

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通量變化之研究

Variability of Particle Fluxes at the SEATS Station, South China Sea

研究生:許家維 撰

指導教授:許德惇 博士

中華民國 九十九年二月

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 許家維(學號: M965030801)所提論文

南海時間序列測站沉降通量變化之研究

Variability of Particle Fluxes at the SEATS Station, South China Sea

經本委員會審查並舉行口試,符合碩/博士學位論文標準。

學位考試委員簽章:

指導教授(可免) 系主任/所長(可免)___

博、碩士論文授權書

(國科會科學技術資料中心版本,93.2.6)

本授權書所授權之論文為本人在 中山 大學(學院) 海洋地質及化學 系所

______組___98 學年度第 2 學期取得 碩 士學位之論文。

論文名稱: 南海時間序列測站沉降通量變化之研究

☑同意 □不同意

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

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

□同意 □不同意

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

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

指導教授姓名:許德惇 研究生簽名:許家维 學號:M965030801 (親筆正楷) (務必填寫) 日期:民國 99 年 2 月 10 日

1. 本授權書(得自http://sticnet.stic.gov.tw/sticweb/html/theses/authorize.html 下載或至

http://www.stic.gov.tw首頁右下方下載)請以黑筆撰寫並影印裝訂於書名頁之次頁。

2. 授權第一項者,請確認學校是否代收,若無者,請個別再寄論文一本至台北市(106-36)

和平東路二段 106號 1702室 國科會科學技術資料中心 黃善平小姐。 (電話:02-27377606 傳真:02-27377689)。

致謝

學生在退伍後,因緣際會地進入許老師實驗室工作,也很幸運的 能進入海地化所就讀,成為許老師門下一員。在這幾年,不但改變自 已對很多事情的看法,也改變了我的人生。最要感謝的有兩位老師: 許德惇老師,教導我待人處世的方法,以及適當應對進退的重要性。 周文臣老師,教導我對任何事都要負責到底,清楚自己定位的態度。 同時亦要感謝海地化所及指導過我的所有老師,教導學生如何思考問 題、發現問題、回答問題,並擴展學生於科學的眼界。

感謝實驗室的夥伴們, 偉萍、又仁、秀苓、宗凡及玥琪, 給我許 多工作及課業上的協力、釋疑及鼓勵。感謝國研院災防組的小郭學 長、士榮、俊傑、書恆、麗雯學姐以及海研一號、海研三號研究船上 的探測人員, 每次出海探測時皆予我們非常多的技術及人力支援。感 謝所上的蓮珠姐、陳兄、瓊雯及秀梅姐, 於行政作業上總是給我們最 大的助力。也要感謝父母的默默支持, 讓我能心無旁驚地在自己的目 標上好好努力。

要感激的地方太多,在此僅能以文字表達自己的謝意。驚鈍如我,若沒有大家的幫助,這本論文不會如此順利的完成。

感謝曾經幫助過我的人,衷心地,謝謝你們!

I

摘要

南海為全世界最大的邊緣海,對於全球碳循環有一定的影響力, 但前人文獻中卻少有南海碳通量的資料。因此,本研究於 2007 年 1 月至 2009 年 7 月間,利用漂浮式及錨碇式兩種沉積物收集器,於 SEATS 測站 (18°15'N;115°50'E)分別採集表層 (30 m、100 m 及 160 m) 與深層 (2000 m 及 3500 m) 沉降顆粒,並過濾不同深度 (0~1000 m) 的懸浮顆粒,加以分析,討論南海海域生物幫浦的影響與機制。

由表層沉降顆粒分析結果可知,碳氮元素含量及各項通量主要受 控於降解作用,並強烈反映季節性變化。碳同位素值隨深度增加反而 逐漸變輕,主因顆粒在沉降過程中,集聚了因細菌分解所產生之同位 素值較輕的細微有機質之故。夏季表層的氮同位素值較其他季節輕 (夏季為2.70 ‰,其他季節平均為4.68 ‰),則可反映南海固氮作用 在此期間可能較為旺盛。深層沉降顆粒分析結果顯示,2000 m 與 3500 m 深度分別之平均碳氮元素含量 (碳: 3.98 %及 3.22 %;氮: 0.53 %及 0.42 %)、各項通量 (147.99 及 130.24 mg m⁻² d⁻¹)及 C/N 值 (8.81 及 8.92) 均頗為接近,且彼此間隨時間變化之趨勢也頗為一致。另外, 相較於 2000 m 深之數據, 3500 m 深的變化趨勢,均較穩定。

綜觀沉降顆粒年平均數據隨深度變化結果,各項通量及碳氮元素 含量,因受沉降分解作用,隨深度增加而減少。將 C/N 值對深度作

II

迴歸,可知南海 SEATS 測站的 C/N 值增加量 (每公里增加 0.4 個單位) 稍大於全球海洋的增加量 (每公里增加 0.2 個單位),可能是受到鄰近大陸棚所帶來的再懸浮顆粒影響。

總合懸浮顆粒與表層沉降顆粒的碳氮元素數據,可知 0~160 m 的 懸浮與沉降顆粒有相近的斜率 (3.32 及 3.00),其同水層的碳同位素 值亦顯現良好之關係 (R² = 0.74)。由此可知,懸浮顆粒主要還是源自 沉降顆粒。再藉由沉降顆粒及懸浮顆粒碳同位素值之差異可知,沉降 顆粒在降解過程中,同位素值約變輕 1~2 ‰。

利用前人及本研究資料,可估算南海 SEATS 測站各項有關碳之 衰變率。依此,b-value 為 0.97、e-ratio 為 0.22、p-ratio 為 1.11%、S-ratio 為 5%,皆介於全球海洋各項碳衰變率的平均值間。南海春夏季及秋 冬季的 e-ratio 分別為 0.19 及 0.28,表示南海在東北季風影響及季節 變化下,基礎生產力輸出率增加了約 47%的量。

III

Abstract

Depth and temporal variability of organic carbon (POC) and total nitrogen (TN) and their isotopic compositions (δ^{13} C and δ^{15} N) in sinking particulate organic matter (POM) collected at the SEATS time-series station (18°15' N; 115°50' E), northern South China Sea, respond closely to the strong seasonality (changes in sea surface temperatures and mixed layer depths) in the surface layer, but are modified considerably by subsequent microbial degradation/remineralization and probably by re-suspension of sediments from the surrounding shelf region in the deep water. Lower C/N and δ^{15} N in summer than the other seasons reflects the change of nutrient supply from NO₃ rich, ¹⁵N-enriched subsurface waters to N₂-fixation-dominated nitrogen source in the surface waters. Below the euphotic zone (>100m), both POC and TN decrease, whereas C/N increases progressively with depth owing to the biodegradation and the preferential removal of more degradable nitrogen-containing compounds through the water column. The C/N increase rate is estimated to be 0.4 unit per 1 km water depth, which is significantly higher than the world average (0.2/km) as a result of the input of higher C/N organic matter from sediments deposited nearby the SEATS site. POC and TN and total particulate mass fluxes decrease sharply within the euphotic zone and continue to decrease all way through the water column to seafloor. For site comparison and global synthesis, an average fraction (*e*-ratio) of 0.22 of POC exported from the euphotic zone and a POC attenuation rate (b value) of 0.97 are derived. Since the results of this study were obtained from a marginal sea characteristic of strong monsoonal modulation, they

should contribute to a better understanding of the fate and pathway of POC in the world ocean.

致謝	I
摘要	II
Abstract	IV
目錄	VI
表目錄	VIII
圖目錄	IX
第一章 緒論	1
1.1 二氧化碳對氣候的影響	1
1.2 海洋碳循環之機制	2
1.3 研究目的	3
1.4 分析項目及其應用簡介	6
第二章 研究地點、研究材料及分析方法	9
2.1 研究地點	9
2.2 研究材料	10
2.2.1 表層沉降顆粒	10
2.2.2 深層沉降顆粒	12
2.2.3 懸浮顆粒	13
2.2.4 有機碳樣品酸化步驟	14

2.3 分析方法	15
2.3.1 總碳、總氮及有機碳之元素含量測定	15
2.3.2 碳、氮同位素分析	17
第三章 結果與討論	20
3.1 表層沉降顆粒碳氮元素含量、C/N 值、質量通量、有機碳式	甬量
及碳氮同位素值隨時間及空間之變化	20
3.2 深層沉降顆粒碳氮元素含量、C/N值、質量通量、有機碳3	更量
及總氮通量之分析結果	23
3.3 沉降顆粒碳氮元素含量、C/N值、質量通量、有機碳通量/	 足總
氮通量年平均數據隨深度之變化	23
3.4 懸浮顆粒碳氮濃度及碳氮同位素值分析結果	25
3.5 懸浮與沉降顆粒碳氮元素含量及碳同位素值之關係	26
3.6 碳衰變率之討論與比較	27
第四章 結論	31
參考文獻	53

表目錄

表 2-1	漂浮式沉積物收集器詳細佈放回收資料	-34
表 2-2	錨碇式沉積物收集器詳細佈放回收資料	-35
表 2-3	懸浮顆粒採樣航次時間	-35
表 3-1	依不同採樣航次 CTD 資料所計算之南海混合層及透光層深	度
	資料表	-36
表 3-2	(a) 沉降顆粒碳氮元素、C/N 值及碳氮同位素值隨深度變化	之
	範圍及平均值列表	-37
表 3-2	2 (b) 沉降顆粒質量通量及碳氮通量隨深度變化之範圍及平	·均
	值列表	-38
表 3-3	南海 SEATS 測站各項有關碳之衰變率	.39

