mu\text{mol/kg}$ 之間(圖 3.7 c)。珠江沖淡水低溫的特性，使二氧化碳的氣體溶解度增加，因此 DIC 於內陸棚區出現高值，而 pH 則出現了顯著低值。夏季航次僅分析 DIC 及 TA 兩個碳化學參數，因此 pH 由 DIC 和 TA 兩碳化學參數配合營養鹽資料帶入 CO_2 system 計算而得。夏季內陸棚區之碳化學參數已有層化現象出現，pH 整體介於 7.97~8.24 之間(圖 3.8 a)，DIC 濃度介於 1735~1926 $\mu\text{mol/kg}$ 之間(圖 3.8 b)；TA 濃度則介於 2137~2214 $\mu\text{mol/kg}$ 之間(圖 3.8 c)。表水(5 m)的 DIC 及 TA 濃度皆於第一站出現最低值，其濃度隨著離岸距離與水深增加而漸增；pH 變化與 DIC 及 TA 分布相反，於第一站出現最高值，並隨著離岸距離與深度增加而略為遞減。

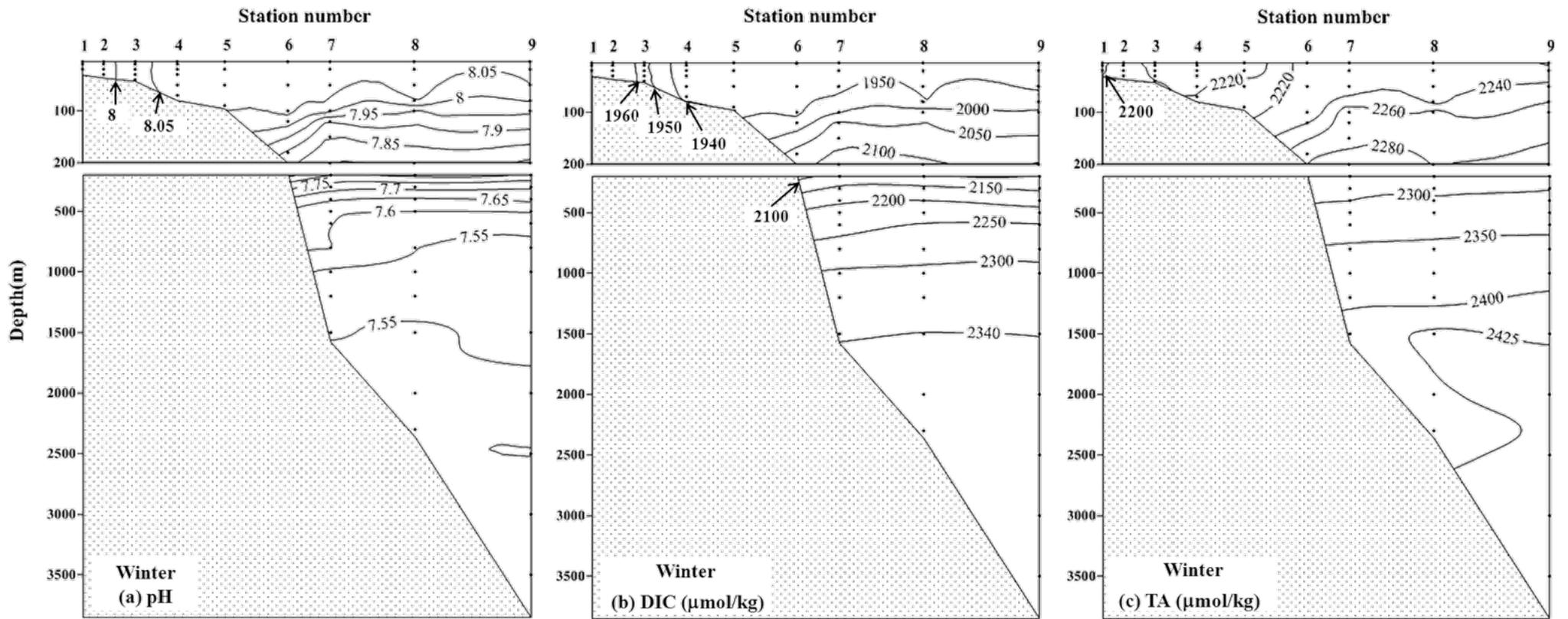


圖 3.7 冬季航次(ORI-988)之 pH(a)、DIC(b)與 TA(c)斷面圖。

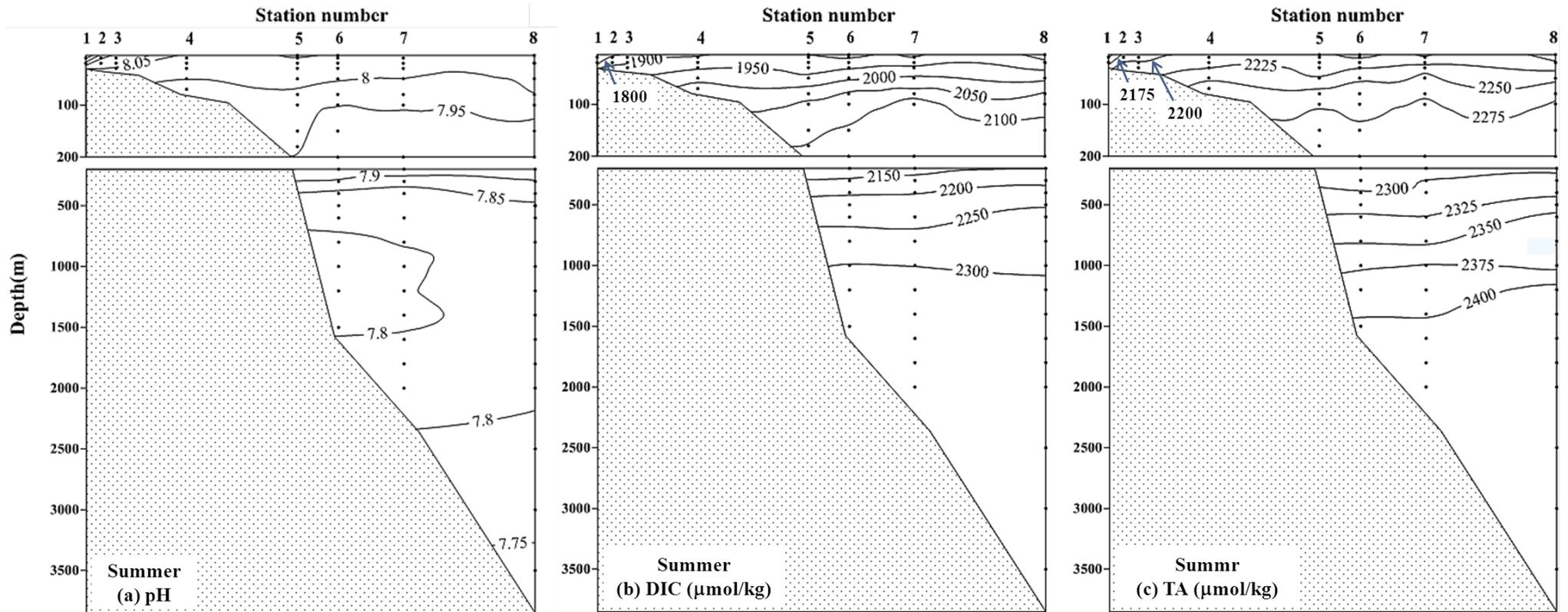


圖 3.8 夏季航次(ORI-1010)之 pH(a)、DIC(b)與 TA(c)斷面圖

(數據資料感謝黃天福教授研究團隊提供)。

3.3 外陸棚及斜坡區之水文特性及碳化學參數特徵

3.3.1 外陸棚及斜坡區溫度、鹽度特徵與分布

冬季外陸棚及斜坡區測站，表水溫度變化介於 $22.2\sim 25^{\circ}\text{C}$ (圖 3.3 a)；鹽度則介於 $33.60\sim 33.95$ (圖 3.3 b)之間。其中斜坡區的第九站(SEATS)於水深 $0\sim 10\text{ m}$ 處，鹽度約為 33.58 ，其值較外陸棚及斜坡區的其它測站偏低。由於採樣期間東北季風盛行，推測第九站可能受到來自於中南半島或巽他陸棚之低鹽水所影響，所以相對呈現出高溫低鹽之信號(王，2005)。隨著延伸至外陸棚及斜坡區測站，珠江沖淡水低溫低鹽的信號也隨著離岸距離增加而減弱。所以外陸棚延伸至斜坡區之鹽度便逐漸遞增，但增加的幅度相當小，變動範圍明顯小於內陸棚區之變化。外陸棚及斜坡區測站的緯度較低，使得外陸棚延伸至斜坡區之溫度隨之提高(Chu, 1997)。

夏季外陸棚及斜坡區測站，表水溫度變化介於 $27.6\sim 29.1^{\circ}\text{C}$ (圖 3.4 a)；鹽度整體皆低於冬季，其變化範圍大致介於 $32.98\sim 33.39$ (圖 3.4 b)之間。由於外陸棚及斜坡區受到珠江沖淡水的影響逐漸減弱，故表水的鹽度變化主要應是受降雨、蒸發所控制。受季風及熱帶氣旋之影響，南海降雨多集中於春末及盛夏，如圖 3.9 所示，2102 年降雨明顯集中於五月至八月之間，八月總降雨量為 599 mm ，其中 8 月 25 日的單日降雨量便高達 258.7 mm ，約占整月降雨量的 43% ，而本研究夏季的

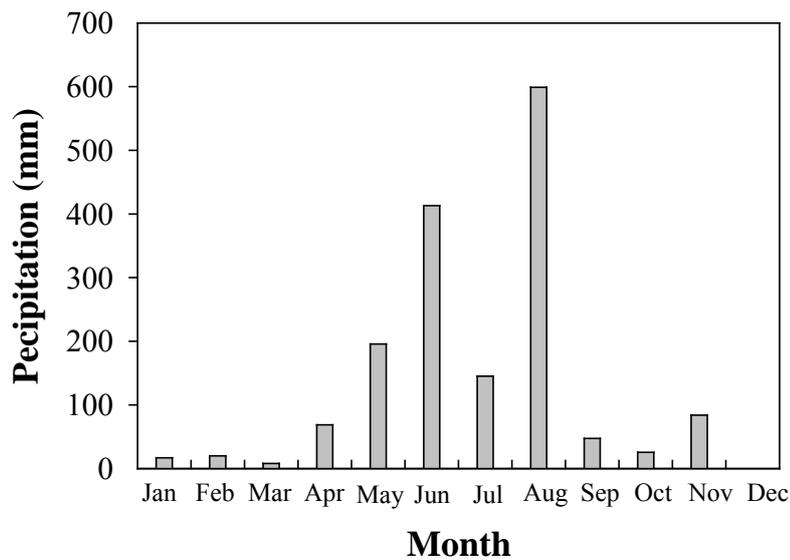


圖3.9 東沙島2012年月降雨量圖

(數據資料感謝海軍東沙氣象台提供)。

採樣時間恰為9月1~3日，故推測採樣期間因受到八月高降雨量影響，使得夏季表水鹽度明顯較冬季偏低。

本研究的混合層深度以溫度的垂直變化來進行推算。以水深10 m之溫度作為基準，表水溫度與10 m溫度差小於 0.5°C ($T_{5\text{m}} - T_{10\text{m}} < 0.5^{\circ}\text{C}$) 內之水層，便將其定義為混合層。對混合層深度進行觀察發現，冬季外陸棚區的第六站混合層深度約116 m，延伸至斜坡區的第九站混合層深度僅75 m，平均混合層深度約為90 m，顯示由外陸棚延伸至斜坡區，混合層深度有逐漸淺化的現象。由於夏季水體垂直混合較冬季微弱，於上層水體便有顯著的層化現象產生，平均混合層深度僅20 m。

冬、夏兩季溫度等值線與混合層深度變化趨勢一致(圖3.3 a、圖3.4 a)，混合層深度之下開始有明顯層化現象出現。冬季於水深約100~500 m之間，溫度隨深度增加而快速下降，此一水層稱之為斜溫層(thermocline)；夏季斜溫層約介於50~150 m之間。斜溫層之下，溫度隨水深降低的幅度逐漸趨於緩和，水深至1500 m之下，溫度變化幾乎趨於一致。由圖3.1 a、b及圖3.2 a、b可以發現冬、夏兩季於水深約200 m處皆出現鹽度極大值(冬季：~34.55；夏季：~34.54)信號，其值與典型南海水之鹽度極大值34.58(韓，1982)接近；水深約500 m處出現鹽度極小值(冬季：~34.42；夏季：~34.42)應為南海中層水之訊號。於水深500 m之下，鹽度隨深度增加而緩緩遞增，於深度2000 m之下，因深層水與底層水的水團來源相同(Gong et al., 1992)，故鹽度非常穩定，約為34.61。

