

國立臺灣大學理學院海洋研究所

碩士論文

Graduate Institute of Oceanography

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis



春夏期間東海表水二氧化碳海氣交換通量之時空變化

Temporal and spatial variations of sea surface  $p\text{CO}_2$

in the East China Sea from spring to summer

陳宜倫

Yi-Lun Chen

指導教授：曾鈞懋 博士

Advisor: Chun-Mao Tseng, Ph.D.

中華民國一百零二年七月

July, 2013



國立臺灣大學碩士學位論文  
口試委員會審定書

春夏期間東海表水二氧化碳海氣交換通量之時空變化  
Temporal and spatial variations of sea surface  $pCO_2$   
in the East China Sea from Spring to Summer

本論文係 陳宜倫 君 (R98241410 ) 在國立臺灣大學海洋研究所完成之碩士學位論文，於民國 102 年 7 月 15 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：  
曾鈞懋 (簽名)  
(指導教授)  
陳朱岳

系主任、所長 戴昌鳳 (簽名)

## 致 謝



能夠完成本論文著作，誠摯感謝我的指導教授曾鈞懋博士，老師悉心的教導，使我得以一窺海洋化學領域的深奧，時時討論並指點正確的方向，使我在這些年獲益匪淺，老師對學問的嚴謹更是我輩學習的典範，生活上，老師也常給予在異地求學的我，適時的鼓勵與關懷；感謝願意擔任口試委員的兩位老師，本所陳世楠博士及中研院陳宗岳博士，並且在論文寫作期間給予諸多詳細的建議；本論文完成另外亦得感謝本所溫良碩老師協助，您支援一部烘箱，讓我溫暖至今；師範大學鄭志文老師亦師亦友的指導，讓我對衛星遙測有初步認知；本所林曉武、白書禎、魏慶琳老師，因為有您們在課堂上的授業，紮實的基礎訓練，使我的論文能夠更完整而嚴謹。

做研究的歷程，誠摯感謝博士班沈柏源學長引領，如果沒有柏哥，相信本著作即索然無味！柏哥的座右銘「想要做的事，不要只做半套，要盡力做全套」，在他領導之下，我們碳化學實驗室的成員，從做實驗、找文獻、研究結果討論，乃至於藉由打遊戲訓練手指靈活度(?)、找當地美食(?)，都依循如此精神，也造就我們每位弟兄實事求是、追根究柢、追求卓越的生活態度。感謝宗翰學長義重鼎力相助，協助論文做潤飾。感謝胤飛學長一路不藏私，授予研究領域的基本研究技能。

這段碩士班求學生涯中，全盛學長、士肇學長、智譽、心秀、韋志、喆予、介璋、承和、一帆、老葉、雁婷、海研一號工作人員等在有形及無形中的幫忙，實驗室裡共同的生活點滴，學術上的討論、言不及義的閒扯、讓人又愛又怕的宵夜、趕作業的革命情感等，感謝眾位的共同砥礪與分享，你們的陪伴讓我的研究生生活變得絢麗多彩。

感謝三會所金四的弟兄姊妹在召會中扶持；愛妻曉君和家族成員在背後默默支持，更是我前進的動力，沒有你們的體諒、包容及關愛，相信不會如此順利完成學業。

最後，謹以此著作獻給我摯愛的雙親及屬靈中的主。

## 中文摘要

本研究探討 2009 年春夏季節東海表層海水二氧化碳分壓之時空分佈、控制機制與海氣交換通量的變化。研究時間為 2009 年 4 月 29 日至 5 月 10 日(簡稱為春季 5 月航次)與 2009 年 6 月 29 日至 7 月 13 日(簡稱為夏季 7 月航次)，於東海採用連續同步測定系統，進行大氣與表層海水中的二氧化碳分壓( $p\text{CO}_2$ )量測。

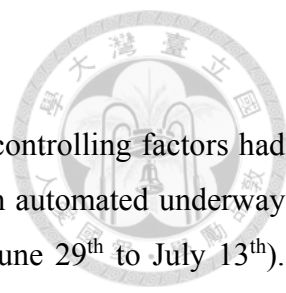
本研究結果顯示東海大氣  $p\text{CO}_2$  於春季 5 月( $395.2 \pm 10.8 \mu\text{atm}$ ,  $n=715$ )與夏季 7 月( $381.4 \pm 4.4 \mu\text{atm}$ ,  $n=624$ )航次期間略微變化；春季 5 月所觀測到表水  $p\text{CO}_2$  範圍介於  $132.1 \sim 360.4 \mu\text{atm}$  ( $271.1 \pm 54.0 \mu\text{atm}$ ,  $n=1667$ )，低值( $208.6 \pm 15.5 \mu\text{atm}$ )位於低溫、低鹽、高營養鹽的長江沖淡水( $S < 31.0$ )之擴散區域( $9.3 \times 10^3 \text{ Km}^2$ , 佔研究區域 3.7%)，主要受生物作用影響；另外，相對高值( $296.7 \pm 28.6 \mu\text{atm}$ )則主要出現在高溫、高鹽、低營養鹽的黑潮與臺灣暖流混合水( $S > 33.2$ )。夏季 7 月時的表水  $p\text{CO}_2$  範圍介於  $123.8 \sim 589.3 \mu\text{atm}$  ( $372.5 \pm 72.1 \mu\text{atm}$ ,  $n = 1457$ )，低值( $287.6 \pm 25.0 \mu\text{atm}$ )依然出現在長江沖淡水(面積  $4.5 \times 10^3 \text{ Km}^2$ , 佔研究區域的 1.8%)，但此時表水  $p\text{CO}_2$  值高於 5 月；另一方面，黑潮與臺灣暖流混合水的表水  $p\text{CO}_2$  數值( $395.3 \pm 14.7 \mu\text{atm}$ )亦明顯高於 5 月。春季 5 月至夏季 7 月之季節轉換期間，位於東海的各水型有明顯之消長變化，7 月的長江沖淡水擴散面積( $4.5 \times 10^3 \text{ Km}^2$ )明顯比 5 月( $9.3 \times 10^3 \text{ Km}^2$ )減少了 48%。再者，當輸入東海的營養鹽減少時造成生物作用降低並間接使得海水溫度上升，進一步導致 2009 年 5 月至 7 月東海二氧化碳海氣交換通量由  $-3.5 \pm 1.8$  轉變為  $-0.8 \pm 4.2 \text{ mole C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ，即海洋對大氣二氧化碳吸收(uptake)能力下降。

東海於春、夏季時各水型的表水  $p\text{CO}_2$  控制因素分別為：黑潮與臺灣暖流混合水受控於溫度效應，長江沖淡水則受控於生物作用，沿岸水受控於物理混合作用。當扣除易受季風與地形等因素所影響而產生湧升流的沿岸水，其他水型則因具有良好的層化現象，故可利用海水溫度、葉綠素 a (Chl-a)及當年度大氣  $p\text{CO}_2$  作為表水  $p\text{CO}_2$  控制機制之參數，進而建立經驗模式( $R^2 = 0.86$ )。本研究利用 2003~2010 年間衛星遙測溫度、葉綠素 a 與當年度大氣  $p\text{CO}_2$ (實測值)等月平均資料，代入經驗模式估算後所得的月平均二氧化碳海氣交換通量變化範圍介於  $-2.8 \sim 0.1 \text{ mole C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  之間；溫暖時期東海  $p\text{CO}_{2w}$  在空

間上具有明顯地濃度梯度分佈，在長江出海口及其淡水羽擴散(plume)區域長期呈現低值，主要受到生物作用所影響，而其他區域則是受到溫度所致，並可進一步計算出溫暖時期平均碳吸收量為  $0.0042 \text{ Gt C yr}^{-1}$ ，約佔全年總吸收量的 30%。

**關鍵字：**東海、二氧化碳分壓、二氧化碳海氣交換通量、衛星遙測、迴歸分析

## Abstract



The distribution and air-sea exchange fluxes of  $p\text{CO}_2$  with its controlling factors had been investigated in surface waters of the East China Sea (ECS) by an automated underway  $p\text{CO}_2$  system in spring (April 29<sup>th</sup> to May 10<sup>th</sup>, 2009) and summer (June 29<sup>th</sup> to July 13<sup>th</sup>). There were slight differences in atmospheric  $p\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_{2a}$ ) between May ( $395.2 \pm 10.8 \mu\text{atm}$ ,  $n=715$ ) and July 2009 ( $381.4 \pm 4.4 \mu\text{atm}$ ,  $n=624$ ). However, sea surface  $p\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_{2w}$ ) displayed a large temporal-spatial variation. In May 2009,  $p\text{CO}_{2w}$  ranged from 132.1 to 360.4  $\mu\text{atm}$  with an average of  $271.1 \pm 54.0 \mu\text{atm}$  ( $n = 1667$ ). Low  $p\text{CO}_{2w}$  levels ( $208.6 \pm 15.5 \mu\text{atm}$ ), mainly due to bio-uptake effect, were found in less saline and nutrient-rich Changjiang Diluted Waters (CDW, Salinity ( $S$ )  $< 31.0$ ) off Mainland China, which coverage area of  $9.3 \times 10^3 \text{ km}^2$  accounted for 3.7% of the study area. High  $p\text{CO}_{2w}$  values ( $296.7 \pm 28.6 \mu\text{atm}$ ) occurred mainly in warm, saline and nutrient-depleted Kuroshio Waters (KW) and Taiwan Current Warm Waters (TCWW,  $S > 33.2$ ). In July 2009,  $p\text{CO}_{2w}$  ranged from 123.8 ~ 589.3  $\mu\text{atm}$  ( $372.5 \pm 72.1 \mu\text{atm}$ ,  $n = 1457$ ). Low  $p\text{CO}_{2w}$  ( $287.6 \pm 25.0 \mu\text{atm}$ ) observed at the CDW ( $4.5 \times 10^3 \text{ m}^2$ , 1.8% of the study area) in July was slightly higher than that in May. Additionally, the  $p\text{CO}_{2w}$  levels in the KW and TCWW ( $395.3 \pm 14.7 \mu\text{atm}$ ) are notably higher in July than those in May. Significant changes in water masses in the ECS shelf area were observed between May and July, 2009. The CDW coverage area, for instance, decreased by 48% from May to July, resulting in less  $p\text{CO}_2$  uptake due to the bio-activity decreasing and SST increasing. Consequently, the air-sea  $\text{CO}_2$  exchange of the entire ECS shelf area decreased from a strong sink ( $-3.5 \pm 1.8 \text{ mole C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) to a weak ( $-0.8 \pm 4.2 \text{ mole C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) within two months.

The spring-summer  $p\text{CO}_{2w}$  distribution in the ECS was associated with the mixing of varied water masses, which had their own dominant governing factor of  $p\text{CO}_{2w}$ .  $p\text{CO}_{2w}$  changes in the KW and TCWW were, for instance, mainly controlled by temperature effect, in the CDW by biological activity and in coastal waters (offshore  $< 100 \text{ km}$ ) by vertical mixing, respectively. A multivariate regression relationship was established ( $R^2 = 0.86$ ) according to temperature and chlorophyll-a as major controlling variables. Moreover, model relation as a polynomial of two parameters was applied to the areas of offshore  $> 100 \text{ km}$  by using remotely sensed data of temperature and chlorophyll-a (2003 ~ 2010). The model results showed that the concentration gradients of  $p\text{CO}_{2w}$  were found i.e., an increasing trend

from the CDW to TCWW and KW. The ECS overall acted as an atmospheric CO<sub>2</sub> sink between May and October (-2.8 ~ -0.3 mole C m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>), except in August as a source ( ~ 0.1 mole C m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>). Finally, based on the model *p*CO<sub>2w</sub> data, the ECS was capable of absorbing atmospheric CO<sub>2</sub> at a rate of 0.0042 Gt C yr<sup>-1</sup> about 30% of the total in warm seasons (May ~ October).