圖目錄

圖 1-1	從冰蕊紀錄所得知之過去 42 萬年來,大氣溫度與二氧化	上碳濃
	度之關係圖	40
圖 2-1	南海地形圖	41
圖 2-2	本研究採樣時間圖	42
圖 2-3	漂浮式沉積物收集器樣品處理流程圖	42
圖 2-4	本研究採樣器材	43
圖 2-5	本研究分析之準確度及精確度	44
圖 3-1	表層沉降顆粒各項數據隨季節及深度變化圖	45
圖 3-2	深層沉降顆粒各項數據隨時間變化圖	46
圖 3-3	沉降顆粒各項年平均數值隨深度變化圖	47
圖 3-4	透光層以下沉降顆粒C/N值隨深度變化趨勢圖	48
圖 3-5	懸浮顆粒隨季節及深度變化圖	49
圖 3-6	懸浮顆粒與表層沉降顆粒之 POC 對 TN 數據比較圖	50
圖 3-7	懸浮顆粒與沉降顆粒之碳同位素值關係圖	51
圖 3-8	3 南海 SEATS 測站與世界各地 b value 之比較	52

第一章 緒論

本研究探討的主題為南海時間序列測站沉降通量之變化,目的 是希望透過測量沉降及懸浮顆粒的碳氮元素含量、質量通量及碳氮同 位素值來討論南海顆粒態物質隨季節及深度的變化趨勢,並對生物幫 浦所引致的生地化機制做一初步的探討,以增加我們對邊緣海域顆粒 碳循環的了解。

1.1 二氧化碳對氣候的影響

細觀地球歷史,地球氣候的變遷源於數千萬年來自然事件的發 生,但今日,人類的活動卻立即而明顯地影響了地球氣候。因人類活 動所造成的溫室氣體迅速地排放到大氣中,本應散發到太空中的熱能 變得較難排出,使原來的溫室效應更加強化,導致了地表平均溫度的 上升,也就是所謂的全球暖化現象。全球溫度的上升會造成氣候的劇 烈變化,而區域性的氣候變化會改變森林生態、農獲量及水供應量, 並威脅人類居住及危害當地生態體系 (Houghton et al., 2001)。

大氣中主要的溫室氣體有二氧化碳、氟氯碳化合物、甲烷、氧化 亞氮等等,其中二氧化碳對全球溫室效應的貢獻百分比約占所有溫室 氣體的55%,影響最大。且由前人文獻可知,二氧化碳的多寡與地球 氣溫的變化,息息相關 (圖1-1: Petit et al., 2000; Barnola et al., 2003)。 自工業革命後,人類大量使用化石燃料,已使得大氣中二氧化碳濃度

由工業革命前的280 ppmv增加至2009年的388 ppmv (Neftel et al., 1985; Keeling and Whorf, 2004; Mauna Loa Record, 2009)。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108 ppmv。根據國際政府氣候變遷委員會 (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±0.2°C。而科學家更預測,如果大氣中的二氧化碳增加一倍, 由於溫室效應造成地球的升溫,可達到3°C (Richard, 2004)。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淹沒,亦改變了現今的氣候型態,如颱風 強度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,更間接引起社會、經濟等種種問題。因此,人為二氧化碳所 造成的問題及其去處,需要我們更加重視。

1.2 海洋碳循環之機制

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。大 氣中的碳儲存量為6仟億噸 (600 GtC; 1 Gt = 10¹⁵ g),陸地生物圈為5 仟5佰億噸 (550 GtC),而海洋中的碳儲存量為39兆8仟億噸 (39800 GtC)。海洋的碳儲存量遠高於大氣及陸地生物圈兩者總和 (Siegenthaler and Sarmiento, 1993),因此海洋微小的變動,便足以牽 動大氣中二氧化碳濃度大幅度的改變。所以如果要更瞭解大氣中二氧 化碳濃度的變化趨勢,就必須從引致海洋碳循環變化的諸種作用和機 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,進而能降 低部份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,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,但是仍有小部分的有機質(~10%),會沉 降至較深的海水中,甚至還有極少的部分 (~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。因物理幫浦所儲存的碳 隨溫鹽環流最終還是回到大氣中(其時間尺度大約僅在1000年左右) 所以對儲存大氣中二氧化碳的效益而言,生物幫浦機制相對來說較為 重要。本研究於南海北部SEATS時間序列測站 (見下),收集沉降顆粒 及懸浮顆粒,加以分析並進行討論,希冀了解海洋中生物幫浦的機制。 1.3 研究目的

鑑於海洋碳循環,為瞭解大氣二氧化碳濃度變化趨勢的研究中之

一不可或缺的角色,因此,全球海洋學家自1988至2003年,進行了一 大規模的聯合全球海洋通量研究 (Joint Global Ocean Flux Study, JGOFS)。此研究的主要目的,就是要了解全球海洋碳通量的時空變 化及控制此變化的生地化機制。而JGOFS的四大主軸 (Buessler, 2001) 之一,為透過在特定海域,進行定點之碳化學與其他生地化及物理參 數的長期時間序列觀測,以研究海洋碳循環隨時間之變化特性及其與 其他參數變化的相關性。因此,JGOFS建構了一個分布於八個不同海 域的時間序列測站所組成的全球海洋時間序列觀測網,並各有其代表 性。而其中唯一位於低緯度邊緣海域的測站:東南亞時間序列觀測站 (South East Asia Time-series Study, SEATS),可補足全球海洋時間序列 觀測網中,無近熱帶貧營養海域觀測資料的問題,因此深受國際海洋 學界所重視,有其一定的重要性。

由於南海對於全球碳循環有一定的影響,所以在 1998 年,於國 科會的資助下,由國家海洋科學研究中心 (海科中心)開始負責執行 東南亞時間序列研究計畫,是繼 KEEP 計畫之後,國家海洋發展的重 點整合計畫之一。SEATS 過去的研究大多針對溶解態無機碳及營養 鹽等生地化參數進行探討,累積的數據和研究成果頗為豐碩,但顆粒 態物質的相關研究則相對較少。若能收集海水中之沉降及懸浮顆粒進 行分析,便能更清楚的描述南海海域中生物幫浦之生地化現象及其控 制因子。

海洋中顆粒性有機碳主要來自浮游生物及陸源碎屑物質,這兩個 部份在海水表層中所佔的比例,隨地區的不同而有所改變。大略來 說,顆粒性有機碳的來源可區分成兩大類,第一類是陸源性來源,經 由河川輸入、大氣沉降的顆粒或海洋陸棚、陸坡區的海底沉積物,因 受水動力及地形的影響,發生了再懸浮作用,形成混濁層所帶來的顆 粒皆統稱為陸源性物質。第二類為自生性來源,在透光層中,浮游植 物進行光合作用,吸收海水中的營養鹽及二氧化碳,經生長作用轉換 成有機物質。生物生長產生的排泄物、生物死亡後的動植物碎屑,以 及顆粒性與溶解性有機碳之間的平衡作用所造成的顆粒狀況,統稱為 海源性物質 (Parsons, 1973)。當碎屑物質較大較重或碎屑與有機物形 成膠結狀物質時,會向海中深處沉降,這些物質稱之為沉降顆粒。而 由他處傳輸而來 (如河川輸入或大氣沉降) 或由碎屑物質於沉降過 程中分解形成的一些密度較小的顆粒,可以懸浮態存在於水中,這些 物質則稱之為懸浮顆粒。因此,探究顆粒態物質的來源,可幫助我們 更了解研究地區的生地化狀況。

本研究利用兩種沉積物收集器及過濾海水方式收集南海 SEATS 測站之沉降及懸浮兩種顆粒,透過測量沉降顆粒通量、有機碳氮元素 含量及碳氮同位素值等參數來討論南海顆粒態物質隨季節及深度的

變化趨勢及生物幫浦所引致的生地化機制。

1.4 分析項目及其應用簡介

本研究依標本性質分別分析其質量通量、碳氮元素含量及碳氮同 位素組成。碳氮元素含量分析部份包含總碳 (TC wt%)、有機碳 (POC wt%) 及總氮 (TN wt%)。同位素組成部分則包含有機碳同位素值 (δ¹³C) 及總氮同位素值 (δ¹⁵N)。

C/N 值 (有機碳與氮莫爾數之比值) 可顯示物種的來源 (Jeffrey et al., 1983; Hayes, 1993; Middelburg and Nieuwenhuize, 1998), 例如陸 源物質有機碎屑的 C/N 值較高 (>10),而海洋浮游動植物的平均化學 組成中, C/N 值則接近 6.63 (Redfield et al., 1963)。另外, 碳有¹²C及 ¹³C 兩種穩定同位素,分辨顆粒為海源或陸源性物質,可利用有機物 的碳同位素當做追蹤劑。陸源植物因光合作用路徑不同,大致分為 C3 及 C4 (依不同固碳作用路徑區分) 植物。而海水中浮游植物則以 C3 植物為主。C3 植物在行光合作用時會產生 3 個碳的中間物,碳同 位素值在-31 ‰~-21 ‰之間,C4 植物在行光合作用時會產生4 個碳的 中間物,碳同位素值介於-24 ‰~-14 ‰之間 (Cerling, 1984)。一般而 言,海生植物的碳同位素值約為-20‰ (Sackeet and Thompson, 1963; Hunt, 1966), 陸源物質的碳同位素值則低於-25 ‰ (Craig, 1953; Degens, 1969)。因此, 有機碳同位素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,更可以計算出沉積物中陸 相與海相有機碳的相對含量 (Shultz and Calder, 1976)。