3.3.2 外陸棚及斜坡區營養鹽、Chl-a 與 DO 之分布

如圖3.5 a、b所示，冬季外陸棚及斜坡區淺於30 m之上層水體中， $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 濃度介於1.07~1.43 μM ； PO_4^{3-} 濃度介於0.07~0.09 μM 之間。夏季 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 濃度僅0.71~0.86 μM (圖3.6 a)； PO_4^{3-} 濃度則介於0.00~0.08 μM 之間(圖3.6 b)。如前3.2.2節所述，夏季水體垂直混合減弱，水層穩定度高，因此上層水體的營養鹽濃度明顯低於冬季。隨著浮游生物死亡後，有機質開始下沉、分解，營養鹽便會再度釋放回到

水體之中，因此冬、夏兩季的營養鹽濃度皆隨著深度增加而遞增。

海中浮游生物體及大洋水體之N/P ratio的比例相似，其比值一般介於12~22之間，平均比值則為16，並稱之為Redfield ratio(Redfield, 1963)。當N/P ratio低於16時，代表水體中的氮較為缺乏；相對當N/P ratio高於16時，則表示水體中的磷低於浮游生物的生長所需。隨著營養鹽觀測研究的累積，顯示Redfield ratio會隨著藻類營養鹽狀態及藻種結構改變而產生差異(Falkoski, 2000)，但仍可藉此比值，大致瞭解海洋環境中營養鹽的供求情況。本研究的N/P ratio是以 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 及 PO_4^{3-} 濃度相除後($[\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-] / [\text{PO}_4^{3-}]$)求得，冬、夏兩季，混合層內各測站隨深度變化之N/P ratio詳列於表3.1及表3.2之中。

冬季混合層內各測站平均所得之 N/P ratio 介於 11.59~15.88(圖 3.10)之間。其中，第四站到第七站之間的 N/P ratio 與 Redfield(1963)所提出之 N/P ratio= 16 : 1 最為相近，各測站平均所得之 N/P ratio 介於 14.69~15.88 之間。內陸棚與斜坡區 N/P ratio 較為偏低，其平均比值介於 11.59~14.57 之間，顯示冬季觀測區域中的氮濃度低於浮游植物生長所需，大體為一氮限制之海域。夏季混合層內各測站平均所得之 N/P ratio 介於 19.18~166.20(圖 3.11)之間。由於南海為一貧營養鹽之海域，且夏季外陸棚及斜坡區因缺乏陸源及深水之營養鹽補充， PO_4^{3-} 濃度明顯偏低(圖 3.6 b)，受限於營養鹽分析的偵測極限，故不考

depths (m)	Station no.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	14.01	11.77	-	14.38	15.21	16.30	15.87	13.92	11.38
10	11.73	17.84	8.94	15.23	-	-	-	-	-
20	13.26	12.19	13.26	16.43	14.04	-	18.40	13.92	13.83
30		16.51	13.00	15.37	-	-	-	-	-
40			11.17	-	-	-	-	-	-
50				15.07	15.2	16.34	15.43	12.90	12.93
70				15.11	-	-	-	-	-
80					-	-	-	13.67	-
90					14.29	-	-	-	-
100						13.64	13.80	-	-

表3.1 冬季混合層內各測站之N/P ratio(灰色區塊代表底深)。

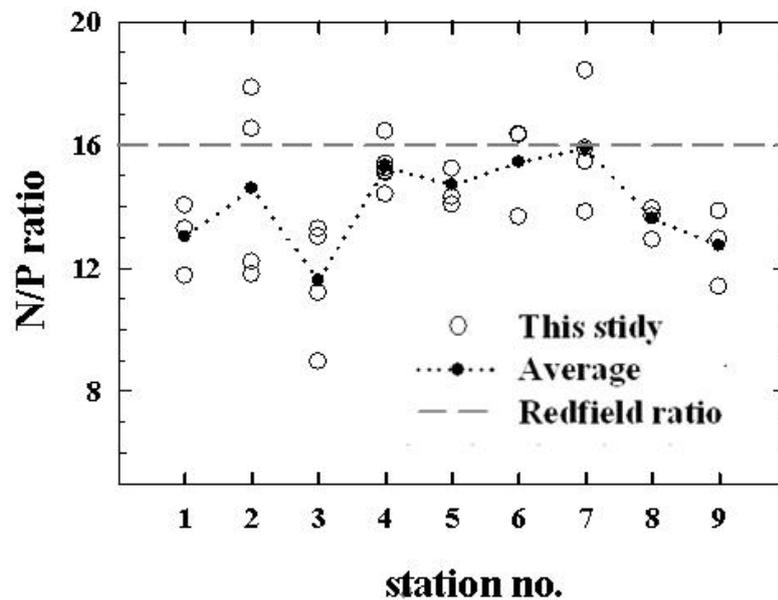


圖 3.10 冬季各測站之 N/P ratio 分布圖，圖中粗虛線代表大洋水體平均之 N/P ratio，細虛線代表各測站平均之 N/P ratio。

depths (m)	Station no.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
5	43.78	20.45	29.83	176	-	-	148.72	-
10	29.75	17.91	23.54	146.5	29.76	82.03	183.67	-
20	-	-	-	-	-			-
30			-	-	-			-

表3.2 夏季混合層內各測站之N/P ratio(灰色區塊代表底深)。

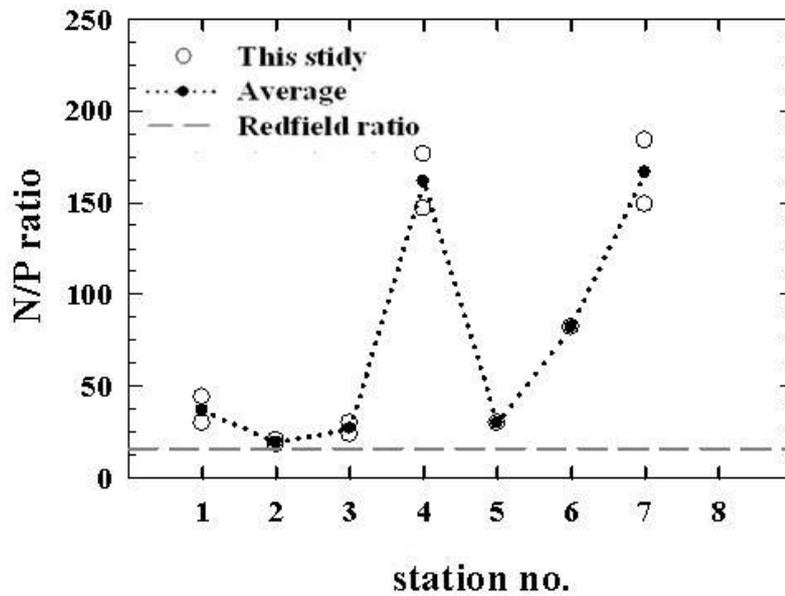


圖 3.11 夏季各測站之 N/P ratio 分布圖，圖中粗虛線代表大洋水體平均之 N/P ratio，細虛線代表各測站平均之 N/P ratio。

慮浮游生物營養鹽最低的限制濃度(Si : 2 $\mu\text{mol/L}$ ，DIN : 1 $\mu\text{mol/L}$ ，P : 0.1 $\mu\text{mol/L}$)。結果顯示，受 PO_4^{3-} 濃度變化影響，夏季混合層內各測站 N/P ratio (10.08~183.67) 出現顯著的變化差距。由圖 3.11 可明顯看出夏季混合層內的 N/P ratio 皆高於 16，表示夏季水體中的磷低於

浮游生物的生長所需，大體為一磷限制之海域。

中尺度的海洋現象近來備受關注，如：渦旋(eddy)、湧升及鋒面(front)等。由本研究觀測結果可知，採樣期間並無受到上述海洋現象影響，冬、夏兩季，內陸棚區皆有著顯著營養鹽濃度高值出現，且呈夏低冬高之分布，顯示維持北南海初級生產力之營養鹽，主要是由河川(珠江)輸入及冬季高營養鹽的次表水向上補充而得。

一般而言，開放性大洋大致呈現氮限制；而在河口、近岸及較封閉海域則多為磷限制(劉，2002)。本研究期間，北南海於冬季轉換為夏季的同時，其營養鹽則是由氮限制轉變為磷限制。過去研究認為，海域可能同時出現多重營養鹽限制因子，如：營養鹽限制會有季節性演替、營養鹽限制強度之差異等(Smayda, 1974)。Cavender-Bares et al. (2001) 提出“營養鹽多階段限制”的觀點，認為第一階段主要由氮限制其生產力，利於固氮生物生長，旺盛的固氮作用固定較多大氣之中的氮，同時N/P ratio較高的沉積物顆粒進入上層水體，使水層中N/P ratio增加，轉變為磷限制；當次表水湧升為上層水體補充較多的氮，最終又回復為磷限制，並接續新的循環。Arrigo (2005)則經研究提出“多因子共同限制”的觀念，並將其區分為多種營養鹽共同限制、生物化學共同限制以及群落共同限制等，因此即是在相同區域其營養鹽在不同時間與季節也存在著差異，這些觀點也使得營養鹽限制研究越

趨複雜。

冬季外陸棚及斜坡區測站表水的Chl-a濃度介於0.33~0.55 $\mu\text{g/L}$ 之間(圖3.5 c)，於第七站至第八站水深0~50 m之間，出現Chl-a的次高值(0.47~0.55 $\mu\text{g/L}$)，至水深100 m之下，Chl-a濃度隨深度增加快速下降。

夏季外陸棚及斜坡區表水的Chl-a濃度介於0.07~0.21 $\mu\text{g/L}$ 之間(圖3.6 c)，並於外陸棚區的第五站出現Chl-a的高值。以垂直分佈而言，Chl-a濃度於水深約20~30 m處明顯較其他水層偏高(0.14~1.25 $\mu\text{g/L}$)，此情況主要是因表水強烈的光照抑制了浮游生物的生長所致。另一方面，於更深水層雖有著較豐富的營養鹽，但因卻缺乏陽光照射，不利於浮游生物的生長，因此Chl-a濃度隨著深度增加而遞減，至水深200 m處其濃度皆已為0 $\mu\text{g/L}$ 。

冬季外陸棚及斜坡區，表水DO濃度介於211.8~237.1 μM 之間(圖3.5 d)，並於斜坡區中出現低值。如圖 3.12 所示，混合層內溫度與DO濃度分布呈顯著的高度負相關($R=-0.97$ ， $p<0.001$)，顯示混合層內DO主要應是受到溫度所控制。內陸棚區因低溫珠江沖淡水的注入而出現DO高值(圖 3.5 d)；隨著延伸至外陸棚與斜坡區溫度逐漸提高，DO亦隨之降低。藻類及浮游生物死亡後，其有機質會隨之下沉，過程中會因微生物分解有機質分解進而消耗溶氧，因此DO隨著深度增加而遞減。