**Key words : East China Sea 、 Air-sea Exchange 、 *p*CO<sub>2</sub> 、 Satellite Remote Sensing 、  
Multivariate Regression Analysis**

# 目 錄



口試委員審定書.....	ii
致謝.....	ii
中文摘要.....	iii
Abstract.....	v
圖目錄.....	x
表目錄.....	xi
第一章 緒論	
1.1 研究背景 - 全球海洋碳循環概述.....	1
1.2 研究背景 - 陸棚邊緣海區域碳的源與匯.....	3
1.3 研究背景 - 東海(East China Sea)區域特性與表水碳化學研究現況.....	6
1.4 研究動機與目的.....	10
第二章 研究材料與方法	
2.1 研究區域範圍與測站.....	13
2.2 研究方法.....	15
2.3 儀器設備.....	15
2.4 採樣及分析.....	18
2.4.1 表層海水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ ).....	18
2.4.2 大氣二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2a}$ ).....	18
2.5 其它參數之輔助資料.....	20
2.5.1 水文參數.....	20
2.5.2 氣象資料.....	20





2.5.3 衛星遙測資料 .....	21
2.6 內插計算方式 .....	22
2.7 二氧化碳之海氣交換通量計算 .....	23
第三章 結果	
3.1 水文、化學與碳化學參數之空間分佈 .....	29
3.1.1 2009 年春季 5 月水文及化學參數之空間分佈變化 .....	30
3.1.2 2009 年夏季 7 月水文及化學參數之空間分佈變化 .....	31
3.2 表層海水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ )之空間分佈變化 .....	32
3.2.1 2009 年春季 5 月表水二氧化碳分壓之空間分佈變化 .....	32
3.2.2 2009 年夏季 7 月表水二氧化碳分壓之空間分佈變化 .....	33
第四章 討論	
4.1 表層海水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ )之控制機制 .....	38
4.2 東海各水型特性與空間分佈 .....	41
4.3 東海表層海水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ )與表水溫度、鹽度、葉綠素 a 之關係 .....	46
4.3.1 表水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ )與溫度之關係 .....	46
4.3.2 表水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ at $25^{\circ}\text{C}$ )與表水鹽度之關係 .....	48
4.3.3 表水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ at $25^{\circ}\text{C}$ )與表水葉綠素 a 之關係 .....	51
4.4 東海二氧化碳海氣交換通量 .....	53
4.4.1 2009 年表水二氧化碳分壓差值( $\delta p\text{CO}_2$ )之空間分佈 .....	54
4.4.2 2009 年東海二氧化碳海氣交換通量之空間分佈 .....	56
4.4.3 5 月至 8 月春夏季節東海二氧化碳海氣交換通量之空間變化 .....	57
4.5 東海在溫暖時期表層海水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ )之經驗模式 .....	59



4.5.1 本研究提出之經驗模式與過往文獻的比較 .....	62
4.5.2 東海在 2003 ~ 2010 年之溫暖時期的 $p\text{CO}_{2w}$ 之空間分佈 .....	64
4.5.3 東海在 2003 ~ 2010 年之溫暖時期的二氧化碳海氣交換通量空間分佈 .....	65
第五章 結論 .....	67
參考文獻 .....	69
附錄一 .....	75
附錄二 .....	76
附錄三 .....	77

## 圖 目 錄



圖 1.1	全球邊緣海之二氧化碳海氣交換通量研究現況。.....	5
圖 1.2	過往各文獻於東海之研究測站位置圖。.....	9
圖 2.1	本研究之研究區域與水文測站站位圖。.....	13
圖 2.2	二氧化碳分壓自動分析系統示意圖。.....	17
圖 2.3	大氣與表水二氧化碳分壓採樣設架設示意圖。.....	19
圖 2.4	各種氣體交換速率常數 $k$ 與風速之關係圖。.....	27
圖 3.1	本研究區域內各航次表水溫度、營養鹽、葉綠素 a、二氧化碳分壓濃度- 空間分佈圖。.....	36
圖 4.1	混合層內 $p\text{CO}_{2w}$ 控制機制示意圖。.....	40
圖 4.2	本研究之表水溫度-鹽度分佈圖(T-S Diagram)。.....	44
圖 4.3	2009 年春季 5 月研究區域各水型之空間分佈圖。.....	45
圖 4.4	2009 年夏季 7 月研究區域各水型之空間分佈圖。.....	45
圖 4.5	東海表水二氧化碳分壓與表水溫度關係圖。.....	47
圖 4.6	東海表水二氧化碳分壓(25°C)與表水鹽度之關係圖。.....	50
圖 4.7	東海表水二氧化碳分壓(25°C)與表水葉綠素 a 之關係圖。.....	52
圖 4.8	彭佳嶼測站之月平均風速圖。.....	53
圖 4.9	春夏季節東海表水二氧化碳分壓差之空間變化圖。.....	55
圖 4.10	春夏季節東海表水二氧化碳海氣交換通量之空間變化圖。.....	57
圖 4.11	2003 ~ 2010 年東海表水溫度、風速、混合層深度之月平均變化圖。.....	60
圖 4.12	(a) $\delta p\text{CO}_2$ 與表水溫度之關係 (b) $p\text{CO}_2$ 與葉綠素之關係圖。.....	61
圖 4.13	經驗模式估算 $p\text{CO}_{2w}$ 與實測 $p\text{CO}_{2w}$ 之關係圖。.....	61
圖 4.14	本研究經驗模式與 Tseng et al. (2011) 兩者所估算 $p\text{CO}_{2w}$ 之關係圖。.....	63
圖 4.15	2003 ~ 2010 年 $p\text{CO}_{2w}$ 月平均之空間分佈圖。.....	64
圖 4.16	東海在 2003 ~ 2010 年之溫暖時期的二氧化碳海氣交換通量。.....	65

## 表 目 錄



表 1.1	1990 ~ 2008 年全球碳循環收支的平衡。.....	2
表 2.1	本論文研究之採樣航次及日期簡表。.....	14
表 2.2	各種氣體交換速率常數 k 與風速的關係方程式。.....	26
表 3.1	本論文研究各航次之參數平均值及變化範圍表。.....	34
表 4.1	物種 $\text{HCO}_3^-$ 在不同溫度反應之平衡常數。.....	38
表 4.2	研究區域各水型特性參數平均值及變化範圍。.....	43
表 4.3	研究期間各種氣體交換速率常數 k 所對應之東海陸棚區海氣交換通量。.....	58
表 4.4	東海在 2003 ~ 2010 年溫暖時期東海對大氣二氧化碳之吸收能力。.....	65



## 第一章 緒論

### 1.1 研究背景 – 全球海洋碳循環概述

人類的活動在工業革命時期，開始大量使用化石燃料，產生人為的二氧化碳，導致大氣中二氧化碳濃度由當時期的 280 ppmv，快速上升到現今 2013 年 5 月約 400ppmv。這些因人為活動而產生的二氧化碳被排放至大氣將加速全球暖化、南北兩極海冰及陸地冰川溶解、海平面上升，進而威脅到人類永續地生存與發展，人類活動已經顯著改變全球碳循環 (Neftel et al., 1985; Falkowski et al., 2000; Sabine et al., 2004)。Siegenthaler and Sarmiento (1993) 表示，海洋中的碳循環研究最為關鍵，因為大氣、陸地生物與土壤圈、海洋，其碳儲量分別為 750、2200 及 40000 Gt C ( $1 \text{ Gt C} = 10^{15} \text{ g C}$ )。其中海洋的碳儲量遠超過大氣、陸地生物與土壤的總量，故海洋中碳循環的微小變動，可能造成大氣二氧化碳濃度的改變。

碳循環是全球變遷的核心議題之一，國際碳計畫 (Global Carbon Project, GCP) 對全球碳循環做全面深入的研究 [<http://www.globalcarbonproject.org/products/publications.htm>]，如表 1.1 所示，人類使用化石燃料將二氧化碳排放至大氣中的量，在 2000 年代(即 2000 ~ 2008 年) 相較 1990 年代 (即 1990 ~ 2000 年) 增加約  $1.3 \text{ Gt C yr}^{-1}$ ，這些增加的碳排放，其中有  $1.0 \text{ Gt C yr}^{-1}$  累積在大氣中無法被移除，海洋和陸地分別吸收  $0.1 \text{ Gt C yr}^{-1}$ ，另外因人為利用土地方式的改變而減少排放  $0.2 \text{ Gt C yr}^{-1}$ ；若焦點於海洋對大氣二氧化碳的吸收能力，可以發現，海洋扮演全球重要的一環，研究期間其每年吸收量約佔全球總吸收量 46%；近二十年來，隨著大氣二氧化碳濃度上升，海洋的吸收能力並非如預期增加，反而無顯著變化(2000 年代相較 1990 年代僅增加  $0.1 \text{ Gt C yr}^{-1}$  吸收量，此數值在標準誤差範圍內)，故正確估算海洋在全球碳循環機制所佔的角色，對人類製訂對應全球暖化的政策，有重要實質意義。

另一方面，佔海洋總面積比例低的邊緣海，在海洋研究的重要性逐漸被重視，其位於開放性大洋和陸地的緩衝地帶，在此處人類活動相較頻繁，亦有河川輸入陸源性物質及營養鹽，使邊緣海區域有較繁盛的生物活動，使得相較於開放性大洋，邊緣海對大氣

二氧化碳的吸收與釋放，受環境影響極為敏感，值得深入探討。



表 1.1 1990 ~ 2008 年全球碳循環收支的比較

( Gt C yr <sup>-1</sup> )	Uptake		Release		Atmospheric growth
	Ocean sink	Land sink	Fossil fuel & cement	Land use change	
1990 ~ 2000	2.2 ± 1.4	2.6 ± 0.9	6.4 ± 0.4	1.6 ± 0.7	3.1 ± 0.1
2000 ~ 2008	2.3 ± 1.5	2.7 ± 1.0	7.7 ± 0.5	1.4 ± 0.7	4.1 ± 0.1
Delta	0.1 ↑	0.1 ↑	1.3 ↑	0.2 ↓	1.0 ↑




## 1.2 研究背景 – 陸棚邊緣海區域碳的源與匯

目前許多研究都表明，陸棚邊緣海可能是吸收大氣二氧化碳的「匯」(sink)。根據過往文獻，佔全球海洋面積約8%的邊緣海區域，整體上是大氣二氧化碳的弱匯(圖 1.1)，吸收大氣的二氧化碳約在  $0.2 \sim 0.5 \text{ Gt C yr}^{-1}$ ，佔全球海洋每年吸收大氣二氧化碳量的  $10 \sim 30\%$  (Cai et al., 2006; Chen et al., 2009; Laruelle et al., 2010; Dai et al., 2013)。

Liu et al. (2000)指出，至少有兩類邊緣海區域是大氣二氧化碳的源，一類是湧升流主導的東邊界流系統，如南美洲智利沿岸海域；湧升流一方面供給營養鹽，使得這些區域成為全球海洋中生產力最高的海域，另一方面也把富含二氧化碳的深層水帶到表層使這些海區成為大氣二氧化碳的源(Lefèvre et al., 2002)，釋放的通量在高峰時可達  $1.1 \sim 9.1 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  (Torres et al., 1999)；另外一類可能作為大氣二氧化碳源的邊緣海，是水體物理交換能力較弱的海灣、瀉湖等；此外，西太平洋和印度洋珊瑚礁瀉湖所作的對比研究表明，在水體平均滯留時間較長的瀉湖內，表層水的二氧化碳分壓 ( $p\text{CO}_{2w}$ ) 亦較高(Suzuki et al., 1999)。

河流輸入以及湧升流造成的水體交換提供近岸海域豐富之無機碳，提高  $p\text{CO}_{2w}$ ，陸棚區因而可能會表現為大氣二氧化碳的源。特別是在河口區，河流輸入陸源有機物，其分解常能導致水體二氧化碳呈高度過飽和狀態，增加  $p\text{CO}_{2w}$  (Raymond et al., 2000; Sarma et al., 2001; Mukhopadhyay et al., 2002)。與此同時，河流輸入和湧升流造成的水體交換也會伴隨著高濃度的營養鹽，促使浮游植物生長繁盛，增強光合作用吸收二氧化碳，減少  $p\text{CO}_{2w}$  (Ternon et al., 2000; Van Geen et al., 2000; Borges et al., 2002a; 2002b)，因此在上述兩不同效應相互消長之下，並不一定會造成鄰近的陸棚邊緣海成為大氣二氧化碳的源 (Liu et al., 2000; Borges et al., 2002a)。

Tsunogai (1999)利用東海研究提出，東海之所以能夠大量吸收二氧化碳，除了水溫較低能溶解較多的二氧化碳，以及活躍的生物活動加速海水吸收大氣二氧化碳，另外，近岸表層海水在冬季因降溫帶來強烈冷卻而造成水體的下沉，亦是造成碳匯的重要原因之一，陸棚海域在冬季吸收大量的二氧化碳，得以沿著等密度面水體，輸送到大洋次表



層海水中；在夏季，雖然表層海水因密度差異大而出現分層現象，阻隔了海-氣介面與大洋次表層的聯繫，但研究發現，東海陸棚次表層水中的總溶解無機碳(DIC)仍可向大洋輸出(Tsunogai et al., 1999)。Tsunogai (1999)彙集東海以及相類似的中、高緯度陸棚邊緣海研究結果，將所發生這一系列物理、生物過程稱為「大陸棚幫浦」(Continental Shelf Pump)；Thomas et al. (2004)將北海陸棚區域的大陸棚幫浦特性，推廣到全球尺度，推論陸棚邊緣海區貢獻每年吸收大氣二氧化碳量，大約佔全球海洋吸收總量的 20%。

在世界大洋不同海域中，生物作用對表層  $p\text{CO}_{2w}$  季節變化的相對重要性，從高緯度區向低緯度區有顯著變小的趨勢，典型的溫度效應(T)與生物作用(B)比率(T/B)為：南極羅斯海(Ross sea, 76°30'S)的 0.02，北太平洋(50°N)的 0.9 和北大西洋馬尾藻海(Sargasso Sea, 32°50'N)的 2.7 (Takahashi et al., 2002)。由此推論，在低緯度陸棚邊緣海，溫度效應可能成為控制其表層  $p\text{CO}_{2w}$  季節變化的主要因素，但因為低緯度陸棚邊緣海  $p\text{CO}_{2w}$  空間分佈和時間變化的調查資料比較缺乏，難以討論溫度效應對低緯度陸棚邊緣海的源匯作用影響。

由過往研究可知，影響陸棚邊緣海區域二氧化碳海氣交換的源與匯變化，主要受控於物理混合作用、河流輸入、溫度效應、生物作用；並依據陸棚邊緣海所在區域環境條件，產生不同生地化循環系統，如：河口系統、湧升系統、封閉系統、開放系統；本論文研究區域是位於亞洲大陸東岸陸棚，全球著名陸棚生態區之一的東海，其水文環境同時包含河口系統、湧升系統、半開放系統，為一個水文交替複雜且對環境變遷極敏感的區域，因此，探究東海碳的源與匯機制，對於全球陸棚邊緣海的海-氣交換通量準確地估算，將有實質的幫助。