氢有兩種穩定同位素,分別為¹⁴N及¹⁵N,在空氣中,¹⁴N/¹⁵N的 比值為 272 ± 0.3 (Junk and Svec, 1958)。在生地化循環過程中, 含氮 化合物會受到氨化作用、硝化作用及脱硝作用的直接影響。氨化作用 是指生物體平日的排泄物或死亡的屍體,因受細菌分解,將含氮物質 轉化成氨排放到環境中。硝化作用是指某些化合自營性的細菌,可以 透過化學作用,將氨轉變為亞硝酸鹽後,再將其轉成硝酸鹽,可供其 他種生物使用。脫硝作用則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。 脱硝作用發生的同時亦伴隨著固氮作用,此時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,將氮轉換成生長所需要之養 份。上述三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 氮同位素值平均為 5.7±0.07 ‰,比空氣重約 5~6 ‰,主要就是脫硝 作用所造成 (Wada et al., 1975; Liu and Kaplan, 1989)。

在海水中顆粒性有機物的來源主要有浮游植物、浮游動物、細菌 及其他生物碎屑,因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,會受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海洋性硝酸鹽,氮同位素值為 6~7‰。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,亦可求得因固氮作用所帶來新生產 力的相對比例。

第二章 研究地點、研究材料及分析方法

2.1 研究地點

本研究所探討的海域,南海,為全世界最大的邊緣海。一般而言, 邊緣海是指位於大陸邊緣與開放性大洋之間的海域。雖然邊緣海面積 僅佔全世界海洋表面積的7%,但是經由河川以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° S~22° N,經度105° E~120° E (圖2-1), 為一東北-西南走向的半封閉海盆,其面積為3.5×10⁶ km²,平均深度 1350 m,最深處位於呂宋島西側,達5567 m。在海南島東面與南面的 南海海面上,散佈著數百個大小不等,並由珊瑚礁構成的島、礁、灘、 沙,和暗沙。依不同位置,分為四群,即東沙群島、西沙群島、中沙 群島、南沙群島,加上中沙群島東側160浬處的黃岩島,合起來稱為 南海諸島 (陳,2001)。

南海海水主要是經由呂宋海峽和西北太平洋海水進行交換,東邊 可經明多羅海峽與蘇祿海相連,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及巽他海峽作為與印度洋海水交換 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,秋冬季節因強大的大陸冷高壓盤據蒙古, 順著高壓梯度的空氣流動以及科氏力的影響,在中國華北地區的風向 是西北,華中地區轉為正北,華南以南轉為東北,故於此稱為東北季 風;夏季時則正好相反,形成西南季風,風向分明 (Jing et al., 2007)。 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 9 m/sec,明顯較夏季西南季風 6 m/sec 為強 (Hu et al., 2000)。

2.2 研究材料

本研究的樣品分為沉降顆粒及懸浮顆粒兩種,依收集目的分別收 集表層至底層水層中不同深度的樣品加以分析。採樣位置為 SEATS 測站 (圖 2-1),測站經緯度與南海時間序列主要測站相同 (18°15' N; 115°50'E),收集時間介於 2007 年 1 月至 2009 年 7 月間 (圖 2-2)。

2.2.1 表層沉降顆粒

本研究利用漂浮式沉積物收集器 (Floating trap,圖 2-4 (a)) 採集 海洋中表層之沉降顆粒。漂浮式沉積物收集器是以隨波逐流方式佈放 於測站表層,此佈放方式可大為減少錨碇式沉積物收集器於上層海洋 中因海流等因素所造成的沉降顆粒收集效率問題 (Buesseler et al., 2007a)。為比較透光層以上及以下深度之生物幫浦現象,佈放深度訂 為 30 m、100 m 及 160 m,每次收集時間約為 32~48 小時不等,詳細 佈放資料見表 2-1,從 2007 年 1 月至 2008 年 12 月間,共佈放五次。 如以 3、4、5 月為春季,6、7、8 月為夏季,9、10、11 月為秋季, 12、1、2 月為冬季來區分,則漂浮式沉積物收集器的佈放時間涵蓋 了全年的四個季節。

漂浮式沉積物收集器於佈放前,須先採集位於佈放地點之相同佈 放深度的海水,過濾後,每20L海水內加入1000gNaCl作為鹵水。 佈放前將鹵水注入2L之收集管內,並為了防止沉降顆粒內的微生物 及浮游生物所造成的影響,另加上12mL的Formadhyle做為保存劑。 其中,收集管分為滴濾式及封閉式。沉積物收集器回收後,於研究船 上將封閉式收集管內的水樣樣品過濾於GFF (Glass Microfiber Filter,直徑25mm,孔徑0.7μm)濾紙上,滴濾式收集管中的樣品則 直接過濾在裝於管底的PC (Polycarbonate,直徑90mm,孔徑0.4μm) 濾紙上。濾紙樣品經去離子水去除鹽分後,冷凍保存,航次結束後帶 回實驗室進行後續處理。

樣品帶回實驗室後,由於浮游動物會影響所收集沉降顆粒通量之 計算及後繼各項分析 (Lee et al., 1988),因此必須先挑除樣品中體型 較完整的物種,如橈腳類 (copepod)、翼足類 (pteropod)或小型魚類 等,以去除非沉降顆粒之生物干擾因素 (Buesseler et al., 2007a)。挑

選完成再進行冷凍乾燥,結束後可利用 PC 濾紙樣品進行秤重及通量 計算,GFF 濾紙樣品可作為元素分析及同位素分析等實驗項目之用。 總碳及總氮之元素含量測定樣品不需酸化,放入錫盒中包覆成圓球狀 即可進樣。而有機碳之元素含量及同位素值測定樣品在進樣前須經酸 化處理。詳細流程如圖 2-3。

2.2.2 深層沉降顆粒

本研究利用錨碇式沉積物收集器 (Sediment trap) 採集海中深層 之沉降顆粒。錨碇式沉積物收集器是以錨碇定點、時間序列的方式收 集海水中的沉降顆粒。詳細佈放資料見表 2-2,從 2008 年 6 月至 2009 年 7 月,連續佈放兩次,為期一年。沉積物收集器主要的收集深度分 別為 2000 m 及 3500 m。本研究所用之沉積物收集器為 PPS-5/2 (圖 2-4 (b)),收集面積為 1 m²,可裝置 24 個收集杯,各收集杯收集天數 皆設定為 8 天。

錨碇式沉積物收集器的收集杯內所使用的防腐劑為於實驗室過 濾配置之高鹽度的海水鹵水(1L的過濾海水中加入200gNaCl),並 為了防止沉降顆粒內的微生物及浮游生物所造成的影響,另加入 HgCl(1L的過濾海水中加入1g)做為保存劑。沉積物收集器回收之 後,立即將樣品保存於研究船上5℃的冷藏櫃中,航次結束帶回實 驗室進行後續處理。 處理收集杯中之沉積物樣品時應先靜置,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予保存,其他樣本以1mm 的篩網進行過篩,篩除非沉降顆粒之體型較完整的橈腳類、翼足類或 小型魚類等,以去除非沉降顆粒之生物干擾。過篩後的樣品利用分樣 器將樣品等分成數等分,提供後續相關的分析使用。

將樣品過濾於 GFF 濾紙上,經去離子水去除鹽分後,冷凍乾燥, 取出秤重即可得樣品淨重,再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 (Mass Flux (mg m⁻² d⁻¹))。根據前人研究中,由 碳化學實驗室量測而得的通量與海科中心量測的數據相比 (梁, 2007),其 r²=0.96,相關性相當良好,所以為了求數據發表的一致性, 本文所使用之通量數據皆為國研院海科中心災防組所提供。

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混合均 勻後再行取樣。有機碳之元素含量及同位素值測定標本在進樣前須經 酸化處理。

2.2.3 懸浮顆粒

本研究利用輪盤採水器搭配 SeaBird 的溫鹽深探測儀 (conductivity-temperature-depth (CTD) rosette) 系統 (圖 2-4 (c)),採集

海中的懸浮顆粒。輪盤採水器上可掛載不同體積的 Go-Flow 採水瓶 (圖 2-4 (d)),於上收時採集樣品。於 2007 年 1 月至 2008 年 7 月間共 採集四次,採樣時間見表 2-3,涵蓋了全年的四個季節。

懸浮顆粒採樣工作於輪盤採水器上收至研究船後進行。首先將海水樣品裝於已清洗過之 2.38 L Nalgene 採水瓶內,依使用目的過濾不同升數的樣本於 GFF 濾紙上,經去離子水去除鹽分後,挑除較大的非懸浮顆粒體,並冷凍保存,待回實驗室再進行後續處理。

回實驗室後,首先進行冷凍乾燥,完成乾燥後即可進行分析,進 樣前處理方式與表層沉降顆粒相同。

2.2.4 有機碳樣品酸化步驟

為測得有機碳之元素含量及同位素值,樣品須先經過酸化步驟, 去除樣品中之無機碳,始能測定。本研究之樣品分為直接過濾於濾紙 上之濾紙樣本(表層沉降顆粒及懸浮顆粒)及細粉末狀樣本(深層沉 降顆粒)兩種。濾紙樣本酸化步驟為直接將濃度為2N的鹽酸均勻滴 於其上,而細粉末狀樣本則需以刮勺秤取適當重量(視樣本性質而定) 放入銀盒內,將2N的鹽酸滴於其中。此時樣本中之碳酸鈣會反應成 二氧化碳,再將樣品置入真空烘箱(設定恆溫為50°C)去除水分及 酸。如此反覆三次以確保完全去除無機碳,最後一次放入真空烘箱時 需置放較長時間(約6小時)以確保無酸殘留。酸化後之濾紙樣本需

放入錫盒中包覆成圓球狀,粉末樣本則連同銀杯包覆成圓球狀後,可 繼續進行元素分析及同位素分析。

2.3 分析方法

2.3.1 總碳、總氮及有機碳之元素含量測定

本研究碳和氮之元素含量使用元素分析儀 (Euro EA 3000) (Elemental Analyzer, EA) 進行分析。測定前,將載流氣體 (高純度氦 氣: 99.9995%) 壓力調至 80k Pa,讓儀器進行內部管路測漏。通過測 漏之後進行升溫,將第一反應管的溫度設定為 980°C,第二反應管的 溫度設定為 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。