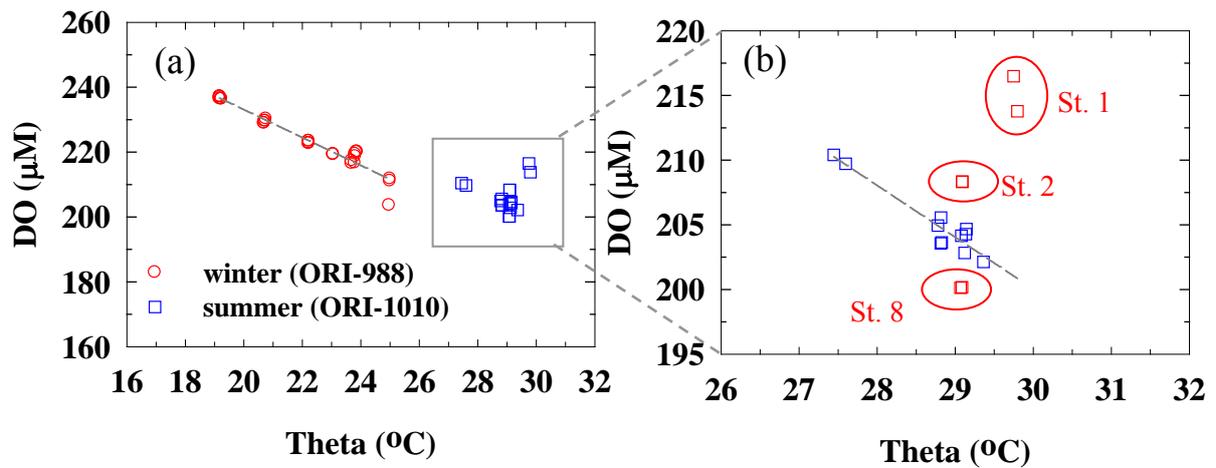


圖 3.12 冬、夏兩季混合層內溫度與溶氧之關係圖。

夏季外陸棚及斜坡區表水 DO 濃度最高值出現在第五站(圖 3.6 d)，此站同時也出現了 chl-a 的高值(圖 3.6 c)信號；其餘測站的 DO 濃度相近，整體介於 200.1~209.7 μM 之間。如圖 3.12 a 所示，夏季混合層內，溫度與 DO 濃度分布似乎並無密切相關性($R=0.009$, $p=0.974$)，但若忽略第一、二、八站的 5 m 及 10 m 數據進行迴歸(圖 3.12 b)，夏季溫度與 DO 便呈現顯著的負相關($R=-0.95$, $p<0.001$)。若以上述迴歸線做為基準，可發現內陸棚區第一站和第二站的實測 DO 較同溫下的基準 DO 偏高，這兩站在珠江沖淡水的影響下，營養鹽及 Chl-a 濃度皆有著顯著高值，推測應是由於浮游植物生長繁盛，在光合作用下便釋放了大量氧氣所致，故第一站及第二站的 DO 濃度主要是由生物作用所主導。斜坡區第八站的混合層深度深達 50 m，由此可知，第

八站混合了較多低 DO 之次表層水，故實測 DO 濃度較同溫下的基準 DO 濃度偏低，其餘測站之 DO 仍由溫度所控制。

3.3.3 外陸棚及斜坡區碳化學參數(pH、DIC、TA)之分布

如圖 3.7 和圖 3.8 所示，冬季表水 pH 值介於 8.04~8.07；DIC 濃度介於 1915~1935 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ ；TA 濃度介於 2238~2221 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 之間。夏季表水 pH 值介於 8.04~8.05；DIC 濃度介於 1873~1901 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ ；TA 濃度介於 2183~2207 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 之間。混合層內碳化學參數的垂直變動不大。隨著層化現象出現，碳化學參數也出現垂直梯度的變化，除 pH 隨深度增加而遞減外，DIC 與 TA 皆隨著深度增加而遞增。pH 與 DIC 在水深 0~1000 m 之間，垂直變化的幅度較為顯著。水深 0~1000 m 之間，因生物死亡分解為海水提供了大量的無機碳，使 DIC 隨深度增加而快速遞增，pH 值則隨之遞減。TA 主要由碳酸鈣質的生物骨骼與殼體分解所提供，因此於上層 1000 m 的增加趨勢不如 pH 及 DIC 顯著。水深 1000 m 之下，生物有機質幾乎分解殆盡，故 pH 與 DIC 的變化幅度逐漸趨緩。pH 值於水深 1000~1500 m 處出現極小值，推測因南海深層水與底層水皆源於西菲律賓海水，因此 pH 極小值信號並不顯著。生物骨骼與殼體分解雖較有機質分解緩慢，但仍隨深度增加而持續累積，使 TA 隨著深度增加而遞增。至水深 2000 m

之下，由於深層水與底層水之水團來源相同(Gong et al., 1992)，pH、DIC 及 TA 值皆相當穩定。

3.4 夏季溶解態無機碳的碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)之分布

如圖 3.13 所示，夏季上層 10 m 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值變化範圍介於 0.54~0.76 ‰，其低值出現於內陸棚區。如前 3.2.2 節所述，近岸內陸棚區的第一站在珠江沖淡水所帶來的高營養鹽滋養下(圖 3.6 a、b)，較其他測站有著較高的浮游生物量，這些浮游生物大多優先利用水中較輕的 ^{12}C 來進行光合作用(Goericke and Fry, 1994; Lynch-Stieglitz et al., 1995)，故使較重的二氧化碳(^{13}C)相對富集，因此 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 於第一站便出現最大值。營養鹽及浮游生物量隨著離岸距離增加而減少， $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值同時隨之略減，至外陸棚到斜坡區後，各測站間的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值差異並不顯著。

隨著生物死亡由表水向深水沉降，生物有機體便會逐漸被細菌所分解，並於過程中消耗水中的 DO，同時將生物體中的二氧化碳再度釋放回到水體之中，這些二氧化碳含有大量生物體於表層水所吸收利用之 ^{12}C ，故表水之下， $\delta^{13}\text{C}$ 值便會隨深度增加而持續遞減。一般而言，生物體多在 ~1000 m 處分解殆盡，故可於此深度同時觀測到 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、DO 的極小值以及 DIC 極大值信號出現(Kroopnick et al., 1972; Kroopnick, 1974)。本次採樣分析後所得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 極小值(~ 0.305 ‰)出現於水深

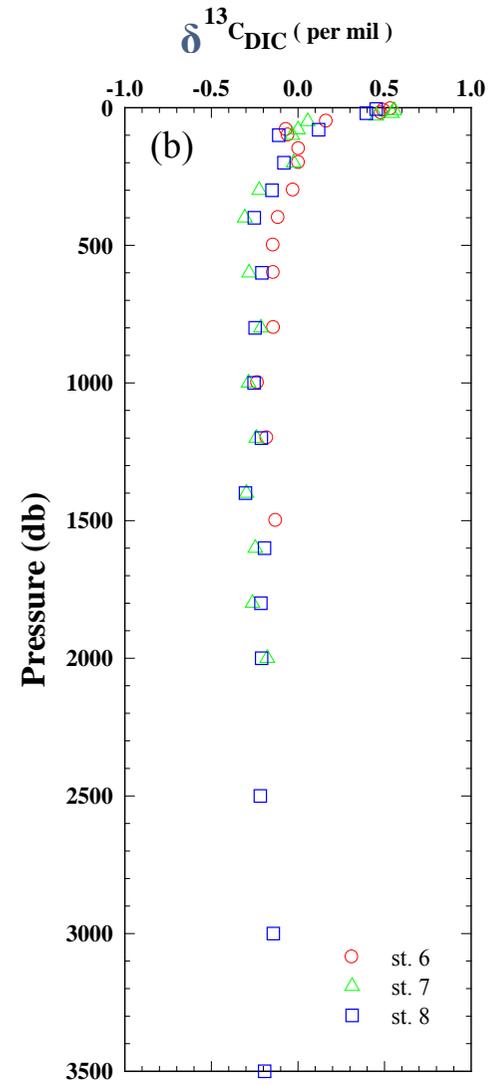
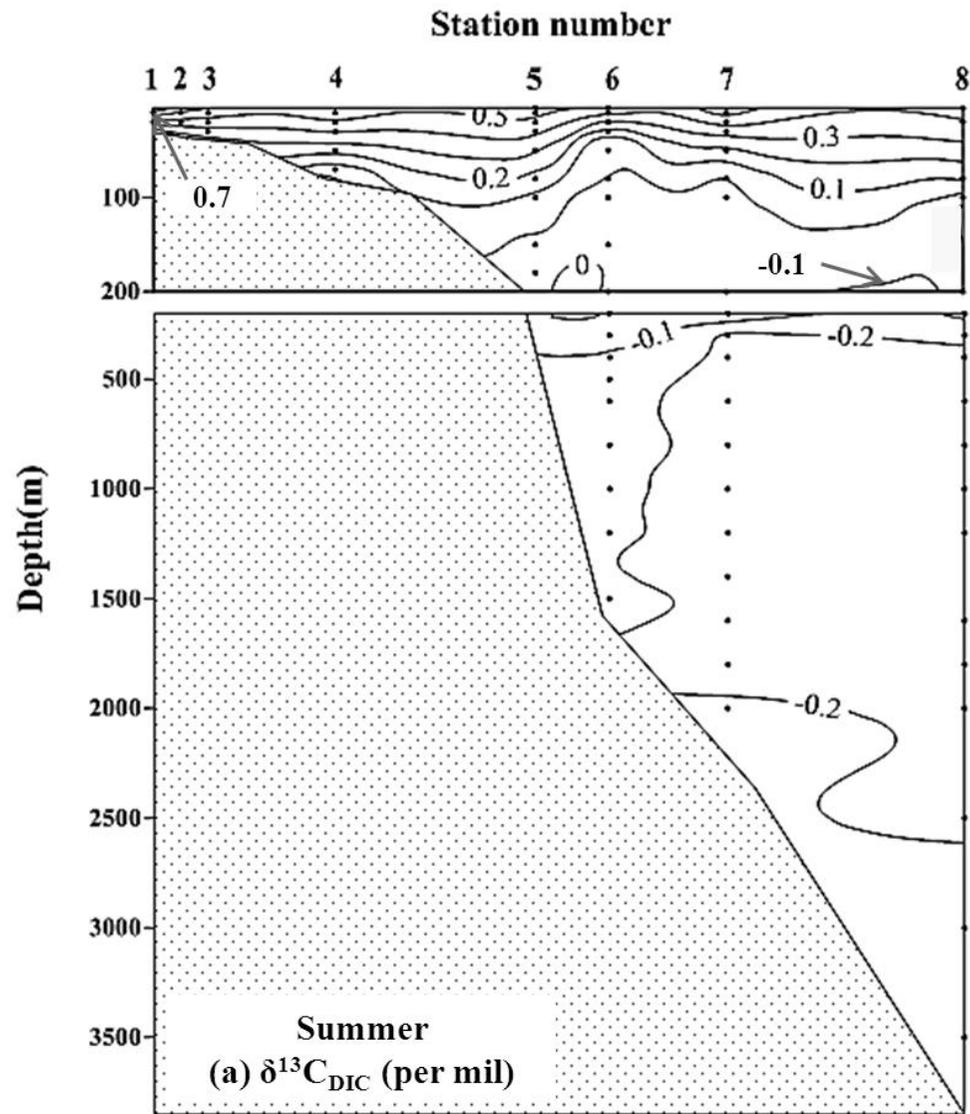


圖 3.13 夏季航次(ORI-1010) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 之斷面圖(a)及外陸棚區測站 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 之垂直分布圖(b)。

~1200 m處(圖3.13 b)，推測因南海深層與底層水的來源相同故此極值並不顯著。水深~1200 m下，受生物碳酸鈣質殼體溶解($\delta^{13}\text{C}$ 值：-2 ‰)與深層海水團影響，使得海水中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值略增(Kroopnick, 1974, 1980, 1985)，至水深~1800 m之下， $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值約維持在-0.2‰左右。

3.5 內陸棚、外陸棚及斜坡區水文性質之比較

3.5.1 冬季內陸棚、外陸棚及斜坡區水文性質之比較

由冬季觀測結果可以發現，混合層內，冬季內陸棚區相對於外陸棚及斜坡區測站，其溫度、鹽度、pH 與 TA 均出現最小值；DIC 則出現了最大值(圖 3.3 及圖 3.7)。其中在最接近珠江口的第一站所測得之 DIC 與 TA 濃度分別為 1984 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 及 2197 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ ，兩參數之值皆與 Guo et al. (2008) 乾季(11 月、1 月、2 月)於珠江河口($S\sim 30$)所觀測之 DIC(約介於 2000~2100 $\mu\text{mol}/\text{kg}$)及 TA(約介於 2200~2300 $\mu\text{mol}/\text{kg}$)濃度相當相近。故推測內陸棚區所出現之極值應是受到珠江沖淡水影響所導致，因此相對於外陸棚及斜坡區測站，內陸棚區呈現低溫、低鹽、低 pH，高 DIC 及低 TA 之特徵。

營養鹽及 Chl-a 的高值皆出現於內陸棚區(圖 3.5 a、b、c)。顯示近岸內陸棚區，因珠江沖淡水所帶入之高營養鹽的滋養，而加強了內陸棚區的生物作用。在旺盛生物作用下，浮游植物進行光合作用將水