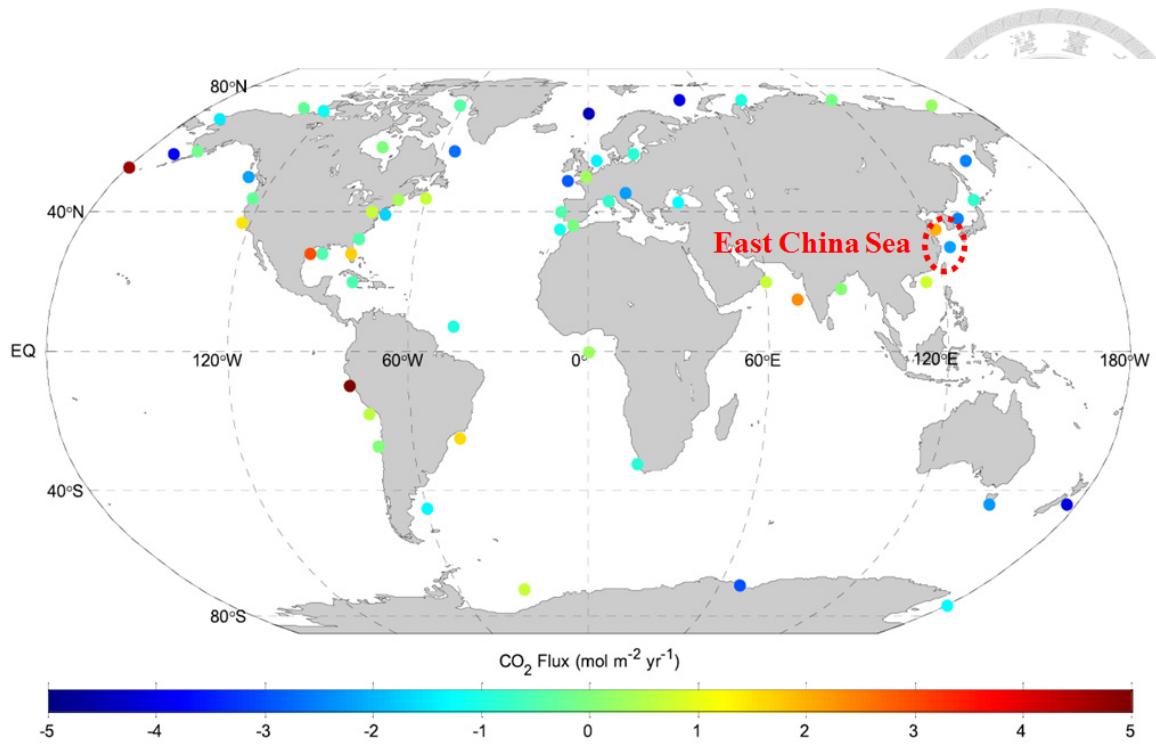
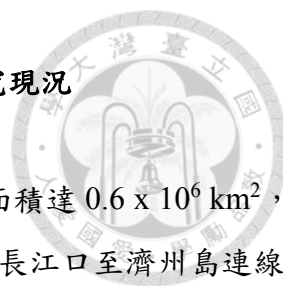


圖 1.1 全球邊緣海之二氧化碳海氣交換通量研究現況。(改自 Dai et al., 2013)



### 1.3 研究背景 – 東海(East China Sea)區域特性與表水碳化學研究現況

東海(East China Sea, ECS)為西北太平洋最大的邊緣海之一，面積達  $0.6 \times 10^6 \text{ km}^2$ ，其範圍東以琉球群島、日本九州、南以臺灣、西以中國大陸、北以長江口至濟州島連線為界。地形上呈現自西北向東南漸漸加深的趨勢，地形上主要可分為陸棚區、陸坡區以及沖繩海槽，其中陸棚區域廣大，是全球著名的陸棚生態系之一。

東海環流複雜，陸海作用強烈，複雜的水型及其水體的混合，使整個調查海域的溫度、鹽度以及生物活動等在時間和空間分佈上，有較大的差異性。由於東海對臺灣和中國近岸環流和氣候的重要作用、豐富的資源，以及其戰略位置的重要性，一直受到海洋學界的重視，是我國進行海洋科學研究最為密集的海域之一。

整體東海的水文特性大多受其流場所控制；東海的流場主要包括：大陸沿岸流、臺灣海峽暖流水、黑潮水。黑潮在進入東海之前，流向為北，在離開臺灣東岸進入東海後受地形影響，其流向轉為東北，沿著陸棚邊緣(約 200m 等深線)流動，直到  $30^\circ\text{N}$  附近進一步偏東朝向東面流去。

長江為歐亞第一大河，以充沛水量( $\sim 944 \text{ km}^3 \text{ yr}^{-1}$ )注入東海西北方，輸入大量營養鹽，使東海成為世界海域中生物生產力高的地區之一，為全球重要的漁場，每年之漁獲量約為  $4.81 \times 10^6$  噸，約佔全球陸棚漁獲量之 1/3(陳等, 1997)；東海陸棚區營養鹽來源主要以長江輸入為主，其中包括人為污染所製造的有機物約  $12 \text{ T g yr}^{-1}$  ( $1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$ )、有機碳約  $42 \text{ T g yr}^{-1}$ 、懸浮顆粒約  $100 \text{ T g yr}^{-1}$ 、而營養鹽的部分包括硝酸鹽約  $1.4 \text{ T g yr}^{-1}$ 、矽酸鹽約  $4.5 \text{ T g yr}^{-1}$ 、磷酸鹽約  $0.03 \text{ T g yr}^{-1}$  (Chen and Wang, 1999; Xu and Milliman, 2009)。營養鹽的輸入提高了東海陸棚區基礎生產力，在長江沖淡水區域(鹽度小於 31)有大量營養鹽能使浮游植物生長旺盛，基礎生產力可以高達  $2.1 \text{ g C m}^{-2} \text{ day}^{-1}$  (Gong et al., 2003, 2006)。

國際上關於東海碳通量研究也累積許多文獻記載，不同研究者所進行的研究時間、區域和內容亦有所差異。本研究遂整理過往文獻有關東海二氧化碳海氣交換通量之研究



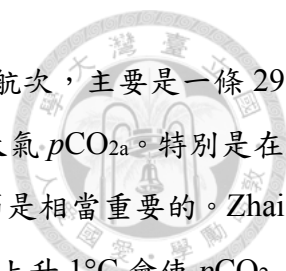
(圖 1.2)，同時，簡述過往學者所提之研究內容與研究結果。

Tsunogai et al. (1997, 1999)根據中日東海物質通量合作計畫(MAFLECS)橫跨東海中  
部的一條測線(PN-Line)，進行夏、秋、冬三季的觀測，由資料估算東海可從大氣吸收  
約  $0.03 \text{ Gt C yr}^{-1}$ ，但是考量陸棚邊緣海海-氣介面二氧化碳通量受控因子多重，且整體  
東海地理分佈不均勻，與一般大洋不盡相同，因此用一條側線做有限觀測點的資料，估  
算整個區域碳通量的源或匯，甚至進一步延伸推測全球邊緣海的碳通量，都應該特別謹  
慎(Tseng et al., 2011)。

Peng et al. (1999)透過鹼度與溶解態無機碳的收支平衡，計算出東海海水之滯留時  
間約為一年，而每年輸入至東海的額外超量碳其通量為  $3.9 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ，此超量碳主要  
來源為大氣二氧化碳的海氣交換與河川輸入。該研究採樣季節為春季，研究區域主要為  
兩條相互垂直東西及南北向的測線，亦缺乏對東海全面性之涵蓋。

Wang et al. (2000)根據黑潮邊緣交換過程計畫(KEEP-MASS)利用東海東南部春、夏  
兩季 pH (NBS Scale)、TA 和 DIC 的觀測資料，算出所對應的  $p\text{CO}_{2w}$  以及利用 Tsunogai et  
al. (1997) PN-Line 之秋、冬兩季的資料，估算東海可從大氣吸收約  $0.013 \sim 0.03 \text{ Gt C yr}^{-1}$ 。  
需特別注意的是，由 pH (NBS Scale)、TA 和 DIC 計算的  $p\text{CO}_{2w}$ ，相對較直接觀測取得  
 $p\text{CO}_{2w}$ ，前者存在顯著的誤差，並且缺乏近岸海域之觀測資料。

Shim et al. (2007) 對東海東北部海域進行了春季、夏季和秋季的調查，發現春季、  
夏季  $p\text{CO}_{2w}$  值分佈在  $236 \sim 445 \mu\text{atm}$  之間，而秋季為  $326 \sim 517 \mu\text{atm}$  之間。 $p\text{CO}_{2w}$  值大  
於  $400 \mu\text{atm}$  的區域出現在春季和秋季調查海域的西部以及夏季調查海域的東部。應用  
Wanninkhof (1992) 計算公式估算春季、夏季、初秋以及秋季的二氧化碳通量分別為  $-1.84 \pm 0.58$ ，  
 $-0.92 \pm 0.66$ ， $0.62 \pm 1.05$  和  $0.14 \pm 0.07 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ，並且指出如果將秋季和春  
季通量的平均值作為冬季的通量值，依此由四季碳通量值估算出東海東北部海域全年可  
從大氣吸收  $0.013 \text{ Pg C yr}^{-1}$ 。其研究測站之分佈範圍介於  $31 \sim 34^\circ\text{N}$  與  $124 \sim 128^\circ\text{E}$  之間，  
主要侷限於東海北部，故仍缺乏對東海全面性之觀測。



Zhai et al. (2009)研究區域是針對長江河口，總共使用了 11 個航次，主要是一條 29 ~ 33°N 的測線，整體來說在較暖季節，海水  $p\text{CO}_{2w}$  大致上均低於大氣  $p\text{CO}_{2a}$ 。特別是在春季，螢光高值對應  $p\text{CO}_{2w}$  都呈現低值，顯示生物作用在溫暖季節是相當重要的。Zhai 亦計算  $\delta p\text{CO}_2$  與溶氧飽和度(DO)的斜率約為-2.45；溫度的效應，每上升 1°C 會使  $p\text{CO}_{2w}$  值上升 4.23 %，使 DO 上升 1.6 %。另外，在較冷的季節，因為低溫與低日照，使基礎生產力降低，生物作用較弱；秋季期間的混合作用會使表層海水增加 76  $\mu\text{atm}$  的  $p\text{CO}_{2w}$ 。

Chou et al. (2009)於 2007 年 7 月對東海陸棚區的碳化學參數(TA、DIC、pH)進行觀測，其研究結果顯示，大陸沿岸有湧升流區存在，此湧升流區為大氣二氧化碳之強源，故推論過往的研究可能高估了夏季時東海對大氣二氧化碳吸收能力。此外，高齡度的黃河水，注入低生物生產力的黃海後，黃海水再入侵東海北部，也可能使東海成為吸收大氣二氧化碳的重要原因。

Tseng et al. (2011)由東海所累積八年的數據資料顯示，長江流量對東海二氧化碳吸收能力有顯著相關性，在溫暖季節，長江流入東海帶來豐富的營養鹽，使浮游植物生產力旺盛吸收較多的二氧化碳，隨著三峽大壩運作，造成長江流入東海流量減少，導致二氧化碳吸收能力的改變，進一步轉變碳的源與匯關係，整體東海吸收二氧化碳通量年平均值為  $-2.3 \pm 0.4 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 。

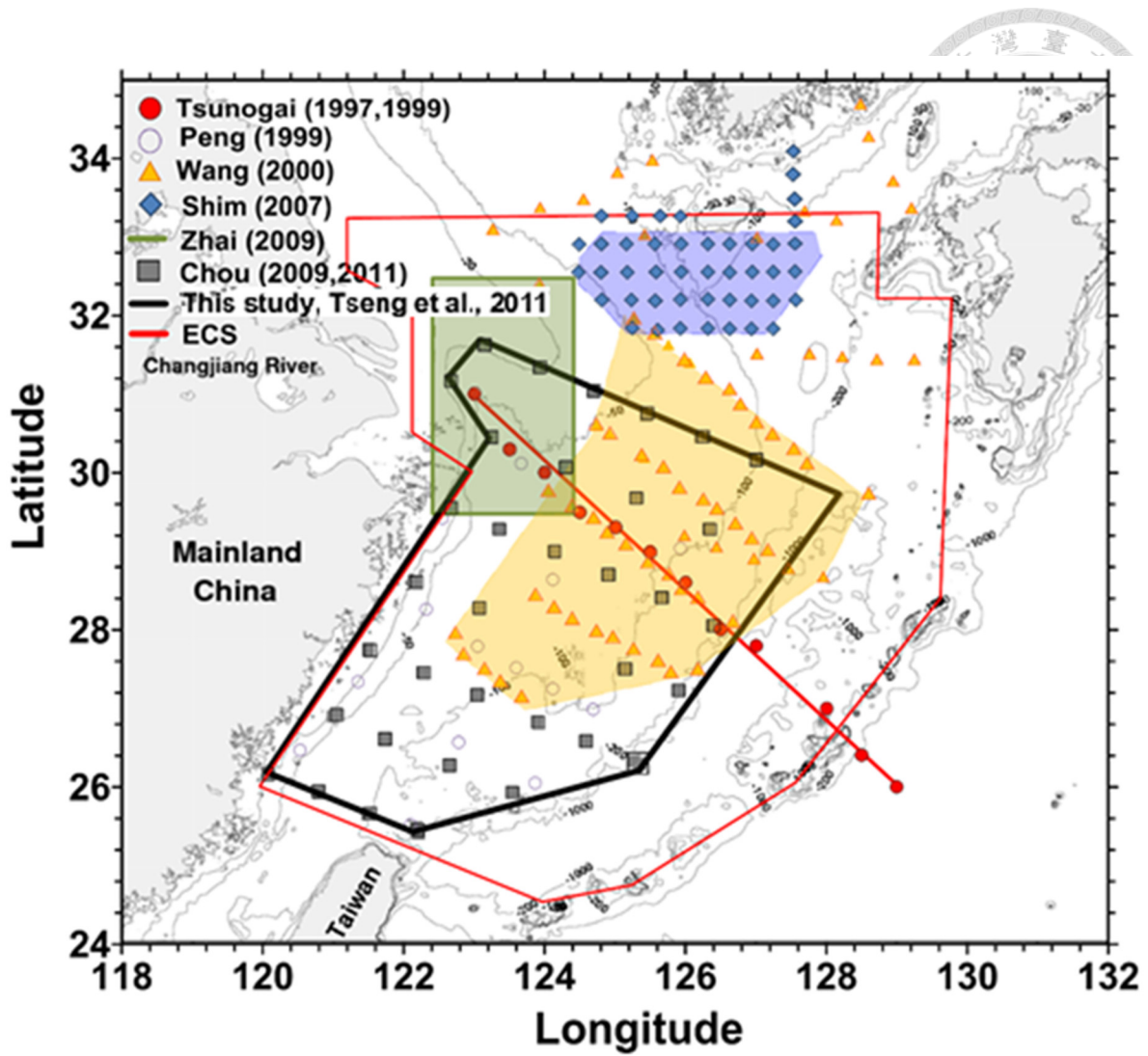


圖 1.2 過往各文獻於東海之研究測站位置圖。[包括 Tsunogai et al. (1997, 1999)、Peng et al., (1999)、Wang et al., (2000)、Shim et al., (2007)、Zhai et al., (2009)、Chou et al., (2009, 2011)、Tseng et al., (2011)等文獻之研究區域範圍。]