完成升溫程序後, 等待約半小時使熱傳導偵測器 (Thermal conductivity detector, TCD) 的讀值穩定並歸零,儀器即可進行分析動 作。測定樣品前,為了將未反應的藥品或是殘留氣體趕出,先將反應 管空燒2~3次。之後秤取6份不同重量 (0.5~1.5 mg) 的化學合成標準 品 (見下) 活化反應管並觀察分析數值是否穩定。

元素的含量組成無法直接求得,須靠檢量線回推計算。本研究主要以標準品 Acetaniliede (C = 71.09 %; N = 10.36 %) 建立檢量線,氮含量較高的樣品則搭配另一標準品 Urea (C = 20.00 %; N = 46.63 %) 進行測定。實驗過程中每隔十個樣品插入一個標準品進行校正以確保

數據品質。分析時,稱取八個不同重量 (0.3~1.5 mg) 的標準品做為 檢量線,而沉積物樣品則稱取適當重量 (KK8A 的樣本約秤取 8 mg; KK8B 的樣本約秤取 7 mg) 作測定。秤重完之樣品以錫杯 (總碳及總 氮分析) 或銀杯 (有機碳分析,樣品需經酸化) 包覆成圓球狀,將樣 品置入第一反應管。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,將樣品中的碳 和氮轉變成 CO₂和 NO_x。其中未完全氧化的 CO 和 NO 被氧化銀鈷 (Silver Cobalt Oxide) 所吸附。載流氣體把燃燒後產生的氣體帶往第 二反應管 (填充銅絲) 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 (Gas Chromatography column),依不同的吸 附特性進行分離。分離出來的 N_2 及 CO_2 先後由載流氣體帶往 TCD 檢測含量,再將 TCD 所得的信號經面積轉換後即可計算出碳、氮的 百分比含量。

於本研究中,分析樣品時所插入之標準品 Acetaniliede 碳及氮的 元素分析之準確度與精確度分別為 71.23 ± 2.87 %及 10.36 ± 0.44 % (標準品 Acetaniliede 碳及氮之元素含量標定值分別為 71.09 %及 10.36 %) (圖 2-5 (a))。由數據顯示,本研究之元素分析具有良好的準確度與 精確度。

2.3.2 碳、氮同位素分析

本研究使用元素分析儀和穩定同位素比值質譜儀 (VG OPTIMA) (Isotopic Ratio Mass Spectrometer, IRMS),進行連接,並分析有機碳及 氮同位素的組成。同位素的測定結果以δ值表示。

同位素值δ的定義如下:

 δ (‰) = [(R_{sample} - R_{reference})/R_{reference}]*1000

R_{sample} = 樣本氣體的同位素比值

R_{reference}= 參考氣體的同位素比值

同位素分析所使用的 δ¹³C 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)。

同位素分析所使用的 δ^{15} N 工作標準樣無法直接購得,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 的標準品是使用大氣中的 15 N/¹⁴N 的比值。本研究採用高純度的氮氣 (99.9999%) 作為參考氣體,以標準品 USGS-40 (L-glutamic acid, δ^{13} C = -26.20‰; δ^{15} N = 4.50‰)、IAEA-N-1 (Ammonium Sulfate, δ^{15} N = 0.40‰) 和 IAEA-NO-3 (Potassium Nitrate, δ^{15} N = 4.70‰) 進行同位 素值標定,經過反覆測定後,高純度氮氣的氮同位素值為0‰。

本研究受儀器限制, 需控制工作參考樣氣體量和樣品燃燒後產生 的氣體量, 使其相近, 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, 所以碳同位素值及氮同位素值必須分開測定。

由於氮氟在銅絲中進行還原反應時會產生同位素分化的現象,所 以必須將還原管柱之溫度設定在650°C。測定欲分析樣品前,先以標 準品 USGS-40 較正同位素值,測定樣品時每隔數個樣品插入一個標 準品作為校正。碳同位素樣品需經酸化,而由於顆粒態氮主要以有機 氮為主,無機氮佔的量很少,故本研究忽略不計無機氮所造成的影 響,因此氮同位素樣品部分,秤取所需重量後進樣即可,不需酸化。

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 CO₂和 N₂經由氣相層析管柱,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。在測定的過程中,儀器會交替測定樣品氣體 及參考氣體的同位素比值,所以必須事先控制 N₂和 CO₂分離時間以 及參考氣體進入質譜儀的時間。而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 N₂同位素值之後儀器會有一個自動 切換電壓及磁場的動作,以接續碳同位素組成的測定。分析的流程依 序為測定 N₂ 參考氣體之同位素值、樣品 N₂之同位素值、樣品 CO₂

之同位素值和 CO2 參考氣體之同位素值。

於本研究中,分析樣品時所插入之標準品 USGS-40 碳及氮的同 位素分析之準確度與精確度分別為-26.15 ± 0.14 ‰及 4.49 ± 0.16 ‰ (標準品 USGS-40 碳及氮之同位素標定值分別為-26.20 ‰及 4.50 ‰) (圖 2-5 (b))。由數據顯示,本研究之同位素值分析具有良好的準確度 與精確度。

第三章 結果與討論

本研究中沉降顆粒的收集深度分為表層及深層兩種方式。FT-3~6 表層沉降顆粒收集樣本經²³⁴Th 校準計算,收集效率 (Trapping efficiency)為 0.81~1.19 (台大魏老師提供之數據),相當良好。深層 沉積物收集收集器因佈放於較深位置 (2000 m 及 3500 m),海流所導 致的收集器傾斜問題較小,並經比對串列上掛載的流速儀資料,顯示 實際佈放深度相當接近於預定佈放深度 (國研院海科中心災防組提 供之資料)。

3.1 表層沉降顆粒碳氮元素含量、C/N 值、質量通量、有機 碳通量及碳氮同位素值隨時間及空間之變化

表層沉降顆粒使用漂浮式沉積物收集器收集樣本,所佈放之深度 分別為 30 m、100 m 及 160 m。其有機碳元素含量 (POC wt%)、總氮 元素含量 (TN wt%)、C/N 值 (C/N)、質量通量 (Mass flux)、有機碳 通量 (POC flux)、碳同位素值 (δ^{13} C) 及氮同位素值 (δ^{15} N) 隨季節及 深度的變化見圖 3-1 (a)~(g)。

由圖可知,於元素含量部份,有機碳及總氮之春夏季值大致上稍高於秋冬季值,可能是因冬夏生物族群不同所導致,例如,南海冬季 營養鹽較為充足,海中的浮游植物以矽藻 (diatoms) 和鈣板藻 (coccolithophores) 為主;到了夏季營養鹽較為貧乏,浮游植物以渦鞭

毛藻 (dinoflagellates) 和藍綠藻 (cyanophytes) 為主 (Ning et al., 2004; Chen, 2005),也因此改變了沉降顆粒中碳氮元素的組成。

C/N值部份,大致上隨深度增加而遞增,並於30m及100m有 較為相近的值。顆粒在沉降的過程中,含氮部份會優先分解,因此 C/N值於表層的變化取決於氮的各種反應。由於固氮、氨化、硝化及 脫硝作用於透光層中會同時進行,因此30m及100m之C/N值較為 相近。於透光層以下,因顆粒沉降時含氮部份以氨化及脫硝作用為 主,因此C/N值明顯增加。

質量通量及 POC 通量部分,皆隨深度增加而減少,且在 100 m 以下,數值皆快速遞減,主要是浮游動植物於透光層以上同時進行生 長及沉降分解作用,而於透光層以下則以沉降分解作用為主。各項通 量之秋冬季值均高於春夏季值,主要受東北季風及季節溫差之影響。 因為隨著海面冷卻及強風吹拂所引起之垂直混合,可將較深海水之營 養鹽往上補充,加以東北季風可能為海中浮游生物帶來陸源物質,使 表層營養鹽濃度變高,因此浮游生物較易生長,也使沉降顆粒各項通 量增加。

碳同位素值部份,皆隨深度之增加而變輕,此與我們一般所認知,在顆粒沉降分解的過程中,細菌偏好分解同位素較輕的有機物質的觀念,恰好相反。關於此點,在過去的文獻中,曾做過相關研究討

論 (Altabet et al., 1991; Nakatsuka et al., 1997),並提及此種現象應是 由於細菌在降解的過程中,雖然會先分解碳同位素值較輕的沉降顆 粒,但由於在沉降過程中,沉降顆粒集聚了多量碳同位素較輕的細微 有機質,使得碳同位素值隨深度之增加反而變輕。另外,表 3-1 註明 了不同出海航次中依下放 CTD 資料所計算出來的混合層深度 (中山 大學碳化學實驗室提供),可與圖 3-1 比較得知,冬季時,隨著混合 層深度的加深,其同位素值亦在 30 m 及 100 m 之處有相近的數值。 因此,碳同位素亦可反映測站之生地化現象的改變。

海水中氮同位素值的變化取決於浮游生物所使用的氮營養鹽來 源。生物所使用之海洋性營養鹽的氮同位素值介於 6~7 ‰之間,而行 固氮作用的浮游植物,氮同位素值約為-2~0 ‰之間。南海是個貧營養 鹽的海域,夏季由於海水層化分明,使得透光層中海水之營養鹽無法 由較深海水獲得補充,所以部份浮游植物會行固氮作用,將大氣中的 氦氣 (δ¹⁵N約為0‰)轉換為生長所需要的氮鹽 (Deutsch et al., 2001; Chen et al., 2003; Wong et al., 2002; Wong et al., 2007)。冬季則因為海 水溫度低及東北季風的增強,使得混合層增厚,透光層中的營養鹽獲 得補充,浮游植物可使用較深海水的營養鹽 (δ¹⁵N約為 6~7‰)進行 生長,因此生物體內氮同位素應較夏季重。由表層沉降顆粒之氮同位 素值結果可知,夏天表層沉降顆粒樣本的氮同位素值的確較冬天輕。