中的無機碳轉換為有機碳，過程中會同時消耗水體中的二氧化碳，間接提高了水中的 pH 值。DO 的濃度高低則受到光合作用及浮游生物死亡的分解的強弱所控制。若浮游生物死亡的分解作用效應大於光合作用效應時，便會消耗水中的 DO，呈現出 DIC 增加、DO 與 pH 值下降的情況；相對而言，當光合作用效應大於浮游生物死亡的分解效應作用時，DO 便會相對偏高。本研究採樣分析之數據顯示，近岸陸棚區呈現低 pH，高 DIC 之特徵，DO 則受低溫影響而於內陸棚區出現高值，顯示生物作用可能並非主導冬季近岸內陸棚區碳化學參數的主要因素。

冬季內陸棚、外陸棚及斜坡區混合層內 pH 與溫度($R=0.87$ ， $p<0.001$)、鹽度($R=-0.99$ ， $p<0.001$)皆有顯著的高度正相關(圖 3.14 a、b)。由於文中 pH 值皆於恆溫 25°C 的情況下進行量測，因此 pH 值的變化並非受到溫度差異而改變。推測 pH 值得高低主要應是受到 DIC 濃度高低所控制。因此 pH 與 DIC 兩者之間有著顯著的高度負相關(圖 3.15， $R=-0.90$ ， $p<0.001$)。

DIC 與溫度($R=-0.90$ ， $p<0.001$)、鹽度($R=-0.90$ ， $p<0.001$)同樣有著顯著的高度負相關(圖 3.14 c、d)。受珠江沖淡水影響，內陸棚區有著低溫、低鹽、低 pH，高 DIC 之特徵；隨著離岸距離增加，珠江沖淡水便逐漸與斜坡區之高溫、高鹽、高 pH，低 DIC 的南海水混合，

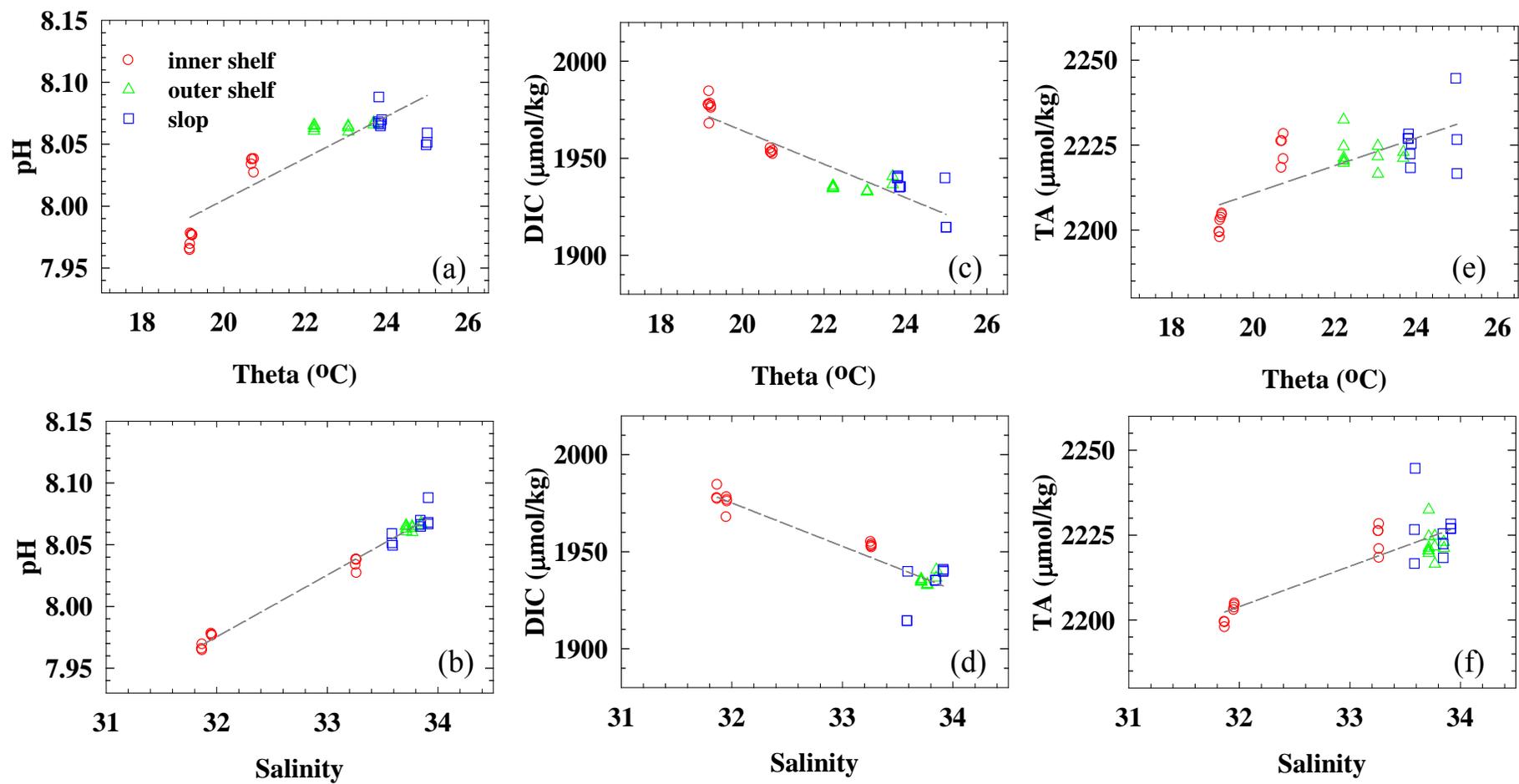


圖3.14 冬季混合層pH、DIC、TA與溫度、鹽度之關係圖。

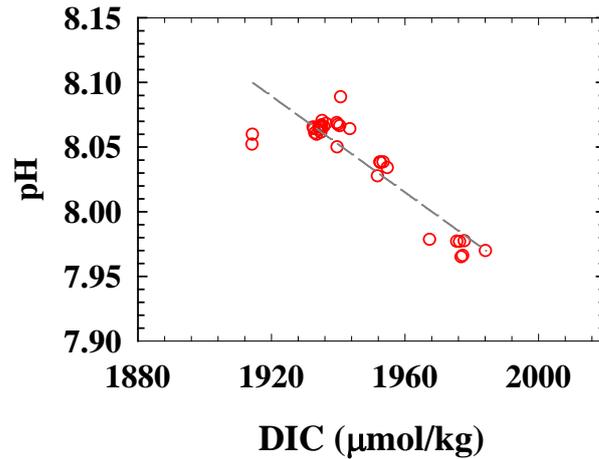


圖3.15 冬季混合層內pH與DIC之關係圖。

因而使得 pH 及 DIC 同時皆與溫度及鹽度有著顯著的相關性。

TA 與溫度($R=0.67$, $p<0.001$)、鹽度($R=0.76$, $p<0.001$)變化上僅呈現中度正相關(圖 3.14 e、f)，推測是因為 TA 主要為碳酸鈣質的生物骨骼、殼體分解所提供。碳酸鈣質的生物骨骼及殼體分解多於 1000 m 之下開始發生，因此於混合層內，除近岸內陸棚區的第一站及第二站因受到珠江沖淡水影響 TA 明顯偏低外，外陸棚及斜坡區 TA 大致介於 2218~2230 $\mu\text{mol/kg}$ 之間，其變化幅度僅 12 $\mu\text{mol/kg}$ ，使得 TA 與溫度及鹽度的相關性較低。

3.5.2 夏季內陸棚、外陸棚及斜坡區水文性質之比較

夏季於第一站所測得之 DIC 與 TA 濃度分別為 1735 $\mu\text{mol/kg}$ 及 2141 $\mu\text{mol/kg}$ ，兩參數之值與 Guo et al. (2008) 濕季(7月)於珠江河口($S\sim 30$)所觀測之 DIC(約介於 1700~1800 $\mu\text{mol/kg}$)及 TA(約介於 2100~2200

$\mu\text{mol/kg}$)濃度相當相近。顯示夏季混合層內相對於外陸棚及斜坡區測站，內陸棚區所呈現的高溫、低鹽、高pH，低DIC及低TA之特徵(圖3.4及圖3.8)，主要是受到珠江沖淡水影響所致。

營養鹽及Chl-a的高值皆出現於內陸棚區(圖3.6 a、b、c)，並同時在內陸棚區觀察到 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 最大值信號(圖3.13 a)。顯示近岸內陸棚區在高營養鹽的滋養下，的確有著旺盛的生物作用。其中，浮游植物旺盛的光合作用可能大量消耗了水體中的二氧化碳並間接提高了水中的pH值，而使內陸棚區呈現低DIC、高pH、高DO之特徵，故推測生物作用應為主導夏季近岸內陸棚區碳化學參數及DO的重要因素。

如圖3.16所示，我們可以明顯發現，夏季內陸棚、外陸棚及斜坡區的混合層內，溫度與DIC($R=-0.67$ ， $p=0.004$)及TA($R=-0.72$ ， $p=0.001$)兩碳化學參數之間僅有中度相關；鹽度與DIC ($R=0.99$ ， $p<0.001$) 及TA($R=0.88$ ， $p<0.001$)則是呈現顯著的高度相關性，顯示混合層內，碳化學參數主要受到鹽度所影響。夏季為珠江的豐水季，大量淡水注入海中，進而稀釋了夏季珠江出海口周遭的DIC與TA濃度，故使得DIC與TA濃度有著季節性的差異，呈現出夏季低於冬季(濕季低於乾季)的趨勢。由於夏季pH值是由實測所得的DIC及TA濃度推算而得，故pH與溫度($R=0.50$ ， $p=0.040$)也僅呈現中度正相關；pH與鹽度($R=-0.97$ ， $p<0.001$)則是呈現高度負相關(圖3.16 a、b)。

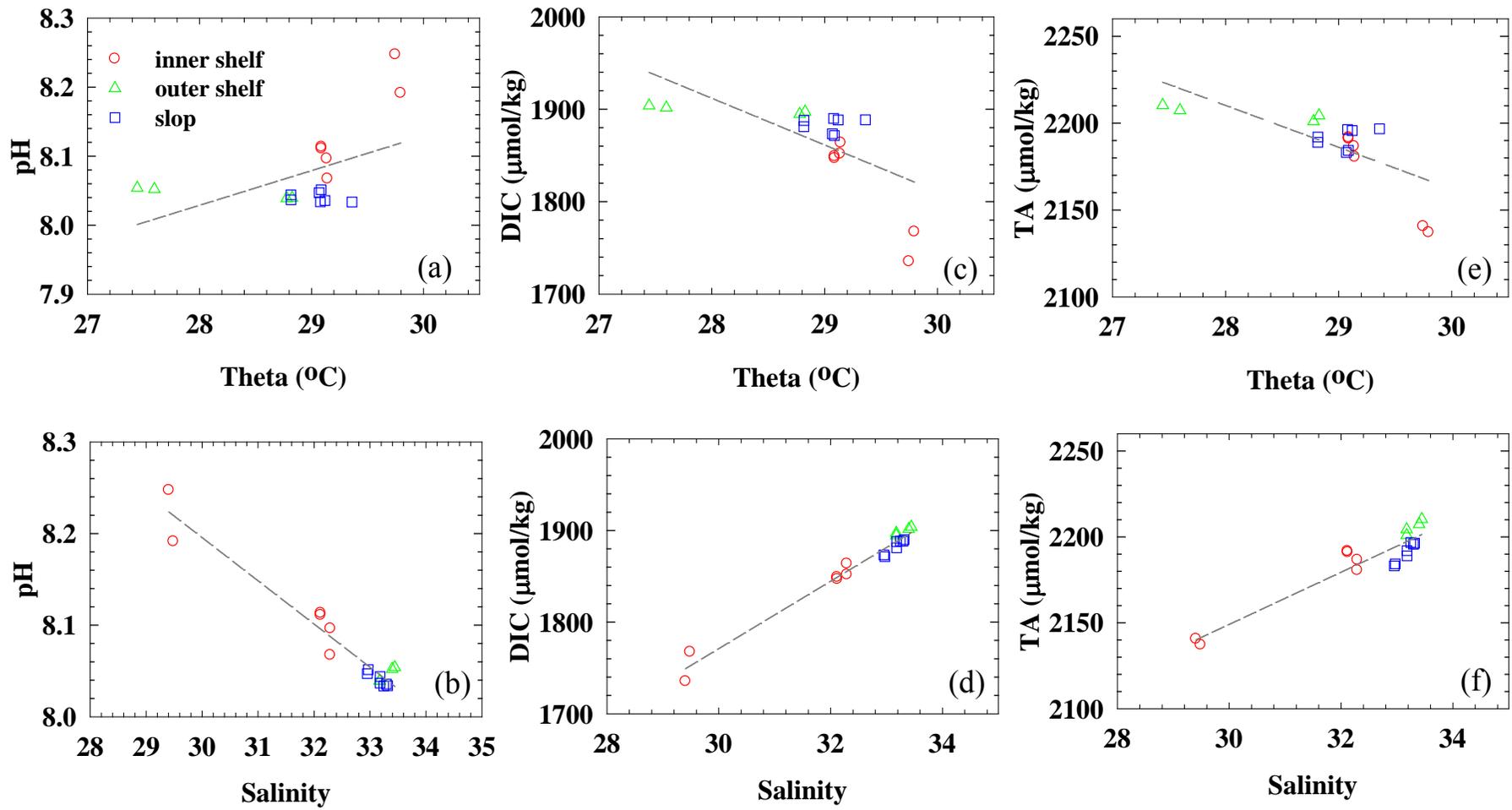


圖3.16 夏季混合層內pH、DIC、TA與溫度、鹽度之關係圖。

3.6 表水fCO₂與CO₂ Flux之分佈

3.6.1 冬季表水fCO₂與CO₂ Flux分佈、變化之控制因子

2011年12月大氣fCO₂平均值為381 μatm(圖3.17)。表水fCO₂介於326~416 μatm，平均值為364 μatm。內陸棚區第一站及第二站出現fCO₂高值；低值則出現於第三站及第四站。整體而言，除內陸棚的第一站及第二站為大氣二氧化碳的源外，其他測站皆為大氣二氧化碳的匯。