## 1.4 研究動機與目的

在估算全球碳循環過程中，邊緣海扮演的角色存在許多未知數，也存在各方廣泛的爭議。陸棚邊緣海區域作為連結陸地和開放性海洋的主要樞紐，能夠有效緩衝陸地對海洋的影響，同時自身亦容易受到陸地的影響，另外，也亦具有明顯的季節性變化。

臺灣、中國大陸的陸棚邊緣海面積約佔全球陸棚邊緣海的 12.5%，是世界上寬闊的陸棚邊緣海之一，東海作為世界第三大陸棚邊緣海的東海，其 70% 的面積位於水深小於 200 公尺的陸棚區，佔全球陸棚區面積的 3.2%，因而具有研究陸棚邊緣海的大氣二氧化碳源匯作用的重大科學價值。如圖 1.1 所示，並非所有邊緣海對 CO<sub>2</sub> 的調節都是一致，在中、高緯度邊緣海域為顯著二氧化碳的「匯」(Sink)；而低緯度熱帶海域(位於 30°S ~ 30°N 之間)則呈現「源」(Source)。東海介於中、高緯度與低緯度之間位於(25 °N ~ 34 °N 之間)，面積雖僅佔全球邊緣海約 3.2%，但吸收大氣二氧化碳量卻佔 10%，儲存二氧化碳能力約 0.02 Gt yr<sup>-1</sup>，為二氧化碳的「匯」(sink)；(Chou et al., 2009,2011; Peng et al., 1999; Shim et al., 2007; Tseng et al., 2011; Tsunogai et al., 1997,1999; Wang et al., 2000; Zhai and Dai, 2009)。由於陸棚邊緣海的水文、物理和生物地球化學性質之複雜性和差異性，對陸棚邊緣海在吸收大氣二氧化碳的貢獻研究還存在很大不確定性，因此有完整的時間與空間分佈之探討，才能更加了解東海二氧化碳的控制機制及循環。

儘管目前對東海的研究相對較為成熟，但是多集中物理環境演變、環流分析以及海洋資源的綜合調查，探討碳化學在表層海水之時間與空間分佈的連續同步測定二氧化碳分壓(Automated Underway pCO<sub>2</sub> System)研究部分，過往僅在夏、秋、冬季有觀測數據(Tseng et al., 2011；賴，2009；沈，2009；楊，2013)。

從東海在夏、秋、冬三種不同季節的個別研究發現，其主要受控機制並不相同，因為邊緣海存在複雜的系統，使得二氧化碳海氣交換通量的估算上存在著很多差異，所以，需要更加完整的空間與時間分佈資料與分析，才能全面性、連續性的瞭解整體東海陸棚二氧化碳海氣交換通量的機制。針對上述觀點，若未來進一步做春、夏季間東海碳循環的研究，將有利於更準確解析東海的源匯作用與溫暖季節變化關係，如此對於陸棚



邊緣海區在全球碳循環貢獻的探討，以及後期建立完善全球碳化學參數數據庫，都是極為必要的一環。故本研究將利用量測春季 5 月、夏季 7 月之東海水文與化學參數、大氣與表水二氧化碳濃度，搭配沈(2010)對東海夏季 6 月和 8 月的研究結果，以及 2003~2010 年衛星遙測資料，進一步估算東海在溫暖季節 5~10 月常年平均之二氧化碳海氣交換通量，藉以瞭解溫暖季節表水二氧化碳的空間分佈與受控機制，並延伸探討東海於春季到夏季之間存在的季節轉換機制。





## 第二章 研究材料與方法



### 2.1 研究區域範圍與測站

本論文研究為「東海長期觀測與研究」(LORECS)計劃中的一部份，其研究區域以東海陸棚區域為主，其區域範圍介於 25 °N ~ 32 °N 以及 120 °E ~ 126 °E，以沖繩海槽與大陸沿岸為邊界，所觀測之面積約  $3.01 \times 10^5 \text{ km}^2$ ，佔整個東海面積約 50%，如圖 2.1 所示；本論文工作之詳細航次請見表 2.1。本研究所探討探測的參數包括溫度、鹽度、透光度、營養鹽、葉綠素 a、表層海水之二氧化碳分壓 ( $p\text{CO}_{2w}$ ) 與大氣中之二氧化碳分壓 ( $p\text{CO}_{2a}$ )。

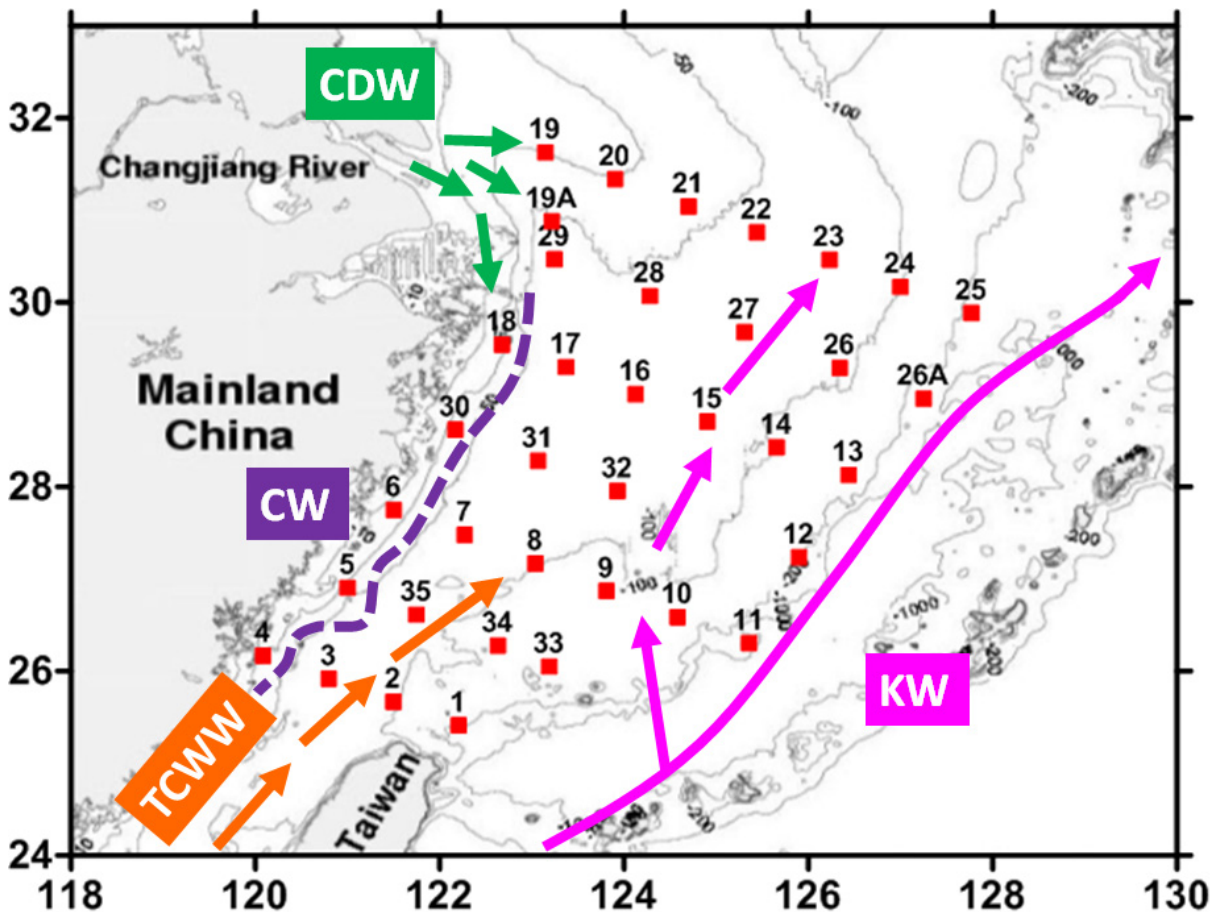


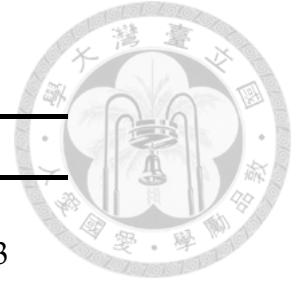
圖 2.1 本研究之研究區域與水文測站站位圖。

[研究區域內流場空間分佈分別為 CDW：Changjiang Diluted Water、TCWW：Taiwan Current Warm Water、KW：Kuroshio Water、CW：Coast Water。]

表 2.1 本論文研究之採樣航次及日期簡表。

No.	Cruises	Periods
1	OR1-686	19 Jun ~ 26 Jun, 2003
2	OR1-691	13 Aug ~ 23 Aug, 2003
3	OR1-897	29 Apr ~ 10 May, 2009
4	OR1-905	29 Jun ~ 13 July, 2009

OR-1 : Ocean Researcher -1





## 2.2 研究方法

本研究主要是採用美國能源部(US Department of Energy, DOE)所訂定之海水二氧化碳系統參數分析手冊(Dickson and Goyet, 1994)中所敘述的“二氧化碳分壓自動分析系統(Automated underway  $p\text{CO}_2$  system)”來測量表層海水及大氣中的二氧化碳分壓。

## 2.3 儀器設備

本研究中所使用之二氧化碳分壓自動分析系統中有五個主要部分，分別為：平衡系統、乾燥系統、偵測器系統、校正系統和供電系統(圖 2.2)。

### (A) 平衡系統(Equilibrium System)

平衡槽(Equilibrator)是根據美國加州大學聖地牙哥分校 Scripps Institution of Oceanography 的 Dr. Ray Weiss 所設計製作，體積大小為 24 L (直徑 23 cm × 高 58 cm 之圓筒狀設計)；主要的功用是為了確保氣體在平衡槽內達到均衡，再經由幫浦抽取海水樣品導入平衡槽，透過噴淋裝置增加曝氣及海水與氣體之間二氧化碳分壓濃度混合之效果，使氣相-液相之間達成平衡。平衡槽內頂空(Headspace)體積為 16 L，主要作為控制平衡槽內海水與空氣之間交換速率，以達到延長內部氣體的滯留時間(Residence Time)，此滯留時間可達 2~4 分鐘。平衡槽內設有溫度計記錄平衡槽之海水溫度，校正溫度差造成二氧化碳測值偏差的影響。

### (B) 乾燥系統(Drying System)

乾燥系統之目的為去除海水和大氣二氧化碳樣品中的水氣，避免測定上會因為水氣所造成的干擾。在本研究之二氧化碳分壓自動分析系統中，乾燥系統有冷凝系統(Condenser)和乾燥劑(Moisture Dryer,  $\text{MgClO}_4$ )兩部分。在冷凝系統部分，利用雙層玻璃管，將外管通入 4°C 低溫水，進而使內管中的水汽凝結以達到乾燥效果，再利用乾燥劑去除氣體中剩餘的水汽，避免非分散式紅外線分析儀所測量之二氧化碳

氣體濃度受到水氣影響，而造成測定上的誤差。



#### (C) 偵測器系統(Detector System)

本研究採用非散射式紅外線分析儀(Carbon Dioxide Analyzer: model 6252, Li-Cor™, USA)來測定二氧化碳濃度，數據準確性(Accuracy)及精確度(Precision)分別為 $\pm 2$  及  $0.1 \mu\text{atm}$ ，偵測極限為  $0.01 \mu\text{atm}$  (儀器測量的穩定性請見附錄一)。

#### (D) 校正系統(Calibration System)

校正系統利用來自於美國國家海洋與大氣總署(NOAA's Climate Monitoring Diagnostics Laboratory, CMDL)的二氧化碳標準氣體(Carbon Dioxide Gas Standard)標定濃度，其濃度單位為 ppmv (Parts Per Million by Volume)。本研究選擇四種不同濃度之二氧化碳標準氣體作為標準品，氣體之分壓分別為 266.56、301.76、406.72、451.37 ppmv。利用非散射式紅外線分析儀的測定電位和所對應標準品濃度之線性關係，推算出檢量線進而可以量測精確之表水二氧化碳及大氣二氧化碳濃度。