離開表層後,氮同位素值皆有變重的趨勢,則是位於較深處的浮游植物使用較深海水之氮營養鹽,以及細菌降解作用所造成。

依據前人文獻(施,2004; Chou et al., 2006),南海夏天的浮游植物中有著具固氮能力的束毛藻(trichodesmium),而在夏季表層氮同位素值較其他季節輕。因此,氮同位素值的此種變化,亦可反映南海 夏季固氮作用可能較為旺盛。

3.2 深層沉降顆粒碳氮元素含量、C/N 值、質量通量、有機碳通量及總氮通量之分析結果

深層沉降顆粒使用錨碇式沉積物收集器收集樣本,所佈放之深度 為 2000 m 及 3500 m。在 KK8B,3500 m 深的 Trap 由於機件控制閥 故障,無法收集到樣本,因此,下列有關 3500 m 深的相關討論僅能 以 KK8A 的數據為主。深層沉降顆粒樣本分析結果中,有機碳元素 含量、總氮元素含量、C/N值、質量通量、有機碳通量及總氮通量隨 時間的變化繪於圖 3-2 (a)~(f)。以上各項數值,在 2000 m 與 3500 m 深度均頗為相近,彼此間隨時間變化之趨勢也頗為一致。如圖所示, 相較於 2000 m 深之結果,3500 m 深的各項數據變化趨勢,均較穩定。 3.3 沉降顆粒碳氮元素含量、C/N 值、質量通量、有機碳通 量及總氮通量年平均數據隨深度之變化

取表層及深層沉降顆粒之有機碳元素含量、總氮元素含量、C/N

值、質量通量、有機碳通量及總氮通量作整年平均(詳細數據列於表 3-2(a)及(b)),並隨深度繪圖(圖 3-3(a)~(f))。

碳氮元素含量及 C/N 值之圖中,加入了海底表層沉積物 (Core Top 1 cm (C station: 17°60' N, 115°30' E)) 的分析結果。由圖可知, 在 100 m 以上,因浮游生物同時進行生長及沉降分解作用,因此下降的 趨勢較為緩和。在100m以下,因以沉降分解作用為主,元素含量快 速減少,於2000 m~3500 m 的深度間趨於穩定,原因與通量變化相 同。C/N 值趨勢則與元素含量相反,於100m以下隨深度增加,則是 因為在沉降顆粒分解的過程中,氦會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)。水深 30 m 到 100 m,其 C/N 值平均值分別為 5.24 和 5.67 (表 3-2(a)),比海洋 沉降顆粒 C/N 值平均約 7.1 還低, 推測為受到浮游植物行固氮作用, 微生物進行硝化作用,以及此深度之沉降顆粒尚未完全分解的影響, 所以 TN 濃度較高,相對 C/N 值會較低。而海底表層沉積物的碳氮 元素含量較深層沉降顆粒來的稍低,主要是因海底表面沉積物所代表 的時間尺度均在百年以上,加上受早期成岩作用的影響,使得元素含 量有所改變。但表層沉積物之 C/N 值仍相當接近 3500 m 的值。

各項通量部分,皆隨深度增加而快速遞減,而介於 2000 m~3500
m 深度間幾為定值,主要是因為大部份的沉降顆粒約在 1000 m 以上 已被降解完畢 (陳, 1994; Sarmiento et al., 1995)。

將本研究 160 m、2000 m 及 3500 m 的 C/N 值對深度作迴歸分析, 可得到一條較能代表測站 C/N 值觀測資料的函數。SEATS 測站的 C/N 值隨深度之變化可表為下式: C/N = 7.6 + 0.4z, 其中 z 為深度 (以 km 計)。而在前人研究中指出 (Schneider et al., 2003), 將全球海洋 POM (Particulate Organic Material) 的 C/N 值對深度作線性迴歸,可得下式: C/N = 7.1 (± 0.1) + 0.2 (± 0.1) z。由上可知在南海 SEATS 測站深度每 增加1km,C/N值增加0.4個單位,稍大於全球海洋隨深度增加1km, C/N 值增加 0.2 個單位 (圖 3-4)。依據前人文獻, 南海北部 M2S 測站 於冬季有明顯陸緣物質輸入 (包含碳酸岩碎屑) (胡, 2006; Liu et al., 2007a),除了造成 C/N 值上升 (Schneider et al., 2003),因受岩屑效應 (Ballast effect) 影響,沉降顆粒中有機碳的部分較難被細菌分解,亦 造成 C/N 值之增加 (Passow and Rocha, 2006; Engel et al., 2009a; Engel et al., 2009b; Lee et al., 2009)。SEATS 测站位於南海北部中央,可能 受鄰近大陸棚所帶來再懸浮顆粒影響,因此南海 C/N 值隨深度之增 加量稍大於全球平均。

3.4 懸浮顆粒碳氮濃度及碳氮同位素值分析結果

懸浮顆粒樣本分析結果中,POC 濃度 (POC μM)、TN 濃度 (TN

25

μM)、碳同位素值及氮同位素值隨季節及深度的變化見圖 3-5 (a)~(d)。由圖可知, POC及TN濃度大約於75m以上,變化較大, 100m以下趨於穩定,原因亦為浮游動植物於透光層以上進行生長及 沉降分解作用,於透光層以下顆粒以沉降分解作用為主。

碳同位素值部份 (除 SP-1 500 m 處有一異常低值),其同位素值 亦隨深度增加而逐漸變輕。氮同位素值部份,隨深度增加而變重。而 其季節變化趨勢為夏季較輕,秋季較重,原因亦為南海夏季固氮作用 較為旺盛所致。由以上結果可知,懸浮顆粒與表層沉降顆粒碳氮同位 素值分析數據之趨勢大致相同。

3.5 懸浮與沉降顆粒碳氮元素含量及碳同位素值之關係

雖有前人討論懸浮及沉降顆粒性有機物的關係(胡,2006;Liu et al.,2007a),但是在不同深度、地點及時間的情況下進行探討。之前 普遍認為,懸浮及沉降顆粒是由不同的機制控制,而在同深度、地點 及時間的狀況,其相互關係則迄無相關研究。本研究之表層沉降顆粒 及懸浮顆粒皆於同航次地點採集,因此,此節將對懸浮及沉降顆粒相 關性之結果做一綜合性的討論。

將懸浮顆粒 POC 對 TN (單位為µM) 的數據分為 0 至 160 m 及 160 m 以下至 1000 m 作關係式,並與表層沉降顆粒 POC 與 TN (單位 為 mole) 的關係式比較 (圖 3-6)。由圖可知, 0~160 m 的懸浮顆粒與

26

表層沉降顆粒有類似的斜率 (POC = 3.32 (TN) + 0.51 及 POC = 3.00 (TN) + 0.76)。再將相同時間相同水層,懸浮顆粒與沉降顆粒之碳同位 素值做圖,發現亦有相對良好的關係 (圖 3-7, r² = 0.74)。由於碳氮 含量的比值及有機物的碳同位素皆可顯示物種的來源,因此,同深度 同時間沉降顆粒與懸浮顆粒間之良好相關性,應是由於懸浮顆粒並不 是恆久不變懸浮於水層中,而是由現地沉降顆粒分解而來,因此,沉 降顆粒的變化,也會造成懸浮顆粒組成的改變。再由沉降顆粒及懸浮 顆粒碳同位素之差異可知,在表層海水中,懸浮顆粒碳同位素值較沉 降顆粒輕 1.55 ± 0.46 ‰。因此,沉降顆粒沉降分解,一部份分解為懸 浮顆粒的過程中,同位素值約變輕 1~2 ‰。

3.6 碳衰變率之討論與比較

將本研究中,於160 m 的 POC 通量數據依時間分為四季,加總 平均後,作為此研究之輸出生產力 (Export Production, EP): 84 mgC m⁻² d⁻¹。此數據介於前人所發表的新生產力 (New Production, NP) (30~260 mgC m⁻² d⁻¹; Chen, 2005) 範圍內,但稍大於經由模式計算的 結果 (42~78 mgC m⁻² d⁻¹, Liu et al., 2002)。再將前人文獻中之基礎生 產力 (Primary Production, PP) 資料 (Spring: 260 mgC m⁻² d⁻¹, Summer: 190 mgC m⁻² d⁻¹, Autumn: 280 mgC m⁻² d⁻¹, Winter: 550 mgC m⁻² d⁻¹; Chen, 2005. Annual Average: 406 mgC m⁻² d⁻¹; Liu et al., 2007b. Summer: 390 mgC m⁻² d⁻¹, Winter: 546 mgC m⁻² d⁻¹; Ning et al., 2004.) 平均,作為 此研究之總合基礎生產力 (Integrated Primary Production, IPP): 375 mgC m⁻² d⁻¹。加上 3500 m 的平均有機碳通量: 4.2 mgC m⁻² d⁻¹,利用以 上三個值可用來計算南海的各項有關碳之衰變率,詳列於表 4-3。