由於表水fCO₂受到溫度、生物作用、水體垂直混合多種因素影響。因此本文藉由Takahashi et al. (2002)所提出之公式，藉以推估溫度及非溫度因素對表水fCO₂之影響程度。

如圖3.18所示，在內陸棚區(第一、二、三站) fCO_{2mean} corrected for ΔT與fCO₂ at 22°C呈現相反的變化趨勢。而fCO_{2(sea)}與fCO₂ at 22°C則呈現相同的變化趨勢，但變化的波動較預期效果小。表示內陸棚區在不同影響因子的相互作用之下，非溫度因素的效應較溫度因素強，因此非溫度因素為主導內陸棚區fCO₂的首要機制。

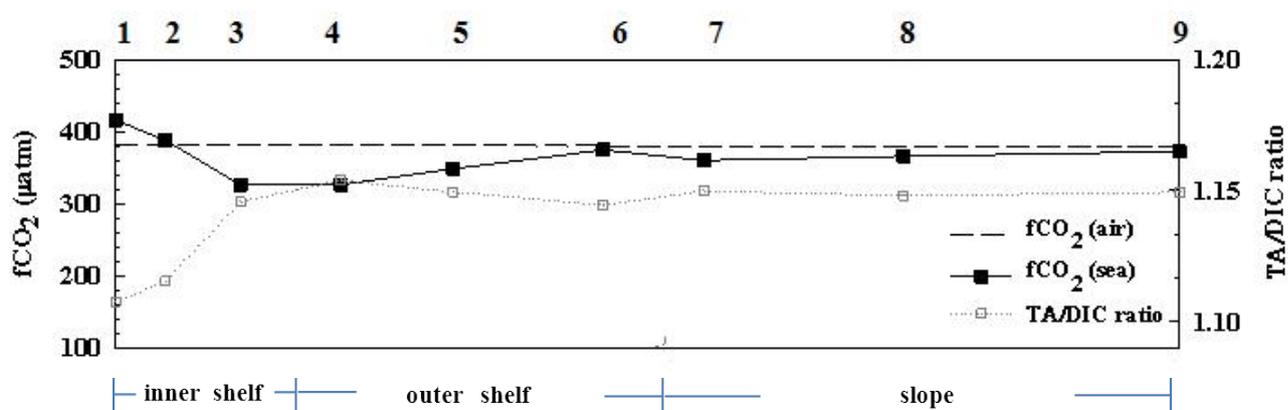


圖3.17 冬季大氣與表水fCO₂及TA/DIC ratio。

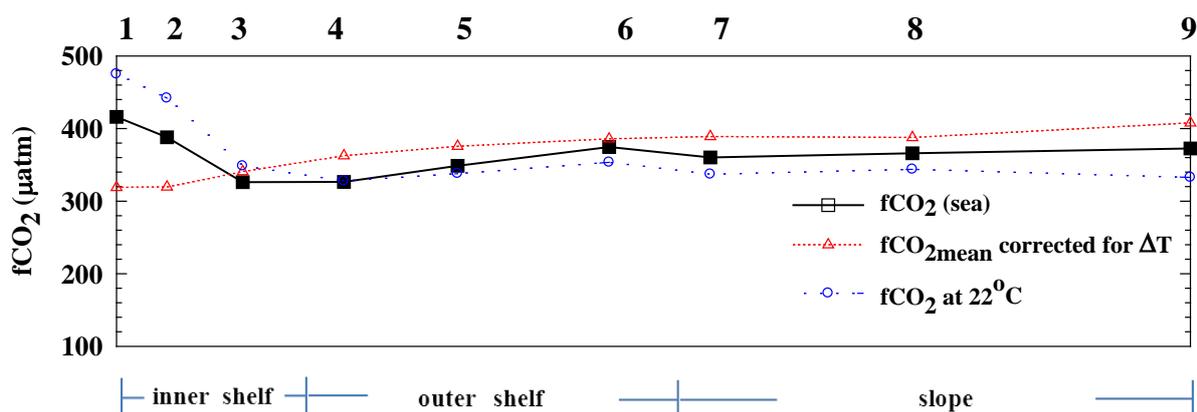


圖3.18 fCO₂mean corrected for ΔT、fCO₂ at 22°C 及表水fCO₂變化圖。

fCO₂mean corrected for ΔT與fCO₂ at 22°C 分別代表溫度及非溫度因素對fCO₂變化之影響。

非溫度因素中包含了生物作用以及水體的混合。內陸棚區有著顯著的Chl-a高值，當生物作用旺盛時，會消耗水中的二氧化碳，使fCO₂降低。內陸棚區的DIC及大氣二氧化碳皆出現顯著的高值(圖3.7 b)，此情況主要是因為珠江沖淡水的輸入以及高DIC之底水向上垂直混合所導致。表示內陸棚區雖有較旺盛的生物作用，但仍無法立即消耗如此高濃度之DIC，使得TA/DIC ratio成為整個測線上的最低值(圖3.17)。內陸棚地區的第一站及第二站之fCO_{2(sea)}皆出現高值(388~416 µatm)，CO₂ Flux介於1.13~7.34 mmol m⁻² day⁻¹，使得此兩站為成為大氣CO₂的源。內陸棚區的第3站由於珠江沖淡水的影響逐漸減弱，其fCO_{2(sea)}約為326 µatm，DIC濃度也降低(~2055 µmol/kg)，使得TA/DIC ratio高於第一站及第二站，在碳通量上明顯由大氣CO₂的源轉為匯，

CO₂ Flux為-12.21 mmol m⁻² day⁻¹。

外陸棚的第四站及第五站之fCO_{2(sea)}值介於326~348 μatm，與fCO₂ at 22°C的估計值較為相近(圖3.18)，顯示非溫度因素是影響第四站及第五站的主要因子。第四站及第五站的TA/DIC ratio變化幅度，明顯小於內陸棚測站之變化。由於混合層內水體之TA變化幅度較DIC變化小，故TA/DIC ratio主要是由DIC濃度所控制。除了因為珠江沖淡水影響減弱而降低了DIC濃度外，因第四站及第五站的chl-a濃度仍為高值(其濃度約為0.42 μg/L，圖3.6 c)，因此推測fCO_{2(sea)}也因為生物作用消耗而減低，CO₂ Flux介於-6.93~-11.88mmol m⁻² day⁻¹之間。

外陸棚區的第六站fCO_{2(sea)}值為375 μatm。由第六站至斜坡區測站因為深度的增加而開始有層化現象出現，混合層的深度由第六站至斜坡區逐漸變淺。由於外陸棚區的第六站混合了更多富含fCO₂的次表層水，使得fCO_{2(sea)}較斜坡區測站(第七、八、九站)為高，CO₂ Flux為-1.23 mmol m⁻² day⁻¹。斜坡區測站的fCO_{2(sea)}值介於360~373 μatm之間，fCO_{2(sea)}隨著混合層深度淺化而逐漸遞減，顯示水體垂直混合的深淺對斜坡區fCO_{2(sea)}有著重要的影響，CO₂ Flux介於-4.31~-1.47 mmol m⁻² day⁻¹。整體而言，碳通量受生物作用的影響較水體垂直混強烈，因此於冬季觀測期間，研究測線除內陸棚區的第一站及第二站外，皆為大氣CO₂的匯，平均CO₂ Flux為-3.63±6.19 mmol m⁻² day⁻¹。

3.6.2 夏季表水 $f\text{CO}_2$ 與 CO_2 Flux分佈、變化之控制因子

2012年9月大氣 $f\text{CO}_2$ 平均值為378 μatm (圖3.19)。表水 $f\text{CO}_2$ 介於214~390 μatm 之間，平均值為346 μatm 。內陸棚區的 $f\text{CO}_{2(\text{sea})}$ 明顯較外陸棚及斜坡區測站偏低，並於第一站最出現最低值，內陸棚區 $f\text{CO}_{2(\text{sea})}$ 隨著離岸距離增加而逐漸遞增；延伸至外陸棚及斜坡區測站後， $f\text{CO}_{2(\text{sea})}$ 變動減弱，其高值出現於第四站及第七站。整體而言，除內陸棚區測站為大氣二氧化碳的匯外，其餘測站表水 $f\text{CO}_2$ 與大氣 $f\text{CO}_2$ 相近，幾乎呈現海氣平衡的情況。

如圖3.20所示， $f\text{CO}_{2\text{mean}}$ corrected for ΔT 與 $f\text{CO}_2$ at 29°C 於內陸棚區(第一、二、三站)呈現相反的變化趨勢，表示內陸棚區在溫度與非溫度因素影響下， $f\text{CO}_{2(\text{sea})}$ 便會呈現不同的變化趨勢。但由圖3.20便可清楚的發現，除外陸棚區的第五站外，其餘測站的 $f\text{CO}_{2(\text{sea})}$ 與 $f\text{CO}_2$ at 29°C 兩者數值變化幾乎完全相符，顯示夏季測線上的 $f\text{CO}_{2(\text{sea})}$ 主要是受到水體混合及生物作用等非溫度因素所主導。

夏季水層穩定度高，高 $f\text{CO}_2$ 之次表層水便不易向上混合。如3.6節所述，內陸棚區在珠江沖淡水的滋養下，其旺盛的生物作用大量消耗了水中的二氧化碳，DIC濃度便於內陸棚區的第一站出現最低值(圖3.19)，亦使此站TA/DIC ratio出現了最高值(圖3.17)，故可得知旺盛的生物作用為主導內陸棚區 $f\text{CO}_2$ 的首要機制。 $f\text{CO}_{2(\text{sea})}$ 於內陸棚區出現