#### (E) 電腦整合系統(Computer System)

表水二氧化碳之進樣為自動控制進樣及自動計算樣品濃度。進樣過程為每小時為循環基準，大氣的氣體進樣重複三次、海水鼓出之氣體進樣重複七次、以及四種不同濃度標準二氧化碳氣體進樣。在每個小時的循環中，固定作一次檢量線，可避免非散射式紅外線分析儀的訊號飄移產生誤差，並交替輪流測定海水及大氣中二氧化碳分壓濃度。同時也即時紀錄海水進樣與大氣進樣之流量 (二氧化碳標準氣體量： $50 \text{ ml min}^{-1}$ 、海水與大氣樣品流量： $75 \text{ ml min}^{-1}$ )。

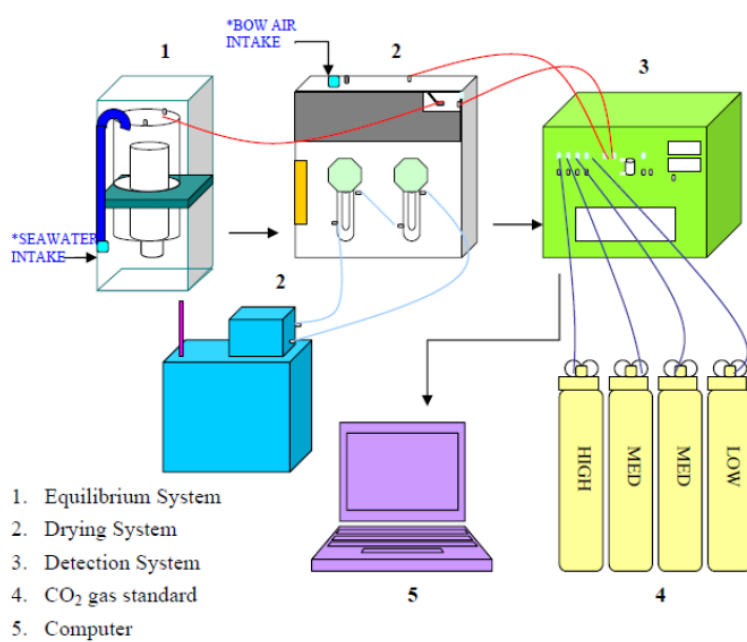


圖 2.2 二氧化碳分壓自動分析系統示意圖(引用自賴，2009)。  
(註：Seawater Intake：表水樣品導入口；Bow Air Intake：大氣樣品導入口。)



## 2.4 採樣及分析

### 2.4.1 表層海水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ )

本研究採用之二氧化碳分壓自動分析系統為一種自動化之連續測量儀器。圖 2.3 所示，海水之二氧化碳的樣品進樣部分，其海水取自海平面下 5m 處，為經由海研一號船底(Moon Pool)的深水幫浦，將未受污染的海水以  $10 \text{ L min}^{-1}$  的流速將水樣導入平衡槽中，並連續記錄海水溫度，用於計算進入平衡槽內的溫度差異，作為校正因溫度上有所改變而導致數據差異之系統誤差。在這平衡槽內海水二氧化碳分壓濃度達到平衡，使得海水中的二氧化碳氣液分離，經由幫浦抽出並進入冷凝與乾燥劑除去水汽，再進入非散射紅外線分析儀測量其二氧化碳的濃度。液氣分離後之二氧化碳樣品氣體，其濃度於每一小時作一次循環，每次循環中電腦記錄 7 次，每次間隔約 4 分鐘，避免前後樣品互相干擾造成誤差。

### 2.4.2 大氣二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2a}$ )

如圖 2.3 所示，大氣二氧化碳樣品進樣部分，收集裝置前端架設於研究船的上層甲板，為了避免研究船自身及其廢氣排放可能造成測定誤差，故利用伸縮桿使管線前端突出於船體，距海面 15 m 高。採樣管線直徑 3/8 inch，材質為 Dekabon TM tubing，而最前端為濾紙固定器，裝有一層塑膠濾直徑為 47 mm 及孔徑大小為  $0.5 \mu\text{m}$ ，用以過濾大氣中的顆粒；另外，外層再以塑膠罩保護，防止雨水間接透過幫浦被抽到管線中。採樣管線連接到研究船中的實驗室裡，經冷凝器去除氣體中水氣後進入非散射紅外線分析儀中測量大氣二氧化碳濃度。其抽氣幫浦抽氣量控制為  $6 \sim 8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ 。航次所得資料需作異常值的研判，是否遭受到污染之情況。大氣中之二氧化碳樣品氣體，其濃度於每一小時作一次循環，每次循環中電腦記錄 3 次，每次間隔約 4 分鐘。

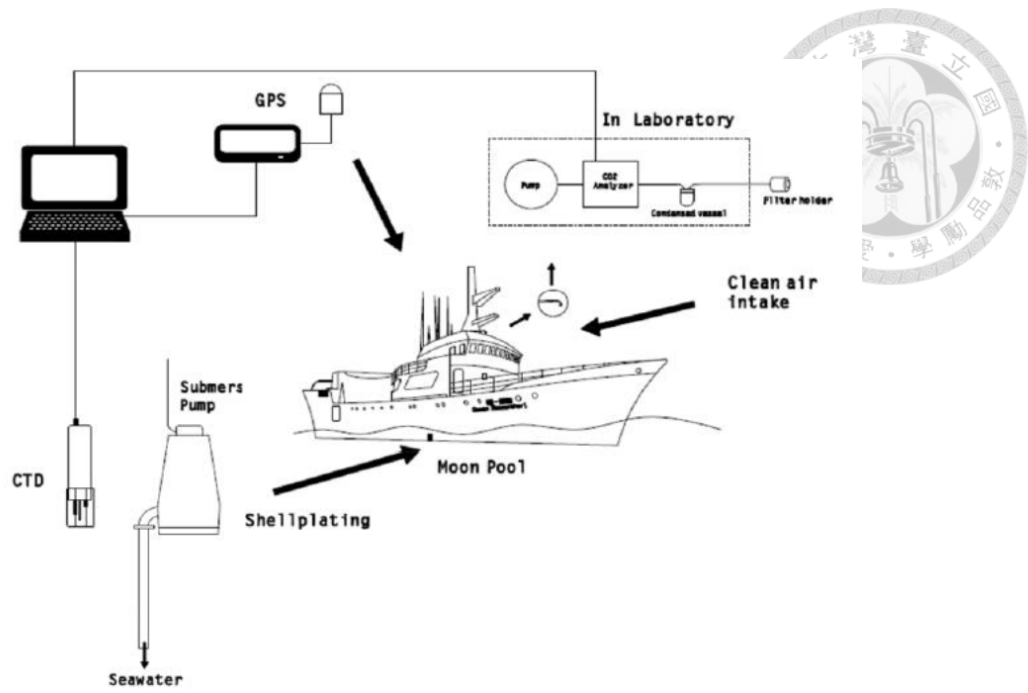


圖 2.3 大氣與表水二氧化碳分壓採樣設架設示意(引用自賴，2009)。



## 2.5 其他參數之輔助資料

本研究採用之輔助資料有三大類，分別為海水中之水文化學參數、氣象參數資料與衛星遙測資料；並進一步將資料與連續測量所得的二氧化碳分壓濃度數據結合，以作為探討東海春季二氧化碳分壓之空間分佈及海氣交換通量變化。

### 2.5.1 水文參數

資料來源以海研一號上的溫鹽深儀系統(CTD)、表水溫鹽系統(Surface CTD)以及實測葉綠素 a (Chl-a)和營養鹽資料為主(實測之葉綠素 a 與營養鹽資料，由國立台灣海洋大學龔國慶教授所提供)。

#### (A) 表水溫鹽系統：

利用幫浦連續抽取海平面下 5 公尺處之表層海水，利用各種電子訊號探針收集研究船行經區域之表層海水溫度、鹽度、密度、螢光與穿透率各水文參數之資料；為了將上述資料與表水二氧化碳分壓自動分析系統所測量之表水二氧化碳濃度互相結合，藉配合測量表水及大氣二氧化碳分壓循環方式，以每 4 分鐘相同時間點之資料處理。

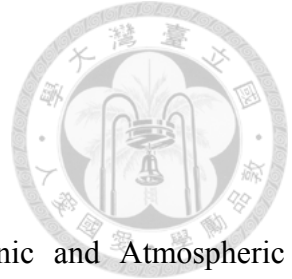
#### (B) 連續測定葉綠素 a 資料：

利用實測葉綠素 a 與電子探針測得的螢光值訊號作校正，利用兩者之間相關性，由表水溫鹽系統中所得之連續測定螢光值，換算成連續測定葉綠素 a 濃度。

### 2.5.2 氣象資料

資料來源為中央氣象局位於彭佳嶼(122.04 °E；25.37 °N)的氣象觀測站，取用風場資料進行海氣交換通量之計算，取樣時間為 2003 年 6 月及 8 月、2009 年 5 月及 7 月，取樣頻率為日平均資料。





### 2.5.3 衛星遙測資料

#### (A) SST ( Sea Surface Temperature ) 資料：

本研究所使用 SST 資料是擷取自 NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) 系列衛星上裝載的 AVHRR 感應器資料。AVHRR 感應器具有涵蓋範圍廣、解析度高的特性，AVHRR 具有 5 個光譜頻道，裝置在 NOAA-12、NOAA-15、NOAA-16、NOAA-17、NOAA-18 等衛星上，影像解析度可達  $1.1 \text{ km}^2$  (Sakaida, 1998)，資料的收發方式是以衛星取得海面輻射能量後，以載波型態傳送到地面的接收站，接收站再經過編碼將資料轉換成影像，影像之處理由海洋大學環漁系衛星遙測實驗室協助，主要步驟有濾雲、投影校正、影像切割等，最後輸出數值資料 ASCII (American Standard Code for Information Interchange) 與影像資料，Lee et al. (2005) 曾經針對 AVHRR 水溫資料是否適用於臺灣周邊海域進行過校正分析，其結果顯示 MCSST (Multi-Channel Sea Surface Temperature) 與現場實測水溫之偏差 (Bias) 與均方根誤差 (Root Mean Square Error) 分別為  $0.01^\circ\text{C}$  及  $0.64^\circ\text{C}$ ，此一結果顯示在臺灣周邊海域包括水深 200 m 以內的沿近岸海域，AVHRR 水溫資料具有相當可靠的準確性。

#### (B) 葉綠素 a (Chlorophyll-a) 濃度資料：

本研究所使用的水色資料分別擷取自 Orbview-2 上所裝載的 SeaWiFS 與 Aqua 及 Terra 上裝載的 MODIS 感應器資料；SeaWiFS 是繼 CZCS 之後另外一個專門設計應用在水色觀測上的偵測器，SeaWiFS 感應器具備 8 個波段頻道，最大解析度能到  $1.1 \text{ km}^2$ ，但是 SeaWiFS 在雲層的穿透力上相當差，無法如 AVHRR 一般有那麼高的成像率，因此水色資料的連續時間影像在天氣不穩定的時候幾乎無法成像；MODIS 則是自 2002 年開始運作的遙測感應器，MODIS 掃描寬帶 (Swath width) 約為 2330 km，並搭載 36 個光波段頻道，波長在  $0.405 \sim 14.385 \mu\text{m}$  之間。水色資料處理上大致的程序是先從 NASA 資料庫取得原始資料後再以 Seadas 軟體進行演算 (Tang, 2001; Tang and Kawamura, 2002)，經過 Seadas 處理後的水色資料可儲存成數值資料與影像資料。



## 2.6 內插計算方式

航次期間，各項參數可能因採樣測站密集度分佈不均，造成將參數取平均所得到的數值存在不同權重差異，為了避免前述差異，故需將資料進行內插處理後，再進一步將所得參數內插值取平均，即可呈現完整的空間分佈。本文將研究區域(118 °E ~ 130 °E ; 24 °N ~ 33 °N)內等分切成  $2.7 \times 10^5$  個網格，每個網格經緯度為  $0.02^\circ \times 0.02^\circ$ ，將實測資料以 Kriging 法進行網格化內插，此法為經由資料點間共變異數(Covariance)的計算方式，將其周圍所搜尋到的散漫點依其所求出之相關性作為其權重之依據，以求出網格點的內插值。為了避免與研究區域無相關的資料存在，本研究以 OR1-691 航次研究範圍為邊界，計算出研究邊界內各參數網格點的內插值，再將內插值取平均呈現於如表 3.1 所示。



## 2.7 二氧化碳之海氣交換通量計算

二氧化碳海氣交換通量( $F$ , flux)是由「氣體交換速率( $k$ )」、「二氧化碳氣體溶解度」和「表水和大氣之間二氧化碳分壓差 ( $\delta p\text{CO}_2$ )」所計算。其存在的主要誤差在於二氧化碳傳遞速率的不確定與表層海水  $p\text{CO}_2$  測量中的熱力學常數誤差(Wanninkhof, 1992)。一般認為風速是影響氣體交換速率常數的主要因素，國際上關於影響二氧化碳氣體交換係數的研究也累積許多文獻記載，目前存在多個海氣交換通量計算模型，各種模型因為所在環境的不同，所涉及的物理機制也不盡相同。本研究遂整理過往文獻有關二氧化碳海氣交換通量之研究，其各種氣體交換速率常數  $k$  與風速之間的關係方程式與關係圖如表 2.2 及圖 2.4 所示。同時，簡述過往學者所提之關係方程式的應用條件或情況。