b-value (可由 Martin equation: $F_Z = F_{160} (Z/160)^{-b}$ 計算而得) 為通 量衰減值,其值越大,海洋沉降顆粒在沉降分解的過程中,通量衰減 量越大。南海的 b-value 為 0.97, 介於 Martin Curve 所計算的範圍內 (Average: 0.86, Range: 0.64~0.97; Martin et al., 1987)。此值亦在赤道太 平洋,阿拉伯海,以及南大洋的觀測值範圍內 (b=0.60~1.04),稍低 於 NABE (North Atlantic Bloom Experiment) 測站 (b = 1.28; Berelson, 2001) 及 OSP (Ocean Station Papa) 測站觀測值 (b = 0.98), 稍高於 KNOT (Kyodo Northwest Pacific Ocean Time-Series) 測站觀測值 (b= 0.83)、HOT (Hawaii Ocean Time-series) 測站觀測值 (b=0.65) 及 BATS (Bermuda Atlantic Time-series Study) 測站觀測值(b = 0.79; Honda, 2003)。介於最近在 VERTIGO (Vertical Transport in the Global Ocean) 計畫中,於 ALOHA 及 K2 測站利用漂浮式沉積物收集器所獲 得資料的觀測值 (ALOHA: b = 1.33 ± 0.15 and K2: b = 0.51 ± 0.05; Buesseler et al., 2007b)。由以上資料可知, 南海的通量衰減值相對於 全球平均通量衰减值而言,相當接近 (圖 3-8)。

e-ratio (POC flux at 160m/IPP) 為輸出比率,其值越大,表示有機

碳顆粒物質由海洋表層傳輸至透光層底部的量越多。南海的 e-ratio 為 0.22, 介於前人所發表的 f-ratio (N/P = 0.12~0.47; Liu et al., 2002 and Chen, 2005) 及全球海洋 f-ratio 的範圍中 (< 0.1~0.5; Antia et al., 2001)。生產力高時 e-ratio 較高;生產力低時 e-ratio 相對也較低 (Eppley and Perterson, 1979), 而季節變化較明顯的區域, 其 f-ratio 亦 較高 (Francois et al., 2002)。在相同海域,因為季節不同,海裡浮游 生物的種類也會有所改變。夏季海水較為溫暖並且較易發生層化現 象,因受到海水營養鹽限制,浮游生物的數量較少且體型較小。於此 時期海中食物鏈過程較長,且因生物體型小,死亡後容易被細菌分 解。在夏季,大部份的有機物質會在透光層內被分解,所以 e-ratio 較低。反之,冬季海水較冷,混合層較深,透光層中的營養鹽受混合 作用較易由底層補充,浮游生物的數量較多且體型較大,如矽藻。於 此時期海中食物鏈過程較短,且因生物體型大,死亡後較不易被細菌 完全分解,所以在冬季 e-ratio 會較高 (Honjo, 1997; Buesseler, 1998; Laws et al., 2000) •

取 160 m FT-6 及 FT-4 之 POC 通量: 53 mgC m⁻² d⁻¹ 代表春夏季 之 EP, 160 m FT-3、FT-5 及 FT-7 之 POC 通量: 114 mgC m⁻² d⁻¹ 代表 秋冬季之 EP, 再平均前人資料中的 IPP 值 (Ning et al., 2004; Chen, 2005), 計算出春夏季及秋冬季的 e-ratio, 分別為 0.19 及 0.28。從春

29

夏季到秋冬季, e-ratio 增加了 0.09, 表示南海在東北季風影響及季節 變化下, 有機碳輸出率會增加約 47%的量。

p-ratio (POC flux at 3500 m/IPP*100%) 之值越大,表示由基礎生 產力所產生之有機碳顆粒物質可傳輸至海底表層的量越多。S-ratio (F_{Corg}/EP*100%) 之值越大,表示有機碳顆粒物質從透光層底部傳輸 至深層之保存度越好。此研究中,南海的 p-ratio 為 1.11%, S-ratio 為5%,這兩個值亦介於全球海洋中顆粒有機碳垂直通量 (>1.5 km) 平均值中 (p-ratio Average: 1.1%, range: 0.10~8.8%; S-ratio Average: 5.7%, Range: 0.28-30%; Francois et al., 2002)。由於前人文獻中少有南 海各項碳衰變率資料,以上數值可作為將來相關研究的參考依據。

第四章 結論

本研究於 2007 年 1 月至 2009 年 7 月間,利用漂浮式及錨碇式沉 積物收集器分別收集表層及深層的沉降顆粒,並藉由研究船的採水設 備採集過濾不同深度的懸浮顆粒,加以分析,討論生物幫浦在南海作 用的機制與影響。結論分為以下幾點:

1. 表層沉降顆粒分析結果顯示,碳氮元素含量及各項通量主要 受控於沉降分解作用及南海強烈的季節性變化。碳同位素值隨深度增 加而變輕,主要是因顆粒在沉降過程中,集聚了碳同位素值較輕的細 微有機質之故。夏季表層之氮同位素值較其他季節輕,則是因南海固 氮作用在此期間可能較為旺盛之故。深層沉降顆粒分析結果顯示,碳 氮元素含量、C/N 值及各項通量之數據於 2000 m 與 3500 m 深度皆頗 為相近,且彼此間隨時間變化之趨勢也頗為一致。另外,相較於 2000 m 深之數據,3500 m 深的變化趨勢,均較穩定。

2. 沉降顆粒各項年平均數據隨深度變化結果顯示,碳氮元素在 100 m 以下,因以沉降分解作用為主,元素含量快速減少,於 2000 m~3500 m 的深度間則幾無改變。C/N 值隨深度增加變高,主因為沉 降顆粒分解的過程中,氮會優先進行再礦化作用。各項通量因沉降分 解作用,皆隨深度增加而快速減少。由 C/N 值對深度作迴歸分析的 結果可知,南海 SEATS 測站深度每增加1 km,C/N 值增加 0.4 個單

31

位,大於全球海洋隨深度增加1km,C/N值增加0.2個單位。可能原因為受到鄰近大陸棚所帶來的再懸浮顆粒影響。

3. 由懸浮顆粒樣本分析結果可知, POC 及 TN 濃度在 75 m 以 上,變化較大,至 100 m 以下則趨於穩定。碳同位素值隨深度增加而 逐漸變輕,氮同位素值於夏季較輕,秋季較重,與表層沉降顆粒的趨 勢相同。

4. 將懸浮顆粒與表層沉降顆粒的 POC 對 TN 數值作關係式,可 得知 0~160 m 的懸浮顆粒與表層沉降顆粒有類似的斜率。而同時間同 水層中,懸浮顆粒與沉降顆粒之碳同位素值亦有良好關係。此相關性 顯示懸浮顆粒主要是由現地沉降顆粒分解而來。再由沉降顆粒及懸浮 顆粒碳同位素之差異可知,沉降顆粒在沉降分解過程中,同位素值約 變輕 1~2 ‰。

5. 將表層沉降顆粒於 160 m 的 POC 通量數據加總平均作為 EP 值,再將前人文獻中的 PP 資料平均,作為此研究的南海 IPP 值,加 上 3500 m 的平均 POC 通量,可計算南海的各項有關碳之衰變率。南 海的 b-value 為 0.97、e-ratio 為 0.22、p-ratio 為 1.11%、S-ratio 為 5%, 皆介於全球海洋各項碳衰變率所具有的平均值間。再經由計算,南海 春夏季及秋冬季的 e-ratio 分別為 0.19 及 0.28,表示南海在東北季風 影響及季節變化下,基礎生產力輸出率增加約 47%的量。

32

南海是全世界最大的邊緣海,對於全球碳循環有其一定的影響。 本研究於生物幫浦在南海作用的機制與影響進行了初步的探討,相信 亦可為全球海洋碳循環的了解貢獻一份心力。 表 2-1 漂浮式沉積物收集器詳細佈放回收資料。

ID No.	Cruise No.	Deployment-Recovery time	Deployment/Recovery Location
	(Date)		
SEATS-FT3	ORI-821	18:10 1/15-13:10 1/17/2007	18°16' N; 115°40' E/
	(1/12-1/19/2007)	(43 hrs)	18°11' N; 115°44' E
SEATS-FT4	ORIII-1239	18:50 7/30-18:50 8/1/2007	18°14' N; 115°40' E/
	(7/28-8/3/2007)	(48 hrs)	18°02' N; 116°01' E
SEATS-FT5	ORI-845	11:30 10/23-07:30 10/25/2007	18°17' N; 115°30' E/
	(10/21-10/30/2007)	(44 hrs)	18°48' N; 115°21' E
SEATS-FT6	ORI-866	21:08 05/30-16:30 06/01/2008	18°15' N; 115°40' E/
	(05/28-06/06/2008)	(43.4 hrs)	18°33' N; 115°51' E
SEATS-FT7	ORI-887	09:15 12/20-17:20 12/21/2008	18°16' N; 115°41' E/
	(12/18-12/24/2008)	(32.1 hrs)	18°13' N; 115°22' E

表 2-2 錨碇式沉積物收集器詳細佈放回收資料。

Site Name	KK8A	KK8B	
Cruise No.	ORI-866 (05/28-06/06/2008)/	ORI-887 (12/18-12/24/2008)/	
(Deployment/Recovery)	ORI-887 (12/18-12/24/2008)	ORI-907 (07/21-07/25/2009)	
Site Location	18°24' N; 115°52' E	18°21' N; 115°39' E	
Trap Style	Technicap 5/2	Technicap 5/2	
Sampling Cup	8 days per cup; 24 cups totally	8 days per cup; 24 cups totally	
Sampling Depth	1975.61 m and 3467.49 m	1978.74 m and 3479.87 m	
Sampling Time	06/06/2008-12/15/2008	12/24/2008-07/04/2009	

表 2-3 懸浮顆粒採樣航次時間。

Cruise No.	ORI-821	ORIII-1239	ORI-845	ORI-866
Date	1/12-1/19/2007	7/28-8/3/2007	10/21-10/30/2007	05/28-06/06/2008