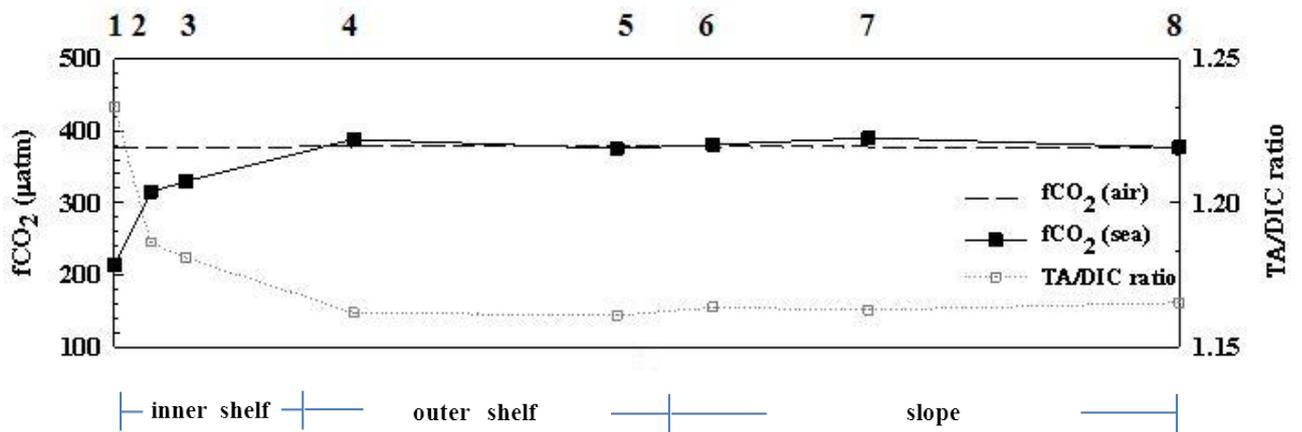


圖3.19 夏季大氣與表水fCO₂及TA/DIC ratio。

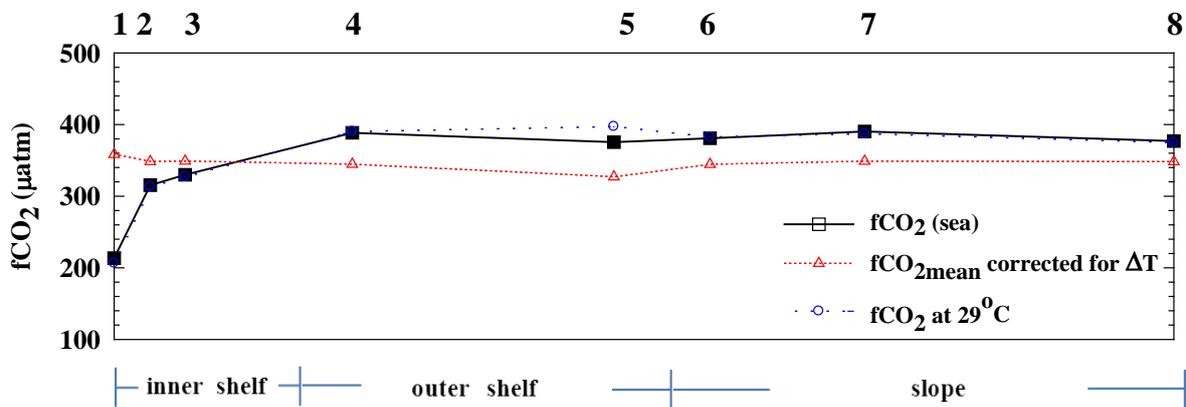


圖3.20 fCO_{2mean} corrected for ΔT、fCO₂ at 29°C及表水fCO₂變化圖。

fCO_{2mean} corrected for ΔT與fCO₂ at 29°C分別代表溫度及非溫度因素對fCO₂變化之影響。

最低值，整體介於214~330 μatm，CO₂ Flux為-11.08~-3.19 mmol m⁻² day⁻¹，是為大氣CO₂的匯。

由於混合層內水體之TA變化幅度較DIC變化小，故TA/DIC ratio主要是由DIC濃度所控制。隨著延伸至外陸棚及斜坡區，生物作用隨

■

著珠江沖淡水所帶來的營養鹽逐漸減弱而降低，TA/DIC ratio逐漸回復到穩定值(1.161~1.165)。其中，斜坡區的第五站的 $f\text{CO}_2(\text{sea})$ 值較 $f\text{CO}_2$ at 29°C之估計值偏低。相較於外陸棚及斜坡區的其他測站，第五站同時出現了高營養鹽、高chl-a、高DO之信號(圖3.6 a、b、c)，推測應是由於生物作用所導致。外陸棚及斜坡區的 $f\text{CO}_2(\text{sea})$ 值整體介於375~388 μatm 之間， CO_2 Flux為-0.24~0.83 $\text{mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ ，碳通量明顯由大氣 CO_2 的匯轉為接近海氣平衡的情況。因此，於夏季觀測期間，研究測線除內陸棚區測站為大氣 CO_2 的匯外，其餘測站之幾乎呈現海氣平衡的狀態。平均 CO_2 Flux為 $-2.13 \pm 4.06 \text{ mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 。

3.7 東海與南海陸棚之比較

東海(East China Sea; ECS) 有著西太平洋邊緣海中面積最大的陸棚區，其面積廣達 $1.2 \times 10^6 \text{ km}^2$ ，約占總東海面積的70% (Tsunogai et al., 1999)。沿岸因有長江沖淡水注入及黑潮次表水的湧升作用，使東海有著相當高的基礎生產力(Gong et al., 2003、2006)。南海的陸棚區域約占其海域面積的40.5%，沿岸有著珠江、湄公河及紅河注入，受到地形影響，其內部湧升作用強烈(Wyrtki, 1961)，與東海在環境上有著諸多的相似性。

東海至今仍是大氣 CO_2 重要的匯(Tsunogai et al., 1997; 1999; Peng et al., 1999; Wang et al., 2000; Shim et al., 2007)。Tsunogai et al. (1999)

於東海進行觀測及研究，並提出“陸棚幫浦(Continental shelf pump)”的假說，認為陸棚邊緣海域，可藉由生物幫浦及冬季的降溫作用將二氧化碳帶離表層海水並往深部海水輸送，同時亦可藉由擴散與側向傳輸，將二氧化碳帶至鄰近的深海之中，是為陸棚海域將大氣二氧化碳由表水傳輸至鄰近海域的重要機制。

3.7.1 東海陸棚區冬、夏兩季二氧化碳之變化

Chou et al. (2011)針對東海的陸棚區，進行了大面積且完整的碳化學系統調查。研究結果指出，冬季東海陸棚皆為大氣二氧化碳的匯，但其內陸棚吸收大氣二氧化碳之能力明顯較Tsunogai et al. (1999)的研究結果減弱。推測可能與近年來長江營養鹽濃度不斷增加(Wang, 2006)，使東海內陸棚出現了優養化(Eutrophication)的現象有關。夏季優養化雖然使表水浮游性植物大量繁殖，增加了東海對於大氣二氧化碳的吸收能力，但這些二氧化碳主要累積於陸棚之中(Chen et al., 2007)。此外，浮游性植物、動物等生物死亡下沉後，大量的有機物分解使得底水發生了缺氧的情況(李等，2002; Chou et al., 2009; Cai et al., 2011)。隨著冬季到來，水體的垂直混合加劇，於夏季所累積富含二氧化碳之底水將再度被帶至表水，進而削弱了冬季東海陸棚對大氣二氧化碳的吸收能力(Chou et al., 2011)。

3.7.2 南海內陸棚區(水深小於200 m)冬、夏兩季fCO₂之變化

由於本研究僅於2011年12月(冬季)及2012年9月(夏季)進行採樣，所以整合了Zhai et al. (2005)於7月(夏季)、11月(冬季)與黃 (2009)7月(夏季)，分別於2000年、2002年以及2008年與本次採樣區域位置相近之研究，來探討南海於冬、夏兩季fCO₂之變化，並與東海陸棚區二氧化碳的變化情況進行比較。

各研究之採樣站位如圖3.21所示，本研究的採樣站位以▲符號表示；黃 (2009)採樣站位以●符號表示；Transect A則為Zhai et al. (2005)之採樣測線。以下討論將以水深作為分區標準，水深小於200 m內之站位視為內陸棚區；水深大於200 m視為外陸棚區。冬、夏兩季的觀測時間及所測得之fCO₂值詳列於表3.3。

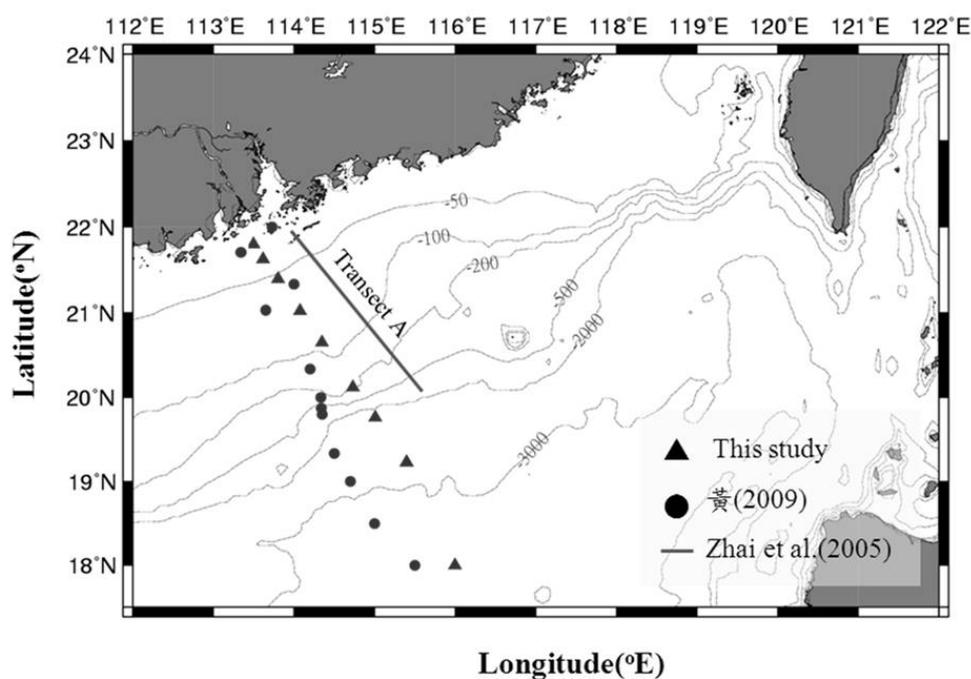


圖3.21 Zhai et al. (2005)、黃 (2009)與本研究採樣位置示意圖。

表3.3 南海夏、冬兩季於內陸棚及外陸棚區fCO₂之比較。

Observation time	Inner shelf fCO ₂ (μ atm)	Outer shelf fCO ₂ (μ atm)	References
19~21 Jul. 2000	434	411	Zhai et al., 2005
30 Jul.~6 Aug. 2008	300~400	~400	黃, 2009
1~3 Sept 2012	214~329	375~388	This study
12 Nov. 2002	405	393	Zhai et al., 2005
21~24 Nov. 2011	326~416	327~375	This study

如表3.3所示，本研究夏季內陸棚觀測之fCO₂值介於214~329 μ atm之間，其中，近岸第一站的chl-a濃度(1.42 μ g/L)較黃 (2009) 觀測期間的chl-a濃度(~0 μ g/L)高出數倍，因此推測是因強烈的生物作用，而導致本次夏季的fCO₂值明顯較Zhai et al. (2005)與黃 (2009)所觀測之fCO₂值偏低。由Zhai et al. (2005)與黃 (2009)所觀測之fCO₂值可知，夏季內陸棚區fCO₂大致介於300~434 μ atm之間(表3.3)；冬季內陸棚之fCO₂值則介於326~416 μ atm之間，南海於冬、夏兩季fCO₂變動範圍相差並不遠。

袁、戴 (2008)於2004年針對南海北部，進行表水磷酸鹽分布之觀測，結果顯示，夏季南海內陸棚區的磷酸鹽濃度最高值約為0.04 μ M，其濃度甚至不及東海(濃度最高~0.6 μ M，林, 2009)的十分之一。由此可知，南海內陸棚區雖然有珠江沖淡水的注入，但營養鹽濃度仍十分

貧乏，儘管有著充足的陽光照射，其表水chl-a(圖3.22)及生物作用皆較東海為低，並無優養化的現象出現。受到溫度影響，夏季陸棚區表水DO整體低於冬季，約介203~214 μM 之間，底水亦無缺氧情況發生(Cai et al., 2004; 黃，2009)。另一方面，南海陸棚向外延伸的距離較東海短，即使夏季內陸棚區有二氧化碳累積情況發生，推估其累積的情況可能並不顯著。因此，儘管冬季垂直混合加強，南海內陸棚之 fCO_2 值也無顯著增加，冬、夏兩季 fCO_2 值的變動範圍差距並不大。