Liss (1973)提到海-氣界面的二氧化碳交換機制主要包括風應力、表面波、碎波和湍流。Liss and Merlivat (1986)利用現場實驗，找出風速與二氧化碳交換係數之間的關係式，主要由三個不同的線性關係組成，分別對應於風浪的三種不同發展階段，即平靜海面、粗糙海面以及碎波面三種情況。

Wanninkhof (1992)對各種氣體交換係數進行綜合述說，並根據水槽實驗結果提出氣體的交換速率應當正比於海面 10 m 處風速的平方，且注意到低風速、高海溫條件下的化學增強效應，並在公式中加以呈現。

Wanninkhof and McGillis (1999)提出一個與風速成三次方的關係式：當風速小於 10 m/s 時，風速對氣體交換係數的影響比較微弱；風速大於 10 m s<sup>-1</sup> 時，兩者間則有密切的相關性。由於在有限的高風速條件下觀測的數據離散性比較大，因而該關係式對高風速並非相當合適。

Jacobs et al. (1999)根據國際全球大氣化學計劃(IGAC)的海洋氣溶膠和氣體交換活動研究，採用直接進行  $k$  值的測量，試驗風速範圍從 3.5 ~ 15 m s<sup>-1</sup>，點數密集而且相關性較好。



Nightingale et al. (2000)利用加入 SF<sub>6</sub> (Sulfur Hexafluoride)、<sup>3</sup>He 和非揮發性追蹤物隨時間的變化來測定交換速率常數，並同時對應風速。

McGillis et al. (2004)在赤道太平洋東部進行測量，結果顯示在低風速下，海氣交換的通量會受日夜循環過程溫度變化的影響，也表明風速是通量值的主導因素，並建議交換速率常數應隨不同研究區域而做調整。

Ho et al. (2006)使用雙示蹤物在南大洋的高風速下對海氣交換傳輸速度進行了觀測，其觀測結果認為風速與傳送速率之間是明顯的二次方關係並擬合了海氣交換傳輸速度公式，並且該公式在低風速地區的使用也獲得了較好的效果。

由各種氣體交換速率常數 k 與風速的關係圖(圖 2.4)可知，Jacobs et al. (1999)所提出之公式計算得 k 值，是所有估計量中最大的，而 Liss and Merlivat (1986)及 Wanninkhof and McGillis (1999)所計算得 k 值是最小的，因此可將以上述兩者公式所求出之海氣交換通量值，作為計算通量的上限值及下限值，其數值約相差三倍，是目前估算海氣間二氧化碳通量的最大誤差來源。

許多文獻中的海-氣交換系數計算模式中，以 Wanninkhof (1992)所提出的模式比較合理，且應用較廣泛。而二氧化碳海氣交換通量可利用海洋氣體交換模式來估算(Liss and Slater, 1974; Wanninkhof, 1992)，此方法是使用氣體交換速率當作一個正比常數，乘以 CO<sub>2</sub> 於海氣間之濃度梯度，其方程式如下：

$$F = K \times (\delta pCO_2) = k \times \alpha \times (pCO_{2w} - pCO_{2a}) \quad \dots\dots\dots \text{Eq 2.1}$$

其中 K (氣體交換參數) = k × α (k：傳輸速率；α：氣體溶解度)，pCO<sub>2w</sub> 和 pCO<sub>2a</sub> 分別為二氧化碳在表層海水與大氣中的分壓。氣體交換速率(k)由兩個主要因子決定而得：風速(μ, 10 m height)和施密特數值(Schmidt, Sc)。Sc 本身為受溫度所決定的參數(Sc = v D<sup>-1</sup>；v = 海水之動力黏度；D 是二氧化碳氣體擴散係數)，Sc 可由經驗方程式 Wanninkhof (1992)推算出來：



$$Sc = A - Bt + Ct^2 - Dt^3 \dots\dots\dots Eq 2.2$$

其中 t 為溫度(°C)，A = 2073.1；B = 125.62；C = 0.043219；D = 0.043219

二氧化碳的溶解度( $\alpha$ ，mol m<sup>-3</sup> atm<sup>-1</sup>)與海水溫度和鹽度有關( $\alpha$  (T, S))，依 Weiss (1974) 之測量可得 CO<sub>2</sub> 溶解度  $\alpha$  對絕對溫度 T 與鹽度 S 的近似內函式：

$$\alpha = 1000 \times \exp [ A_1 + A_2 ( 100 T^{-1} ) + A_3 \times \log ( 0.01 T ) ] + 10^3 \times \exp [ S \times [ B_1 + B_2 ( 100 T^{-1} ) + B_3 ( 0.01 T )^2 ] ] \dots\dots\dots Eq 2.3$$

其中二氧化碳溶解度  $\alpha$  單位為(mol m<sup>-3</sup> atm<sup>-1</sup>)，溫度 T 單位為絕對溫度 K (K = 273.15 + °C)，鹽度 S 單位為(Practical Salinity Unity, psu)，常數係數 A<sub>1</sub> = -58.0931，A<sub>2</sub> = 90.5069，A<sub>3</sub> = 22.294，B<sub>1</sub> = 0.02776，B<sub>2</sub> = -0.02588，B<sub>3</sub> = 0.0050578。

氣體傳動速率 k 值亦由短時間觀測風速的經驗公式 Wanninkhof (1992) 推算出：

$$k = 0.31 \times u^2 \times (Sc / 660)^{-1/2} \dots\dots\dots Eq 2.4$$

公式中 u 的風速資料來源為中央氣象局彭佳嶼氣象測站

$\delta pCO_2$  係指海水與大氣中二氧化碳分壓差， $\delta pCO_2$  決定了海洋與大氣間的二氧化碳傳輸方向，當  $\delta pCO_2 < 0$ ，即代表海水中的二氧化碳是未達到飽和，此時二氧化碳會由大氣傳輸進入到海洋，這時候海洋對大氣中的二氧化碳是作為「匯」(Sink)；相反地，當  $\delta pCO_2 > 0$ ，即代表海水中的二氧化碳是過飽和的情況，這時二氧化碳會由海洋傳輸釋放到大氣中，這時候海洋對大氣中的二氧化碳是作為「源」(Source)。

表 2.2 各種氣體交換速率常數 k 與風速的關係方程式。

Reference	Equation
Liss and Merlivat (1986) (LM86)	$k = 0.17 \times u \quad (0 < u < 3.6\text{m/s})$
	$k = 2.85 \times u - 9.65 \quad (3.6 < u < 13.0\text{m/s})$
	$k = 5.95 \times u - 49.3 \quad (u > 13.0\text{m/s})$
Wanninkhof (1992) (W92S、W92L)	$k = 0.31 \times u^2 \times (S_c/660)^{-1/2}$ (short-term wind)
	$k = 0.39 \times u^2 \times (S_c/660)^{-1/2}$ (long-term wind)
Wanninkhof and McGillis (1999) (WM99S、WM99L)	$k = 1.09 \times u - 0.333 \times u^2 + 0.078 \times u^3$ (short-term wind)
	$k = 0.0283 \times u^3$ (long-term wind)
Jacobs et al. (1999) (J99)	$k = 0.54 \times u^2$
Nightingale et al. (2000) (N00)	$k = 0.333 \times u + 0.222 \times u^2$
McGillis et al. (2004) (M04)	$k = 0.014 \times u^3 + 8.2$
Ho et al. (2006) (H06)	$k = 0.266 \times u^2$
Wanninkhof (2009) (W09)	$k = 3 + 0.1 \times u - 0.064 \times u^2 + 0.011 \times u^3$

Sc：特定溫度下二氧化碳之施密特(Schmidt)數值

k：特定溫度下之交換速率常數 ( $\text{cm h}^{-1}$ )

u：距離海平面 10 公尺處的風速 ( $\text{m s}^{-1}$ )

$\alpha$ ：氣體溶解度 ( $\text{mol m}^{-3} \text{atm}^{-1}$ )

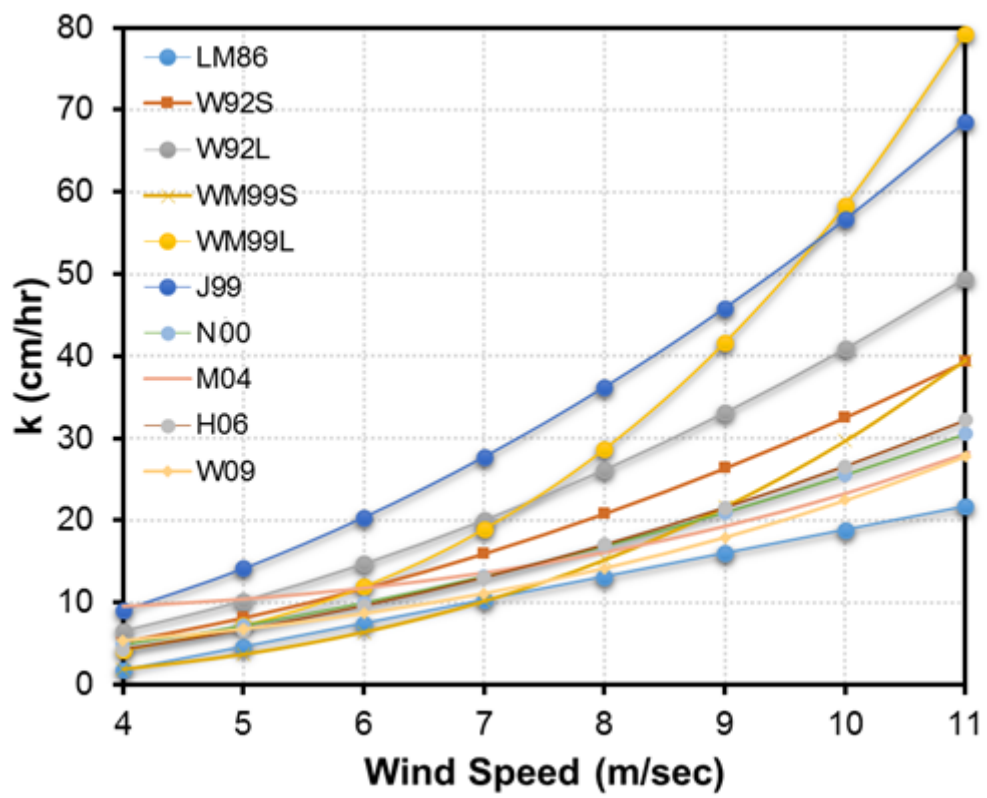


圖 2.4 各種氣體交換速率常數  $k$  與風速的關係。





### 第三章 結果



#### 3.1 水文、化學與碳化學參數之空間分佈變化

東海是西北太平洋地區之中面積( $0.6 \times 10^6 \text{ km}^2$ )最遼闊的大陸邊緣海，西側有歐亞第一大河—長江淡水之注入，與東海陸棚水混合形成長江沖淡水。因此，長江沖淡水具有低溫、低鹽、高營養鹽之特性( $23 < T < 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $S < 31$ 、 $\text{NO}_3 < 1 \sim 30 \text{ } \mu\text{M}$ ) (Chen, 2009 ; Gong et al., 1996)。東海陸棚之東側有黑潮水通過，南側則有台灣暖流水入侵，兩者彼此混合後具有高溫、高鹽、低營養鹽的特性( $28 < T < 29 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $33 < S < 34.5$ 、 $\text{NO}_3 < 1 \text{ } \mu\text{M}$ ) (Chen, 2009 ; Gong et al., 1996)，其北側因鄰靠黃海，較低溫之黃海海水亦與東海海水混合而具有較低溫、低營養鹽的特性( $14.5 < T < 23 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30.5 < S < 32$ 、 $\text{NO}_3 < 0.5 \sim 1 \text{ } \mu\text{M}$ ) (Chen 2009 ; Gong et al., 1996)。春季時，東海陸棚仍吹東北季風，此使得位居高緯度的黃海水與長江沖淡水得以混合形成緊貼著大陸沿岸的中國沿岸流(範圍約在離岸 100 km 內)；夏季時西南季風盛行，其季風方向恰與中國大陸沿岸的海岸線平行，此易發生厄克曼搬運(Ekman Transport)而導致部分沿岸地區有次表層水的湧升現象，以致沿岸地區之水型存在較複雜的機制(沿岸區底深約小於 50 m、 $26 < T < 28 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $S < 32$ 、 $\text{NO}_3 < 1 \sim 5 \text{ } \mu\text{M}$ ) (Chen, 2009)。在台灣東北外海地區，黑潮受海底地形所影響使得部分海水衝上東海陸棚而造成湧升流，此舉將黑潮次表層所含較高營養鹽海水輸入至東海陸棚內。

東海海域內的水型相當複雜，其水文與化學參數有明顯的空間變化，本節將以濃度-空間分佈圖(Contours) (圖 3.1)，呈現 OR1-686、OR1-691、OR1-897、OR1-905 等四航次的表水溫度(SST,  $^\circ\text{C}$ )、營養鹽( $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 即 N+N,  $\mu\text{M}$ )、葉綠素 a (Chl-a,  $\text{mg m}^{-3}$ )、表水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ ,  $\mu\text{atm}$ )和表水鹽度(SSS, psu)等參數，藉以瞭解春夏交替及夏季期間 5~8 月之東海各參數的分佈差異並探討可能控制變因與轉換機制；上述研究航次之水文及化學參數平均值資料可參見表 3.1。另外，OR1-897 及 OR1-905 等兩航次的各項水文及化學參數之空間分佈變化，將在後續章節深入探討。