Cruise No.	Mixed-layer depth	Euphotic Zone depth	
	(m)	(m)	
FT-3 (ORI-821)	80 + 8	71 + 7	
(01/12-01/19/2007)	<u> 00 1</u> 0	/4 <u>±</u> /	
FT-4 (ORIII-1239)	21 ± 4	100 + 9	
(07/28-08/03/2007)	JI <u>†</u> 4	100 ± 0	
FT-5 (ORI-845)	58 ± 5	01 + 6	
(10/21-10/30/2007)	<u> Jo 1</u> J	94 <u>±</u> 0	
FT-6 (ORI-866)	22 ± 5	112 ± 10	
(05/28-06/06/2008)	22 <u>1</u> J	112 ± 10	
FT-7 (ORI-887)	08 ± 7	68 ± 6	
(12/18-12/23/2008)	90 <u>T</u> /	<u>03 i</u> 0	

表 3-1 依不同採樣航次 CTD 資料所計算之南海混合層及透光層深度資料表。

	Depth (m)	POC (wt%)	TN (wt%)	C/N	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁵ N (‰)
FT3、FT4、FT5、	30	15.50~25.70 (21.18)	3.45~5.94 (4.72)	5.05~5.52 (5.24)	-22.23~-21.76 (-21.89)	2.70~5.34 (4.18)
FT6、FT7	100	12.63~22.09 (20.07)	3.19~4.82 (4.16)	4.50~7.12 (5.67)	-23.70~-21.97 (-23.17)	4.68~6.25 (5.38)
	160	11.80~22.42 (17.78)	1.91~3.32 (2.74)	5.89~9.02 (7.68)	-25.09~-23.37 (-23.95)	4.30~6.11 (5.27)
KK8A、KK8B	2000	2.71~5.63 (3.98)	0.36~0.71 (0.53)	7.35~9.89 (8.81)	n.d.	n.d.
	3500	2.39~3.54 (3.22)	0.32~0.47 (0.42)	8.56~9.20 (8.92)	n.d.	n.d.
Bottom sediments	3780	0.92	0.13	8.47	-23.62	5.84

表 3-2 (a) 沉降顆粒碳氮元素含量、C/N 值及碳氮同位素值隨深度變化之範圍及平均值列表。

注:() 內數值為平均值; n.d.表尚未測定。

	Depth (m)	Mass Flux (mg m ⁻² d ⁻¹)	POC Flux $(mgC m^{-2} d^{-1})$	TN Flux $(mgN m^{-2} d^{-1})$
FT3、FT4、FT5、	30	402.95~3627.04 (1587.08)	103.57~725.73 (311.37)	23.92~165.83 (69.64)
FT6、FT7	100	536.49~1476.82 (873.45)	117.48~221.72 (166.93)	24.61~57.43 (35.73)
	160	227.48~1094.79 (508.26)	38.17~129.15 (83.46)	7.56~24.48 (12.70)
KK8A、KK8B	2000	12.20~551.06 (147.99)	0.64~29.11 (5.70)	0.08~3.86 (0.76)
	3500	89.28~250.83 (130.24)	3.07~8.48 (4.17)	0.40~1.09 (0.55)

表 3-2(b) 沉降顆粒質量通量及碳氮通量隨深度變化之範圍及平均值列表。

注:() 內數值為平均值。

表 3-3 南海 SEATS 測站各項有關碳之衰變率。

Integrated primary production (IPP)*	$375 \text{ mgC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
b value**	0.97
e-ratio (POC flux at 160 m/IPP)	0.22
p-ratio (POC flux at 3500 m/IPP*100 %)	1.11 %
S-ratio (F _{Corg} /EP*100 %)	5 %

*由前人文獻資料平均求得 (Chen, 2005, Liu et al., 2007, Ning et al., 2004)

**由 Martin equation 計算而得 (Martin et al., 1987)



圖 1-1 從冰蕊紀錄所得知之過去 42 萬年來,大氣溫度與二氧化碳濃度之關係圖。(改繪自 Petit et al., 2000; Bamola et al., 2003)



圖 2-1 南海地形圖。

(DS: Dongsha Islands (東沙群島); XS: Xisha Islands (西沙群島); ZS: Zhongsha Islands (中沙群島); NS: Nansha Islands (南沙群島))

Sampling Time of Suspended and Sinking particles



圖 2-2 本研究採樣時間圖。

(FT: Floating Trap; SP: Suspended Particles; KK8A & B: Sediment Trap)



圖 2-3 漂浮式沉積物收集器樣品處理流程圖。





(a)





(c)

圖 2-4 本研究採樣器材。

((a) Floating Trap; (b) Sediment Trap; (c) CTD; (d) Go-Flow Bottle)





圖 2-5 本研究分析之準確度及精確度。

((a) 元素分析、(b) 同位素分析。)



圖 3-1 表層沉降顆粒各項數據隨季節及深度變化圖。

((a) POC (wt%); (b) TN (wt%); (c) C/N; (d) Mass flux; (e) POC Flux; (f) δ^{13} C; (g) δ^{15} N)



圖 3-2 深層沉降顆粒各項數據隨時間變化圖。

((a) POC (wt%); (b) TN (wt%); (c) C/N; (d) Mass flux; (e) POC Flux; (f) TN flux)



圖 3-3 沉降顆粒各項年平均數據隨深度變化圖。

((a) POC (wt%); (b) TN (wt%); (c) C/N; (d) Mass flux; (e) POC Flux; (f) TN flux)



圖 3-4 透光層以下沉降顆粒 C/N 值隨深度變化趨勢圖。 (虛線為全球海洋平均 C/N 值,每增加1km,C/N 值增加0.2;實線 為 SEATS 測站 C/N 值,每增加1km,C/N 值增加0.4。)



圖 3-5 懸浮顆粒各項數據隨季節及深度變化圖。((a) POC (μ M); (b) TN (μ M); (c) δ^{13} C; (d) δ^{15} N)



圖 3-6 懸浮顆粒與表層沉降顆粒之 POC 對 TN 數據比較圖。

(懸浮顆粒單位為µM,表層沉降顆粒單位為 mole。)



圖 3-7 懸浮顆粒與沉降顆粒碳同位素值之關係圖。



圖 3-8 南海 SEATS 測站與世界各地 b value 之比較。

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。

- 陳鎮東,2001,南海海洋學,國立編譯館,共506頁。
- 陳鎮東,1994,海洋化學,國立編譯館,共551頁。
- 施詠嚴,2004,南海時間序列測站2002-2004年間溶解態無機碳之時 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。 梁又仁,2008,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,國立中山大學海洋地質及化學研究所碩士論文, 共55頁。

英文部分

Antia, 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, and B. Zeitzschel (2001),
Basin-wide particulate carbon flux in the Atlantic Ocean: Regional export patterns and potential for atmospheric CO₂ sequestration,
Global Biogeochemical Cycles, 15(4), 845-862.

Altabet, M. A., W. G. Deuser, S. Honjo, and C. Stienen (1991), Seasonal and depth-related changes in the source of sinking particles in the North Atlantic, Nature, 354, 136-139.

- Barnola, J.-M., D. Raynaud, C. Lorius, and N. I. Barkov (2003),
 Historical CO₂ record from the Vostok ice core. 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, Tennessee, U.S.A.
- Berelson, W. M. (2001), The flux of particulate organic carbon into the ocean interior: a comparison of four U.S. JGOFS regional studies, Oceanography, 14, 59-67.
- Buesseler, K. O. (1998), The decoupling of production and particle export in the surface ocean, Global Biogeochemical Cycles, 12, 297-310.
- Buessler, K. O. (2001), Ocean biogeochemistry and the global carbon cycle: an introduction to the U.S. Joint Global Ocean Flux Study, Oceanography, 14, 5.
- Buesseler, K. O., A. N. Antia, M. Chen, S. W. Fowler, W. D. Gardner, O. Gustafsson, K. Harada, A. F. Michaels, M. R. van der Loeff, M. Sarin, D. K. Steinberg, and T. Trull (2007a), An assessment of the use of sediment traps for estimating upper ocean particle fluxes, Journal of Marine Research, 65, 345-416.
- Buesseler, K. O., C. H. Lamborg, P. W. Boyd, P. J. Lam, T. W. Trull, R. R.
 Bidigare, J. K. B. Bishop, K. L. Casciotti, F. Dehairs, M. Elskens, M.
 Honda, D. M. Karl, D. A. Siegel, M. W. Silver, D. K. Steinberg, J.
 Valdes, B. Van Mooy, and S. Wilson (2007b), Revising carbon flux
 through the ocean's twilight zone, Science, 316, 567-570.
- Cerling, T. E. (1984), The stable isotopic composition of soil carbonate and its relationship to climate, Earth and Planetary Science Letters, 71, 229-240.
- Chen, Y. L. L., H. Y. Chen, and Y. H. Lin (2003), Distribution and downward flux of Trichodesmium in the South China Sea as

influenced by the transport from the Kuroshio Current, Marine Ecology Progress Series, 259, 47-57.

- Chen, Y. L. (2005), Spatial and seasonal variation of nitrate-based new production and primary production in the South China Sea, Deep Sea Research I, 52, 319-340.
- Chou, W. C., Y. L. L. Chen, D. D. Sheu, Y. Y. Shih, C. A. Han, C. L. Cho,
 Y. J. Yang, and C. M. Tseng (2006), Estimated net community
 production during the summer season at the SEATS site:
 implications for nitrogen fixation, Geophysical Research Letters, 33,
 L22610, doi:10.1029/2005GL025365.
- Copin-Montegut, C., and G. Copin-Montegut (1983), Stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in marine particulate matter, Deep Sea Research, 30, 31-46.
- Craig, H. (1953), The geochemistry of the stable carbon isotopes, Geochimica et Cosmochimica Acta, 3, 53-92.
- Degens, E. T. (1969), Biogeochemistry of stable carbon isotopes, Organic Geochemistry, In: Eglington, G., Murphy, M. T. J. (Eds.), Springer-Verlag, 304-329.
- Deutsch, S., N. Gruber, R. M. Key, J. L. Sarmiento, and A. Ganachaud (2001), Denitrification and N₂ fixation in the Pacific Ocean, Global Biogeochemical Cycles, 15, 483-506.
- Engel, A., J. Szlosek, L. Abramson, Z. Liu, and C. Lee (2009a),
 Investigating the effect of ballasting by CaCO₃ in Emiliania huxleyi:
 I. Formation, settling velocities and physical properties of aggregates,
 Deep-Sea Research II, 56, 1396-1407.
- Engel, A., L. Abramson, J. Szlosek, Z. Liu, G. Stewart, D. Hirschberg, and C. Lee (2009b), Investigating the effect of ballasting by CaCO₃ in Emiliania huxleyi: II. Decomposition of particulate organic matter,

Deep-Sea Research II, 56, 1408-1419.