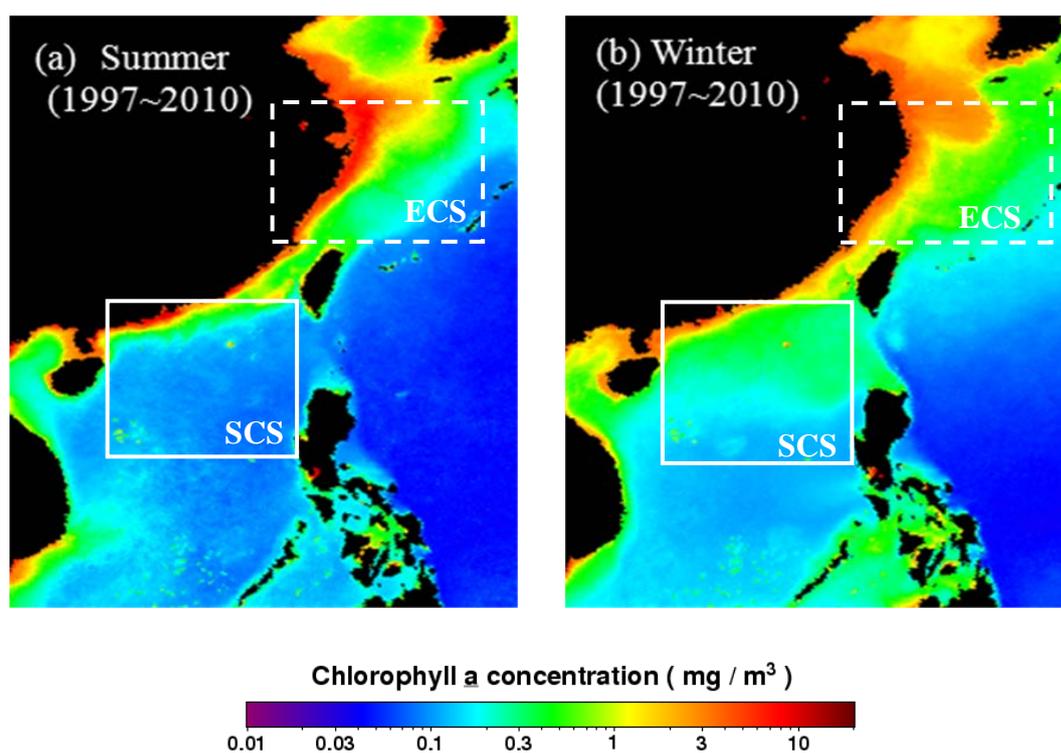


圖3.22 南海與東海夏季(a)及冬季(b)之chl-a平均濃度圖。(資料取自海洋廣角感測儀(Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor; SeaWiFS), <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/>)。

如3.6節所討論，冬季內陸棚區高 $f\text{CO}_2$ 值主要受到高DIC值的珠江沖淡水注入以及強烈的垂直混合所導致。若上述南海內陸棚區在夏季累積 CO_2 情況並不顯著之推論正確，則珠江沖淡水中之DIC濃度，便為控制冬季內陸棚區 $f\text{CO}_2$ 值最主要的因子。

3.7.3 南海外陸棚區(水深大於200 m)冬、夏兩季 $f\text{CO}_2$ 之變化

東海陸棚區約可向外延伸至~255 km，因此多數東海相關研究之站位，均落於水深小於200 m的內陸棚區之中，於水深大於200 m之外陸棚區數據較為少見，因此本節僅針對南海外陸棚區，冬、夏兩季 $f\text{CO}_2$ 之變化進行探討。

如表3.3所示，Zhai et al. (2005)、黃 (2009)及本研究於夏季外陸棚所觀測之 $f\text{CO}_2$ 值約介於375~411 μatm 之間；Zhai et al. (2005)與本研究在冬季外陸棚區所觀測之 $f\text{CO}_2$ 值，則介於327~393 μatm ，冬、夏兩季 $f\text{CO}_2$ 值的變動範圍較內陸棚區大，其 $f\text{CO}_2$ 值呈現夏高冬低之分布。以SEATS測站為例，1999~2008年間，夏季混合層深度約16~20 m， $f\text{CO}_2$ 值約介於380~420 μatm (Sheu et al., 2010)；冬季因強烈的東北季風吹拂加上氣溫降低，使表水受冷下沉，進而加強了水體的垂直混合，使得混合層深度深化至80 m， $f\text{CO}_2$ 值約介於340~360 μatm 之間，其 $f\text{CO}_2$ 值明顯低於夏季。

南海外陸棚區 $f\text{CO}_2$ 的季節性差異，主要受到水體垂直混合與生物作用所影響。在夏季轉為冬季期間，由於氣溫降低加上東北季風逐漸增強，使得南海混合層增厚，強烈的垂直混合作用提供了表水於夏季時所缺乏之營養鹽。袁、戴 (2008) 針對南海北部進行表水磷酸鹽分布之研究數據顯示，南海表水磷酸鹽濃度呈現冬高夏低的分布趨勢 (冬： $\sim 0.06 \mu\text{M}$ ；夏： $\sim 0.04 \mu\text{M}$)。這些由次表水所補充的營養鹽，促進了表水浮游生物的生長，使得南海冬季表水的 chl-a 高於夏季 (圖 3.12)。Liu et al., (2002) 的生化模式研究中，也指出南海冬季的基礎生產力高於夏季，與季風有著密切的關係。如上述 3.5 節中所討論，冬季外陸棚區的第六站至斜坡區的第九站，表水 $f\text{CO}_2$ 亦受到生物作用效應所主導。綜合所有研究結果均顯示，冬季南海的外陸棚區，雖因垂直混合作用而提高了表水的 $f\text{CO}_2$ 值，但是在強烈的生物作用下， $f\text{CO}_2$ 值仍低於夏季，顯見生物作用對 $f\text{CO}_2$ 值之影響效應高於物理的垂直混合作用，因而使得外陸棚區表水 $f\text{CO}_2$ 值出現夏高冬低的季節性差異。

第四章 結論

陸棚及邊緣海域對於估計全球海洋大氣二氧化碳之吸收量有著重要的影響，但在低緯度海域觀測數據較為缺乏，於冬季的觀測也較為罕見，因此本研究於2011年12月及2012年9月，分別採集由珠江口延伸至東南亞時間序列測站之水樣，進行碳化學參數pH、DIC及TA之分析，藉以討論北南海陸棚海域與深海間碳化學參數的分布特徵、控制因子以及在全球海洋生地化作用和機制下所扮演的角色。

研究結果顯示，冬季內陸棚區受珠江沖淡水影響，呈現低溫、低鹽、低pH，高DIC及低TA之特徵，並與斜坡區的南海水混合，故冬季混合層內，DIC及TA分布與溫鹽皆有著良好的相關性，pH之分布則受DIC濃度所控制。夏季因大量珠江沖淡水注入及生物作用影響，DIC及TA濃度皆於內陸棚區出現低值，並呈現高溫、低鹽、高pH之特徵。由於南海深水來自於西菲律賓海水流入而成，來源相同，故各參數極值均不顯著。藉由Redfield ratio可大致瞭解營養鹽的供求狀況，數據顯示冬季混合層內，N/P ratio介於11.59~15.88，呈現氮限制；夏季混合層內N/P ratio介於10.8~183.67，轉變為磷限制海域。

二氧化碳分壓($f\text{CO}_2$)經溫度校正之結果顯示，水體混合為控制冬季內陸棚區表水 $f\text{CO}_2$ 的首要機制， CO_2 Flux介於 $-12.2\sim 7.3 \text{ mmol m}^{-2}$

day⁻¹。溫度效應則是影響外陸棚區表水fCO₂的主要因子，CO₂ Flux介於-11.9~1.2 mmol m⁻² day⁻¹。斜坡區測站同時受到水體混合及生物作用所影響，其中又以生物作用對表水fCO₂影響較強，CO₂ Flux介於-4.3~-1.5 mmol m⁻² day⁻¹。冬季觀測期間，所有測站的平均CO₂ Flux為-3.63±6.19 mmol m⁻² day⁻¹。夏季表水fCO₂主要受生物作用所控制，僅內陸棚區表水fCO₂低於大氣的二氧化碳分壓，其餘測站幾乎呈現海氣平衡的狀態，平均CO₂ Flux為-2.13±4.06 mmol m⁻² day⁻¹。冬、夏兩季研究測線的CO₂ Flux之誤差範圍皆高於平均值，故仍無法確切判定北海的源、匯情況，希望未來能有更大面積及長期之觀測資料，讓我們可以更為了解南海於海洋及大氣碳循環中所扮演的角色。

相較於東海，南海表水因受營養鹽限制，於內陸棚區並無優養化及缺氧的情況發生。此外，南海內陸棚區向外延伸的距離較短，推測二氧化碳累積的情況並不顯著。儘管季節轉換，冬季水體垂直混合增強，內陸棚區表水的fCO₂變動範圍仍與夏季差距不大。南海冬季外陸棚區，表水因混合層深化，大量補充了夏季所缺乏之營養鹽，在生物作用下，進而增加了外陸棚區的基礎生產力，故外陸棚區的fCO₂呈現夏高冬低的季節性分布差異。

第五章 參考文獻

中文部分

- 彭宗仁、劉滄琴、林幸助，2006。穩定同位素在農業及生態環境上之應用。台灣農業研究，55，79-90。
- 李道季、張經、黃大吉、吳瑩、梁俊，2002。長江口氧的虧損。中國科學，32(8)，686-694。
- 林富晨，2009。東海夏季基礎生產力的年間變化：長江三峽大壩正式運轉前。國立臺灣海洋大學海洋環境化學與生態研究所碩士論文，60 頁。
- 林艷慧，2002。南海海域中固氮藍綠藻 *Trichodesmium* 及 *Richelia intracellularis* 之時空分布。國立中山大學海洋地質及化學研究所碩士論文，181 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，95 頁。
- 黃婷萱，2009。台灣海峽及南海北部二氧化碳變化。國立中山大學海洋地質及化學研究所碩士論文，114 頁。
- 劉慧，董雙林，方建光，2002。全球海域營養鹽限制研究進展，海洋科學，26，47-53。
- 韓舞鷹、吳林興、黃西能、容榮貴、王漢奎、李鵬程，1982。南海中部水化學要素的研究，南海海區綜合調查研究報告(一)。科學出版社，159-176。

韓舞鷹、王明彪、林洪瑛，1995。南沙群島海域深層海水氮垂直通量。
海洋學報，17，118-121。

陳鎮東，2001。南海海洋學。國立編譯館。506 頁。

王有傑，2005。高屏近岸與南海北部海域有機碳代謝之時空變化。國
立中山大學海洋地質及化學研究所碩士論文，134 頁。

袁梁英、戴民漢，2008。南海北部低濃度磷酸鹽的測定與分布。海洋
與湖沼，39(3)，202-208。

英文部分

Arrigo K. A. (2005), Marine microorganisms and global nutrient cycles,
Nature, 437, 349-355.

Barnola, J. M., D. Raynaud, C. Lorius, and N. I. Barkov (2003),
Historical CO₂ record from the Vostok ice core, Trends: A
Compendium of Data on Global Change, Carbon Dioxide Inf. Anal.
Cent., Oak Ridge National Lab., U.S. Dept. of Energy, Oak Ridge,
Tenn.

Bindoff N. L., et al. (2007), *Climate Change 2007: The Physical Science
Basis. Summary for Policymakers. Contribution of the Working
Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental
Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge.

Broges, A. V., B. Delille, and M. Frankignoulle (2005), Budgeting sinks
and sources of CO₂ in the coastal ocean: Diversity of ecosystems

counts, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L14601, doi:10.1029/2005GL023053.

Cavender-Bares K. K., D. M. Karl, and S. W. Chisholm (2001), Nutrient gradients in the western North Atlantic Ocean: relationship to microbial community structure and comparison to patterns in the Pacific Ocean, *Deep Sea Res. Part I*, 48, 2373-2395.

Cai, W. J., M. H. Dai, Y. C. Wang, W. D. Zhai., T. Huang., S. T. Chen., F. Zhang., Z. Z. Chen, and Z. H. Wang (2004), The biogeochemistry of inorganic carbon and nutrients in the Pearl River estuary and the adjacent Northern South China Sea, *Cont. Shelf Res.*, 24, 1301-1319, doi:10.1016/j.csr.2004.04.005.

Cai, W. J., M. H., Dai, and Y. Wang (2006), Air-sea exchange of carbon dioxide in ocean margins: A province-based synthesis, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L12603, doi:10.1029/2006GL 026219.

Cai W. J., et al. (2011), Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication, *Nature Geoscien.*, 4, 766-770, doi: 10.1038/ngeo1297.

Chen, C. T. A., and A. Borges (2009), Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO₂, *Deep Sea Res. Part II*, 56, 578-590, doi: 10.1016 /j.dsr2.2009.01.001.

Chen, C. C., G. C. Gong, and F. K. Shiah (2007), Hypoxia in the East China Sea: one of the largest coastal low-oxygen areas in the world, *Mar. Environ. Res.*, 64, 399-408, doi:10.1016/j.marenvres.2007.01.007.