### 3.1.1 2009 年春季 5 月水文及化學參數之空間分佈變化

2009 年春季 5 月東海的水文及化學參數之空間分佈如圖 3.1 所示。研究區域內表水溫度變化範圍介於  $15.3 \sim 26.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$  之間，平均值為  $19.7 \pm 2.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $n=1667$ )；表水鹽度變化範圍介於  $26.6 \sim 34.5$  之間，平均值為  $32.9 \pm 1.8$  ( $n=1667$ )。表水溫度主要受控於緯度、中國沿岸流、長江沖淡水、黑潮水和台灣暖流水等各因子之間消長所影響；表水溫度之整體空間分佈呈現西北向東南方向遞增的趨勢，最高值與最低值溫差達  $11 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，由此可發現東海陸棚於春季 5 月時的表水溫度空間分佈梯度差異相當顯著。而鹽度主要受水型消長所影響，低鹽度的訊號主要分佈在長江口與沿岸等區域，此反映低鹽度的長江沖淡水及沿岸河川淡水注入此區域；高鹽度的訊號則出現在陸棚區域，此則反映高鹽度的黑潮水和台灣暖流水流經陸棚區域。

葉綠素 a 與營養鹽(N+N)之空間分佈如圖 3.1 所示。研究區域內營養鹽(N+N)變化範圍分別介於  $0.0 \sim 26.1 \text{ } \mu\text{M}$ ，平均值為  $3.3 \pm 6.1 \text{ } \mu\text{M}$  ( $n=32$ )；而葉綠素 a 變化範圍介於  $0 \sim 21.1 \text{ mg m}^{-3}$ ，平均值是  $1.4 \pm 2.1 \text{ mg m}^{-3}$  ( $n=1667$ )。2009 年 5 月營養鹽(N+N)之空間分佈，相對高值發生在長江口與沿岸區域，在測站 30 附近有極大值出現，推測可能是沿岸湧升流將底層富含營養鹽的海水帶至表層有關；另外，營養鹽較低值則出現在陸棚東側，顯示此區域缺乏營養鹽的來源。葉綠素 a 之空間分佈與表水鹽度等值線有相似的趨勢：長江口與沿岸區域皆為高值地區，而陸棚東側則為低值。若進一步以鹽度 33 等值線為邊界，本研究區域內鹽度低於 33 的總面積與營養鹽高值區域( $N+N > 2$ )、葉綠素 a 高值區域( $\text{Chl-a} > 1$ )等個別面積相近(即上述三者之個別面積相近)，此意謂著大量營養鹽的來源是由陸源與淡水的輸入為主，且與生物活動可能存在相依關係，顯示本研究期間大量陸源物質可藉由長江及沿岸河川輸送至東海陸棚區域。



### 3.1.2 2009 年夏季 7 月水文及化學參數之空間分佈變化

2009 年夏季 7 月東海的水文及化學參數之空間分佈如圖 3.1 所示。研究區域內表水溫度變化範圍介於 22.8 ~ 28.9 °C 之間，平均值為  $26.7 \pm 1.5$  °C (n=1457)；表水鹽度變化範圍介於 22.0 ~ 34.3 之間，平均值為  $32.7 \pm 1.8$  (n=1457)。2009 年 7 月的溫度和鹽度之整體空間分佈變化和 2009 年 5 月相似，呈現西北向東南方向遞增的趨勢。就表水溫度而言 7 月相較高於 5 月，7 月本身的最高值與最低值之溫差(6 °C)亦比 5 月來的小，由此可發現 7 月時東海表水溫度分佈梯度並不如 5 月來的顯著；就表水鹽度而言，7 月時低鹽度訊號主要分佈在長江出海口與沿岸等區域，其餘區域皆呈現高鹽度訊號。另外，由圖 3.1 可知，本研究區域內 5 ~ 8 月的表水溫度之空間變化趨勢為由低緯度漸向高緯度逐漸降低；另一方面，表水鹽度的空間變化則反映出長江沖淡水與黑潮水/臺灣暖流水彼此消長之現象，即前者由增加轉為漸減，後者則反之。

葉綠素 a 與營養鹽(N+N)之空間分佈如圖 3.1 所示。本研究區域內營養鹽(N+N)的變化範圍介於 0 ~ 25.4  $\mu\text{M}$ ，平均值為  $2.2 \pm 5.5$  (n=36)；而葉綠素 a 變化範圍則介於 0.1 ~ 26.7  $\text{mg m}^{-3}$ ，平均值是  $1.0 \pm 1.9$   $\text{mg m}^{-3}$  (n=1457)。在 7 月時，上述兩者之空間分佈變化具有相似趨勢，高值發生在長江沖淡水與沿岸區域，陸棚東側顯示較低的濃度。由圖 3.1 可知，本研究區域內 5 ~ 8 月的葉綠素 a 與營養鹽(N+N)之空間變化呈現先增後減的趨勢，上述兩者之個別最高值皆為 6 月。



### 3.2 東海表層海水二氧化碳分壓 ( $p\text{CO}_{2w}$ )之空間分佈變化

本研究於東海陸棚區域的各航次表水二氧化碳分壓之空間分佈變化，如圖 3.1 所示。東海因不同來源水型以及水型之間相互混合(溫度、鹽度梯度變化)、陸源以及底層額外物質輸入(營養鹽的空間變化)、生物作用(葉綠素 a 的空間變化)等因素，使得表水二氧化碳分壓呈現相當明顯的空間變化。

#### 3.2.1 2009 年春季 5 月表水二氧化碳分壓之空間分佈變化

2009 年春季 5 月東海表水二氧化碳分壓範圍介於  $132.1 \sim 360.4 \mu\text{atm}$ ，平均值為  $271.1 \pm 54.0 \mu\text{atm}$  ( $n=1667$ )。其表水二氧化碳分壓高值位於黑潮水與台灣暖流水之交匯區域(測站 1、2、34、35 附近)，低值則出現在長江出海口(測站 19、29)及沿岸區域(測站 5、6、18)；就東海 5 月的表水二氧化碳分壓之空間分佈變化和鹽度等值線相似，即表水二氧化碳分壓低值區域(如長江出海口及沿岸區域)同時也是營養鹽(N+N)和葉綠素 a 峰值區。若以測站 7、8、9、10 所連接而成的表水二氧化碳分壓  $300 \mu\text{atm}$  等值線為邊界，以南主要受控於黑潮水、台灣暖流水所影響而使得二氧化碳分壓呈現高值，但在測站 5、6 等區域因受到閩江水的陸源物質輸入而具有較強烈的生物作用發生，導致二氧化碳分壓值略低； $300 \mu\text{atm}$  等值線以北則因受到長江沖淡水的影響，在強烈的生物作用之下使得二氧化碳分壓呈現低值，而在測站 22、23 附近其二氧化碳分壓值卻相對偏高。



### 3.2.2 2009 年夏季 7 月表水二氧化碳分壓之空間分佈變化

2009 年夏季 7 月東海表水二氧化碳分壓範圍介於 123.8 ~ 589.3  $\mu\text{atm}$ ，平均值為  $372.5 \pm 72.1 \mu\text{atm}$  ( $n=1457$ )。由圖 3.1 可知，7 月的表水二氧化碳分壓空間分佈變化與鹽度等值線相似；在研究區域內，除了長江出海口附近及長江沖淡水向外海延伸舌狀區域為低值區(測站 19~24)，其餘區域皆為二氧化碳分壓高值，最高值為沿岸區域(測站 6、30、18 附近)。若以鹽度 33 等值線為邊界，鹽度小於 33 的區域其表水二氧化碳分壓呈現略低值，相反地，鹽度 33 以上的區域則為高值。造成上述結果之原因為，在低鹽度區域因陸源物質的輸入而具有較高的營養鹽導致產生較強的生物作用，同時亦消耗較多的二氧化碳。另外，高鹽度區域則因表水二氧化碳分壓變化不大，推測可能為同一水型的海水所致。

表 3.1 本研究各航次之參數平均值及變化範圍表。

Cruise	OR1-686			OR1-691		
Date	19 Jun ~ 26 Jun, 2003			13 Aug ~ 23 Aug, 2003		
	測站資料平均 <sup>[1]</sup>	Underway 資料平均	研究區域內插平均 <sup>[2]</sup>	測站資料平均 <sup>[1]</sup>	Underway 資料平均	研究區域內插平均 <sup>[2]</sup>
Temp (°C)	23.1 ± 1.8 (21.6 ~ 26.7) (n = 20)	23.7 ± 1.5 (19.77 ~ 27.21) (n = 1113)	23.7 ± 1.3	29.0 ± 0.9 (27.3 ~ 30.3) (n = 35)	29.1 ± 0.8 (26.5 ~ 30.6) (n = 1624)	29.0 ± 0.6
Salinity (PSU)	30.8 ± 2.1 (26.4 ~ 33.8) (n = 20)	31.1 ± 2.2 (24.32 ~ 34.49) (n = 1113)	30.8 ± 1.8	33.4 ± 1.1 (28.3 ~ 34.4) (n = 35)	33.5 ± 1.1 (27.8 ~ 34.4) (n = 1624)	33.3 ± 1.0
Chl-a (mg m <sup>-3</sup> )	3.6 ± 4.8 (0.2 ~ 14.4) (n = 20)	2.3 ± 3.2 (0 ~ 15.3) (n = 1113)	2.6 ± 2.5	0.4 ± 0.3 (0.1 ~ 1.6) (n = 35)	0.5 ± 1.1 (0 ~ 16.1) (n = 1624)	0.6 ± 0.8
Light (%)	70.9 ± 13.0 (44.1 ~ 79.7) (n = 20)	70.7 ± 9.9 (31.57 ~ 80.69) (n = 1113)	69.9 ± 7.8	82.7 ± 4.1 (70.1 ~ 86.6) (n = 35)	81.8 ± 4.6 (30.0 ~ 62.0) (n = 1624)	80.2 ± 3.7
N + N (μM)	5.5 ± 6.5 (1.2 ~ 20.7) (n = 20)	—	4.4 ± 4.4	1.1 ± 2.3 (0 ~ 11.6) (n = 35)	—	1.2 ± 1.7
pCO <sub>2w</sub> (μatm)	299.8 ± 63.1 (140.4 ~ 372.6) (n = 20)	297.3 ± 56.2 (109.1 ~ 435.3) (n = 1113)	288.8 ± 46.7	368.7 ± 36.3 (253.8 ~ 406.0) (n = 35)	373.3 ± 33.2 (234.5 ~ 467.1) (n = 1624)	369.2 ± 28.3
pCO <sub>2air</sub> (μatm)	366.2 ± 2.2 (363.0 ~ 371.9) (n = 20)	365.9 ± 1.7 (361.8 ~ 372.1) (n = 477)	365.4 ± 1.2	359.3 ± 3.1 (353.7 ~ 373.7) (n = 35)	359.8 ± 3.6 (353.5 ~ 374.2) (n = 696)	359.1 ± 2.6
δpCO <sub>2</sub> (μatm)	-65.1 ± 63.4 (-225.2 ~ 5.1) (n = 20)	-67.3 ± 57.0 (-255.5 ~ 70.7) (n = 1113)	-58.3 ± 41.8 (-252.9 ~ 66.7) (n = 54522)	9.3 ± 36.3 (-107.0 ~ 46.3) (n = 35)	17.5 ± 33.2 (-120.0 ~ 111.4) (n = 1624)	21.8 ± 24.0 (-118.7 ~ 110.7) (n = 54522)

Cruise	OR1-897			OR1-905		
	29 Apr ~ 10 May, 2009			29 Jun ~ 13 July, 2009		
Date	測站資料平均 <sup>[1]</sup>	Underway 資料平均	研究區域內插平均 <sup>[2]</sup>	測站資料平均 <sup>[1]</sup>	Underway 資料平均	研究區域內插平均 <sup>[2]</sup>
Temp (°C)	19.4 ± 2.3 (15.7 ~ 25.3) (n = 32)	19.7 ± 2.1 (15.3 ~ 26.2) (n = 1667)	20.0 ± 1.9	26.87 ± 1.6 (23.2 ~ 29.3) (n = 36)	26.7 ± 1.5 (22.8 ~ 28.9) (n = 1457)	27.3 ± 1.1
Salinity (PSU)	32.6 ± 1.9 (27.9 ~ 34.5) (n = 32)	32.9 ± 1.8 (26.6 ~ 34.5) (n = 1667)	33.3 ± 1.3	32.8 ± 1.7 (25.1 ~ 34.1) (n = 36)	32.7 ± 1.8 (22.0 ~ 34.3) (n = 1457)	33.2 ± 0.8
Chl-a (mg m <sup>-3</sup> )	1.7 ± 1.7 (0 ~ 6.9) (n = 32)	1.4 ± 2.1 (0 ~ 21.1) (n = 1667)	1.0 ± 1.1	0.8 ± 1.1 (0.2 ~ 4.5) (n = 36)	1.0 ± 1.9 (0.1 ~ 26.7) (n = 1457)	0.6 ± 0.8
Light (%)	85.5 ± 10.9 (56.3 ~ 97.3) (n = 32)	87.2 ± 9.6 (37.0 ~ 98.5) (n = 1667)	89.2 ± 6.2	74.2 ± 10.5 (41.6 ~ 88.2) (n = 36)	72.4 ± 13.1 (14.2 ~ 88.9) (n = 1457)	75.3 ± 8.1
N + N (μM)	3.3 ± 6.1 (0 ~ 26.1) (n = 32)	—	1.8 ± 3.4	2.2 ± 5.5 (0 ~ 25.4) (n = 36)	—	0.9 ± 2.3
pCO <sub>2w</sub> (μatm)	271.1 ± 54.0 (132.1 ~ 360.4) (n = 32)	271.1 ± 54.0 (132.1 ~ 360.4) (n = 1667)	279.2 ± 38.3	371.3 ± 76.9 (160.0 ~ 579.0) (n = 36)	372.5 ± 72.1 (123.8 ~ 589.3) (n = 1457)	376.5 ± 46.7
pCO <sub>2air</sub> (μatm)	395.2 ± 10.8 (381.5 ~ 433.9) (n = 32)	395.2 ± 10.8 (381.5 ~ 433.9) (n = 715)	394.1 ± 7.2	381.8 ± 5.1 (374.1 ~ 397.2) (n = 36)	381.4 ± 4.4 (372.4 ~ 397.8) (n = 624)	381.2 ± 2.6
δpCO <sub>2</sub> (μatm)	-124.2 ± 52.0 (-44.4 ~ -263.6) (n = 32)	-109.7 ± 52.0 (-248.7 ~ -20.4) (n = 1667)	-101.5 ± 38.3	-10.5 ± 79.7 (-223.1 ~ 202.1) (n = 36)	-8.9 ± 74.5 (-268.0 ~ 214.9) (n = 1457)	-6.1 ± 46.7