- Eppley, R., and B. Peterson (1979), Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean, Nature, 282, 677-680.
- Feely, R. A., C. L. Sarbine, T. Takahashi, and 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, and S. Manganini (2002), Factors controlling the flux of organic carbon to the bathypelagic zone of the ocean, Global Biogeochemical Cycles, 16, 1087, doi:10.1029/2001GB001722.
- Fry, B., and E. B. Sherr, (1984), d¹³C 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 Research, 34, 267-285.
- Hayes, J. M. (1993), Factors controlling C-13 contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence, Marine Geology, 113, 111-125.
- Honda, M. (2003), Biological pump in Northwestern North Pacific, Journal of Oceanography, 59, 671-684.
- Honjo, S. (1997), The northwestern Pacific Ocean, a crucial ocean region to understand global change: Rational for new international collaborative investigations, Proceedings of the IGBP International Symposium on Biogeochemical Processes in the North Pacific, In: Tsunogai, S. (Ed.), Mutsu City, Japan, 418, 233-248.
- Houghton J. T., Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, and D. Xiaosu (2001), Climate Change 2001: The Scientific Basis

contribution of working group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, 944PP.

- Hu, J. Y., H. Kawamura, H. Hong, and 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, Advances in Organic Geochemistry, In: Hobson, G. D., G. C. Spears (Eds.), Pergamon Press, New York, 27-35.
- Jeffrey, A. W. A., J. M. Brooks, R. C. Pflaum, and W. M. Sackett (1983), Vertical trends in particulate organic carbon ¹³C:¹²C ratios in the upper water column, Deep-Sea Research, 30, 971-983.
- Jing, Z. Y., Z. L. Hua, Y. Q. Qi, and H. Zhang (2007), Summer upwelling in the northern continental shelf of the South China Sea, 16th Australasian Fluid Mechanics Conference, Crown Plaza, Gold Coast, Australia, 2-7 December 2007, 782-785.
- Junk, G., and H. J. Svecn (1958), The absolute abundance of the nitrogen isotope in the atmosphere and compressed gas from various sources, Geochimica et Cosmochimica Acta, 14, 234-243.
- Keeling, C. D., and 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, Tennessee, U.S.A.
- Laws, E. A., P. G. Falkowski, W. O. Smith, H. Ducklow, and J. J. McCarthy (2000), Temperature effect on export production in the open ocean, Global Biogeochemical Cycles, 14, 1231-1246.

- Lee, C., and C. Cronin (1984), Particulate amino acids in the sea: Effects of primary productivity and biological decomposition, Journal of Marine Research, 42, 1075-1097.
- Lee, C., M. L. Peterson, S. G. Wakeham, R. A. Armstrong, J. K. Cochran, J. C. Miquel, S. W. Fowler, D. Hirschberg, A. Beck, and J. Xue (2009), Particulate organic matter and ballast fluxes measured using time-series and settling velocity sediment traps in the northwestern Mediterranean Sea, Deep-Sea Research II, 56, 1420-1436.
- Lee, C., S. G. Wakeham, and J. I. Hedges (1988), The measurement of oceanic particle flux-are "swimmer" a problem?, Oceanography, November, 34-36.
- Liang, W. D., J. C. Jan, and T. Y. Tang (2000), Climatological wind and upper ocean heat content in the South China Sea, Acta Oceanography Taiwanica, 38, 91-114.
- Liu, K. K., and I. R. Kaplan (1989), Eastern tropical Pacific as a source of ¹⁵N-enriched nitrate in seawater off southern California, Limnology and Oceanography, 34, 820-830.
- Liu, K. K., S. J. Kao, H. C. Hu, W. C. Chou, G. W. Hung, and C. M. Tseng (2007a), Carbon isotopic composition of suspended and sinking particulate organic matter in the northern South China Sea-From production to deposition, Deep-Sea Research II, 54, 1504-1527.
- 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 Research I, 49, 1387-1412.
- Liu, K. K., Y. J. Chen, C. M. Tseng, I. I. Lin, H. B. Liu, and A. Snidvongs (2007b), The significance of phytoplankton photo-adaptation and benthic-pelagic coupling to primary production in the South China

Sea: Observation and numerical investigations, Deep Sea Research II, 54, 1546-1574.

- Mariotti, A. (1983), Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural ¹⁵N abundance, Nature, 303, 685-687.
- Martin, J. H., G. A. Knauer, D. M. Karl, and W. W. Broenkow (1987), VERTEX: Carbon cycling in the northeast Pacific, Deep Sea Research, 18, 1127-1134.
- Middelburg, J. J., and J. Nieuwenhuize, (1998), Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary, Marine Chemistry, 60, 217-225.
- Nakatsuka, T., N. Honda, N. Harada, T. Sugimoto, and S. Imaizum (1997), Origin and decomposition of sinking particulate organic matter in the deep warter column inferred from the vertical distributions of its δ^{15} N, δ^{13} C and δ^{14} C, Deep Sea Research I, 44(12), 1957-1979.
- Neftel, A., E. Moor, H. Oeschger, and B. Stauffer (1985), Evidence from polar ice cores for the increase in the atmospheric CO₂ in the past two centuries, Nature, 315, 45-47.
- Ning, X., F. Chai, H. Xue, Y. Cai, C. Liu, and J. Shi (2004), Physicalbiological oceanographic coupling influencing phytoplankton and primary production in the South China Sea, Journal of Geophysical Research, 109, C10005, doi:10.1029/2004JC002365.
- Parsons, T. R. (1973), Particulate organic carbon in the sea. Vol. 2 ch. 13 in J. P. Riley and G. Skirrow, eds., Chemical Oceanography, Acdemic Press Inc., London, 365-385, 1975.
- Passow, U., and C. L. De La Rocha (2006), Accumulation of mineral ballast on organic aggregates, Global Biogeochemical Cycles, 20,

1013, doi:10.1029/2005GB002579.

- Petit, J. R., D. Raynaud, C. Lorius, J. Jouzel, G. Delaygue, N. I. Barkov, and V. M. Kotlyakov (2000), Historical isotopic temperature record from the Vostok ice core, 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, Tennessee, U.S.A. doi: 10.3334/CDIAC/cli.006.
- Redfield, A. C., B. H. Ketchum, and F. A. Richards (1963), The influence of organisms on the composition of sea water, In The Sea, 2, Edited by M.N. Hill, Wiely-Interscience, New York, 26-77.
- Richard, A. K. (2004), Three degrees of consensus, Science, 305, 932-934.
- Sackett, W. M., and R. R. Thompson (1963), Isotopic organic carbon composition of recent continental derived clastic sediments of easterm Gulf of Mexico, Bulletin od the American Association of petroleum Geologists, 47, 525-528.
- Sarmiento, J. L., R. Murnane, and C. Lequere (1995), Air-Sea CO₂ transfer and the Carbon budget of the North Atlantic, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences, 348, 211-219.
- Schneider, B., R. Schlitzer, G. Fischer, and E. M. Nothig (2003), Depth-dependent elemental compositions of particulate organic matter (POM) in the ocean, Global Biogeochemical Cycles, 17(2), 1023, doi:10.1029/2002GB001871.
- Shultz, D. J., and A. J. Calder (1976), Organic carbon ¹³C/¹²C variations in estuarine sediments, Geochimica et Cosmochimica Acta, 40, 381-385.
- Siegenthaler, U., and J. L. Samiento (1993), Atmospheric carbon dioxide and the ocean, Nature, 365, 119-125.
- Sweeney, R. E., K. K. Liu, and 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.
- Treguer, P., S. Gueneley, C. Zeyons, J. Morvan, and 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 Research, 37, 851-883.
- Wada, E., and A. Hattori (1991), Nitrogen in the sea: Forms, abundances, and rate processes, CRC Press, Florida.
- Wada, E., T. Kadonaga, and S. Matsuo (1975), ¹⁵N abundance in nitrogen of naturally occurring substances and global assessment of denitrification from isotopic viewpoint, Geochemistry, 9, 139-148.
- Wada, E. (1980), Nitrogen isotope fractionation and its significance in biogeochemical process occurring in marine environments, In: Goldberg, E. D., Y. Horible and K. Saruhashi (Eds.). Isotope Marine Chemistry, Uchida-Rokakuho, Tokyo, 375-398.
- Walsh, J. J. (1989), Total dissolved nitrogen in the seawater: A new high temperature combustion method and a comparison with photooxidation, Marine Chemistry, 26, 295-311.
- Wong, G. T. F., C. M. Tseng, L. S. Wen, and S. W. Chung (2007), Nutrient dynamics and N-anomaly at the SEATS station, Deep Sea Research II, 54, 1528-1545.
- Wong, G. T. F., S. W. Chung, F. K. Shiah, C. C. Chen, L. S. Wen, and K.
 K. Liu (2002), Nitrate anomaly in the upper nutricline in the northern South China Sea: Evidence for nitrogen fixation, Geophysical Research Letters, 29(23), 2097, doi:10.1029/2002GL015796.

網站資料

Mauna Loa Record, 2009. (http://scrippsco2.ucsd.edu/data/mlo.html)