- Chen, C. T. A., and M. H. Huang (1996), A mid-depth front separating the South China Sea water and the Philippine Sea water, *J. Oceanogr.*, 52, 17-25, doi:10.1016/j.dsr2.2009.01.001.
- Chen, Z., Y. Li, and J. Pan (2004), Distribution of colored dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Pearl River Estuary, *Cont. Shelf Res.*, 24(16), 1845-1856 .
- Chou, W. C., G. C. Gong, C. M. Tseng, D. D. Sheu, C. C. Hung, L. P. Chang, and L. W. Wang (2011), The carbonate system in the East China Sea in winter, *Mar. Chem.*, 123, 44-55, doi: 10.1016/j.marchem.2010.09.004.
- Chou, W. C., G. C. Gong, D. D. Sheu, S. Jan, C. C. Hung, and C. C. Chen (2009), Reconciling the paradox that the heterotrophic waters of the East China Sea shelf act as a significant CO₂ sink during the summertime: Evidence and implications, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L15607, doi:10.1029/2009GL038475.
- Chu, P. C., S. Lu, and Y. Chen (1997), Temporal and spatial variability of the South China Sea surface temperature anomaly, *J. Geophys. Res.*, 102, C9, 20937-20955.
- Clark, I., and P. Fritz (2000), Isotope ratio mass spectrometry, *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Denman, K. L., and T. M. Powell (1984), Effects of physical processes on planktonic ecosystems in the coastal ocean, *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 22, 125-168.
- Dickson, A. G. (1993), pH buffers for sea water media based on the total

hydrogen ion concentration scale, *Deep Sea Res. Part I*, 40, 107-118.

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

DOE(1994), Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in seawater, edited by A. G. Dickson and C. Goyet, Carbon Dioxide Inf. Anal. Cent., Oak Ridge National Lab.

Gan, J., H. Li, E. N. Curchitser, and D. B. Haidvogel (2006), Modeling South China Sea circulation: Response to seasonal forcing regimes, *J. Geophys. Res.*, 111, C06034, doi:10.1029/2005JC 003298.

Goericke, R., and B. Fry (1994), Variations of marine plankton ^{13}C with latitude, temperature and dissolved CO_2 in the world ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 8, 85-90.

Gong, G. C., J. Chang, K. P. Chiang, T. M. Hsiung, C. C. Hung, S. W. Duan, and L. A. Codispoti (2006), Reduction of primary production and changing of nutrient ratio in the East China Sea: Effect of the Three Gorges Dam?, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L07610, doi:10.1029/2006GL025800.

Gong, G. C., K. K. Liu, C. T. Liu, and S. C. Pai (1992), The chemical hydrography of the South China Sea west of Luzon and a comparison with the West Philippine Sea, *Terr. Atmos. Oceanic Sci.*, 3, 587-602.

Gong, G. C., Y. H. Wen, B. W. Wang, and G. J. Liu (2003), Seasonal

variation of chlorophyll a concentration primary production and environmental conditions in the subtropical East China Sea, *Deep Sea Res. Part II*, 50, 1219-1236.

Gran, G. (1952), Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, Part II, *Analyst*, 77, 661-671.

Guggenheim, E. A. (1967), *Thermodynamics: An advanced treatment for chemists and physicists*, Amsterdam, North-Holland.

Guo, X., W. J. Cai, W. Zhai, M. H. Dai, Y. Wang, and B. Chen (2008), Seasonal variations in the inorganic carbon system in the Pearl River (Zhujiang) estuary, *Cont. Shelf Res.*, 28, 1424-1434.

Hong, H., S. Qiu, W. Ruan, and G. Hong (1991). *Minnan-Taiwan Bank Fishing Ground Upwelling Ecosystem Study*, Science press, Beijing.

Hönisch, D., N. G. Hemming, D. Archer, M. Siddall, and J. F. McManus (2009), Atmospheric carbon dioxide concentration across the mid-Pleistocene transition, *Science*, 304, 1551-1553.

Hsu, M. K., A. K. Liu, and C. Liu (2000), A study of internal waves in the China Seas and Yellow Sea using SAR, *Cont. Shelf Res.*, 20, 389-410.

Kroopnick, P. (1974), The dissolved O₂-CO₂-¹³C system in the eastern equatorial Pacific, *Deep Sea Res.*, 21, 211-227.

Kroopnick, P. (1980), The distribution of ¹³C in the Atlantic ocean, *Earth and Planetary Sci. Lett.*, 49, 469-484.

Kroopnick, P. (1985), The distribution of ¹³C of ΣCO₂ in the world oceans, *Deep Sea Res.*, 32, 57-84.

- Kropnick, P., R. F. Weiss, and H. Craig (1972), Total CO₂, ¹³C and dissolved oxygen-¹⁸O at GEOSECS II in the North Atlantic, *Earth and Planetary Sci. Lett.*, 16, 103-110.
- Lewis, E., and D. Wallace (1998), *Program developed for CO₂ system calculations*, Carbon Dioxide Inf. Anal. Cen., Oak Ridge Natl. Lab., U.S. Dept. of Energy, Rep.ORNL/CDIAC- 105, Oak Ridge, Tenn.
- Lin, I. I., J. P. Chen, G. T. F. Wong, C. W. Huang, and C. C. Lien (2007), Aerosol input to the South China Sea: Results from the MODerate Resolution Imaging Spectro-radiometer, the Quick Scatterometer, and the Measurements of Pollution in the Troposphere Sensor, *Deep Sea Res. Part II*, 54, 1589-1601, doi:10.1016/j.dsr2.2007.05.013.
- Lin, I. I., G. T. F. Wong, C. W. Huang, and C. C. Lien (2009), Aerosol impact on the South China Sea biogeochemistry-an early assessment from remote sensing, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L17605, 1-5, doi:10.1029GL037484.
- Liu, K. K., S. Y. Chao, P. T. Shaw, G. C. Gong, C. C. Chen, and T. Y. Tang (2002), Monsoon-forced chlorophyll distribution and primary production in the South China Sea: observations and a numerical study, *Deep Sea Res. Part II*, 49, 1387-1412.
- Lu, Z. G., J. P. Gana, and M. H. Dai (2012), Modeling seasonal and diurnal pCO₂ variations in the northern South China Sea, *J. Mar. Sys.*, 92, 30-41.
- Lueker, T. J., A. G. Dickson, and C. D. Keeling (2000), Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂: validation based on laboratory measurements of CO₂

in gas and seawater at equilibrium, *Mar. Chem.*, 70, 105-119.

Lynch-Stieglitz, J., T. F. Stocker, W. S. Broecker, and R. G. Fairbanks (1995), The influence of air-sea exchange on the isotope composition of oceanic carbon: observations and modeling, *Global Biogeochem. Cycles*, 9, 653-665.

Mehrbach, C., C. H. Culberson, J. E. Hawley, and R. M. Pytkowicz, (1973), Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure, *Limnol. Oceanogr.*, 18, 897-907.

Peng, T. H., J. J. Hung, R. Wanninkhof, and F. J. Millero (1999), Carbon budget in the East China Sea, *Tellus*, 51B, 531-540.

Petit, J. R., et al. (1999), Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, 399, 429-436.

Rabouille, C., F. T. Mackenzie, and L. M. Ver (2001), Influence of the human perturbation on carbon, nitrogen, and oxygen biogeochemical cycles in the global coastal ocean, *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 65, 3615-3641.

Redfield, A. C., B. H. Ketchum, and F. A. Richards (1963), The influence of organisms on the composition of sea water, *The Sea : ideas and observations on progress in the study of the seas*, edited by M. N. Hill, 2, 26-77, Interscience Press, N. Y.

Sabine, C. S., et al. (2004), The oceanic sink for anthropogenic CO₂, *Science*, 305, 367-371.

- Sarmiento, J., and N. Gruber (2006), The ocean carbon cycle, *Ocean Biogeochemical Dynamics*, Princeton University Press, Princeton, N. J.
- Sengers, J. M. H., M. Klein, and J. S. Gallagher (1971), *Pressure-volume-temperature relationships of gases: virial coefficients*, National Bureau of Standards Washington D. C., Heat Div.
- Sheu, D. D., W. C. Chou, C. L. Wei, W. P. Hou, G. T. F. Wong, and C. W. Hsu (2010), Influence of El Niño on the sea-to-air CO₂ flux at the SEATS time-series site, northern South China Sea, *J. Geophys. Res.*, 115, C10021, doi:10.1029/2009JC006013.
- Sheu, D. D., W. Y. Lee, C. H. Wang, C. L. Wei, C. T. A. Chen, and M. H. Huang (1996), Depth distribution of $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved ΣCO_2 in seawater off eastern Taiwan : effects of the Kuroshio current and associated upwelling phenomenon, *Cont. Shelf Res.*, 16, 12, 1609-1619.
- Shim, J., D. Kim, Y. C. Kang, J. H. Lee, S. T. Jang, and C. H. Kim (2007), Seasonal variations in pCO₂ and its controlling factors in surface seawater of the northern East China Sea, *Cont. Shelf Res.*, 27, 2623-2636.
- Siegenthaler, U., and J. L. Sarmiento (1993), Atmospheric carbon dioxide and the ocean, *Nature*, 365, 119-125.
- Siegenthaler, U., et al. (2005), Stable carbon cycle-climate relationship during the last Pleistocene, *Science*, 310, 1313-1317.
- Smith, S. V., W. J. Kimmerer, and T. W. Walsh (1986), Vertical flux and

biogeochemical turnover regulate nutrient limitation of net organic production in the North Pacific gyre, *Limnol. Oceanogr.*, 31, 161-167.

Smayda T. J. (1974), Bioassay of the growth potential of the surface water of lower Narragansett Bay over an annual cycle using the diatom *Thalassiosira pseudonana*, *Limnol. Oceanogr.*, 19, 889-901.

Takahashi, T., J. Olafsson, and J. G. Goddard (1993), Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface: a comparative study, *Global Biogeochem. Cycles*, 7, 843-78.

Takahashi, T., et al. (2002), Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects, *Deep Sea Res. Part II*, 49, 1601-1622.

Takahashi, T., et al. (2009), Climatological mean and decadal changes in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans, *Deep Sea Res. Part II*, 56, 554-577.

Thomas, H., Y. Bozec, K. Elkaley, and H. J. W. de Baar (2004), Enhanced open ocean storage of CO₂ from shelf sea pumping, *Science*, 304, 1005-1008.

Tsunogai, S., S. Watanabe, J. Nakamura, T. Ono, and T. Sato (1997), A preliminary study of carbon system in the East China Sea, *J. Oceanogr.*, 53, 9-17.

Tsunogai, S., S. Watanabe, and T. Sato (1999), Is there a “continental shelf pump” for the absorption of atmospheric CO₂?, *Tellus* 51B, 701-712.

- Wang, B. (2006), Cultural eutrophication in the Changjiang (Yangtze river) plume: history and perspective. *Estuar. Cont. Shelf Sci.*, 69, 471-477.
- Wang, S. L., C. T. A. Chen, G. H. Hong, and C. S. Chung (2000), Carbon dioxide and related parameters in the East China Sea, *Cont. Shelf Res.*, 20, 525-544.
- Wanninkhof, R. (1992), Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.*, 97, C5, 7373-7382.
- Weiss, R. F. (1974), Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas, *Mar. Chem.*, 2, 203-215.
- Wyrtki, K. (1961), Physical oceanography of the southeast Asian waters: Scientific results of marine investigation of the South China Sea and the Gulf of Thailand, *NAGA Report*, 2, Scripps institution of oceanography, La Jolla, California.
- Yin, K., Z. Lin, and Z. Ke (2004), Temporal and spatial distribution of dissolved oxygen in the Pearl River Estuary and adjacent coastal waters, *Cont. Shelf Res.*, 24, 1935-1948.
- Yool, A., and M. J. R., Fasham (2001), An examination of the “continental shelf pump” in a n open ocean generally circulation model, *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 831-844.
- Zhang, J. (1995), Geochemistry of trace metals from Chinese river/estuary systems: an overview, *Estuar. Cont. Shelf Sci.*, 41, 631-658.
- Zhang, J., Z., G., Yu, J. T. Wang, J. L., Ren, H. T. Chen, H. Xiong, L. X.

Dong, and W. Y. Xu (1999), The subtropical Zhujiang (Pearl River) estuary: nutrient, trace species and their relationship to photosynthesis, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 49, 385-400.

Zhai W. D., M. H. Dai, W. J. Cai, Y. C. Wang, and H. S. Hong (2005), The partial pressure of carbon dioxide and air-sea fluxes in the northern South China Sea in spring, summer and autumn, *Mar. Chem.*, 96, 87-97.