[1] 測站資料：研究船停泊於研究測站所得之資料，營養鹽(N+N)為取樣實測數值，葉綠素 a(Chl-a)為 Underway 系統的螢光探針訊號和實測值作校正後所得之數值，其餘為 Underway 系統直接量測之參數數值。

[2] 研究區域內插平均值是將本研究四航次，取相同的研究區域邊界 (以 OR1-691 研究區域邊界為基準) 所得到內插數值做平均，避免因四航次研究區域邊界不同所造成研究誤差；結果顯示與 Underway 資料平均值相似。

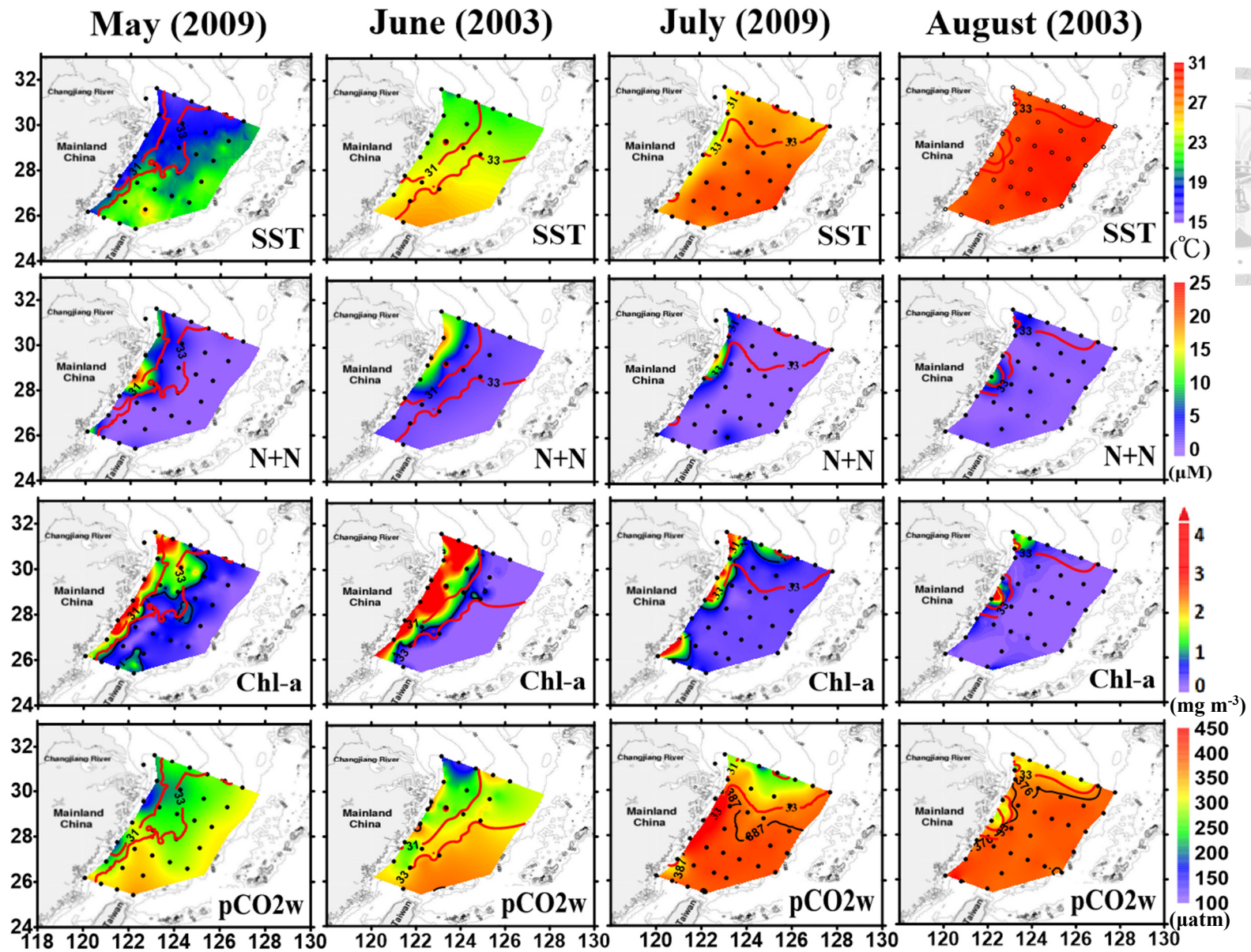


圖 3.1 本研究區域內各航次表水溫度、營養鹽、葉綠素 a、二氧化碳分壓濃度-空間分佈圖。

[圖中紅色線條為鹽度 31 及 33 等值線。]





## 第四章 討論



### 4.1 表層海水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ )之控制機制

混合層內  $p\text{CO}_{2w}$  的濃度變化，主要受控於以下四項影響因素，如圖 4.1，包括 1.溫度效應、2.生物作用(光合作用與再礦化)、3.物理混合、4.海氣交換。

1. 溫度效應，會影響二氧化碳系統各物種之平衡常數。當溶解態無機碳(DIC)恆定時，其在海水中以大量的碳酸氫根( $\text{HCO}_3^-$ )存在為主，另有碳酸根( $\text{CO}_3^{2-}$ )、溶解態二氧化碳( $\text{CO}_2$ )及碳酸( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )此兩者合併記作  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ 。當溫度上升時，化學反應的平衡受到影響，使  $\text{HCO}_3^-$  (aq) 會部分解離成  $\text{CO}_3^{2-}$  (aq) 和  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  (aq)，進而提高  $p\text{CO}_{2w}$ ；溫度下降則反之，使  $p\text{CO}_{2w}$  降低，如表 4.1 及附錄三所示。

表 4.1 物種  $\text{HCO}_3^-$  在不同溫度反應之平衡常數。

$2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3^*_{(\text{aq})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ , K	
0 °C	$K = 8.91 \times 10^{-5}$
5 °C	$K = 9.33 \times 10^{-5}$
10 °C	$K = 9.33 \times 10^{-5}$
15 °C	$K = 9.77 \times 10^{-5}$
20 °C	$K = 1.00 \times 10^{-4}$
25 °C	$K = 1.05 \times 10^{-4}$
30 °C	$K = 1.10 \times 10^{-4}$

此外，因航次期間，觀測現場溫度並非是固定值，會隨環境而變化，為了評估溫度及非溫度因素對  $p\text{CO}_{2w}$  之影響程度，本研究引用 Takahashi et al.(2002)所提出之關係式 (Eq. 4.1)，將觀測現場所測得  $p\text{CO}_{2w}$ ，換算成預設的基準溫度之下，理應當具有的  $p\text{CO}_{2w}$  值。此關係式理論立基於開放性大洋中，由於鹽度、總鹼度(Alk)變化不大，因此假定海水鹽度、總溶解無機碳(DIC)、總鹼度不變的前提下，發現海水溫度與  $p\text{CO}_{2w}$  之自然對數值呈現線性相關，進而提出海水溫度與  $p\text{CO}_{2w}$  之關係式：

$$p\text{CO}_{2w} \text{ at } T = p\text{CO}_{2w \text{ obs}} \times \exp [ 0.0423 \times ( T - T_{\text{obs}} ) ] \quad \dots\dots\dots \text{Eq. 4.1}$$

其中， $T_{\text{obs}}$ ：觀測現場溫度之觀測值

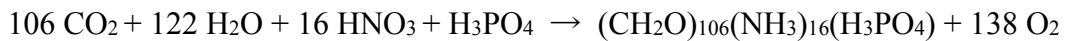
$T$ ：預設的基準溫度，如：航次期間平均溫度、標準溫度  $25^{\circ}\text{C}$  等

$p\text{CO}_{2w \text{ obs}}$ ：在觀測現場的溫度之下，所測得  $p\text{CO}_{2w}$  之觀測值

$p\text{CO}_{2w} \text{ at } T$ ：在溫度  $T$  下  $p\text{CO}_{2w}$  之值



2. 生物作用，光合作用會消耗無機碳生成有機碳，使 DIC 下降，進而使  $p\text{CO}_{2w}$  降低；再礦化（如呼吸作用、細菌分解、硝化作用等）則反之，使  $p\text{CO}_{2w}$  提高。



3. 物理混合，可分成垂直方向與水平方向討論。垂直方向之混合作用是因次表層水的 DIC 濃度較高，當海水的垂直運動增強時（如湧升、季節性混合層之變化）使原先次表層水進入混合層中，提高 DIC 使  $p\text{CO}_{2w}$  上升；水平方向之作用指不同來源之水體，因水文與碳化學參數並不相同，彼此相互混合影響，如：河口處海淡水之混合。
4. 海氣交換，是指當表層海水二氧化碳分壓 ( $p\text{CO}_{2w}$ ) 與大氣二氧化碳分壓 ( $p\text{CO}_{2a}$ ) 不平衡時，藉由海洋與大氣之介面，將高分壓（高濃度）者傳輸至低分壓（低濃度）者的過程，若  $\delta p\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_{2w} - p\text{CO}_{2a}$ ) 大於 0，表示海水為大氣二氧化碳之源 (Source)；若小於 0，則海水為大氣二氧化碳之匯 (Sink)。當  $\text{CO}_2$  由大氣進入海水，則會提高 DIC 使  $p\text{CO}_{2w}$  上升，相反地，當  $\text{CO}_2$  由海水進入大氣，則會減少 DIC 使  $p\text{CO}_{2w}$  下降。因海氣交換的反應速率較其他因素來的慢，所以一般在探討較短時間尺度變化時，可將海氣交換作用忽略不計。

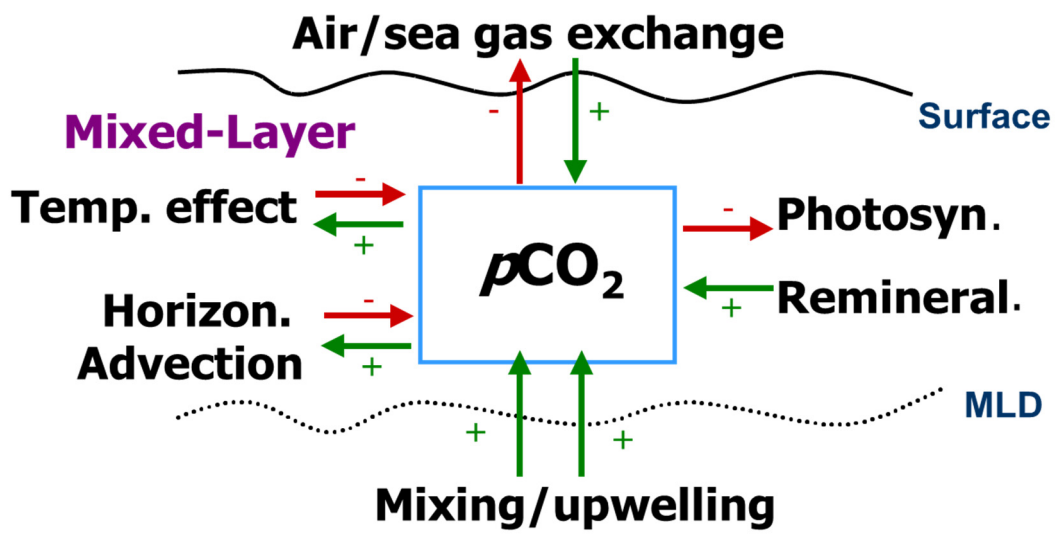


圖 4.1 混合層內  $p\text{CO}_{2w}$  控制機制示意圖。

## 4.2 東海各水型特性與空間分佈

東海的水文性質複雜，主要有黑潮水、臺灣暖流水、長江沖淡水等不同來源的水體相互混合所組成。為了探討東海水體之複雜機制，本論文針對表水參數空間分佈進行研究，依據東海水體間鹽度與各種參數之相關特性，將表水劃分成四種水型以進行討論，水型分別為：沿岸水(Costal Water, CW)、陸棚混合水(Shelf Mixing Water, SMW, 鹽度變化介於 31.0 至 33.2 之間)、長江沖淡水(Changjiang Diluted Water, CDW, 鹽度變化小於 31.0)、黑潮(Kuroshio Water, KW) 及臺灣暖流(Taiwan Current Warm Water, TCWW)混合水 (KW/TCWW, 鹽度變化大於 33.2)。

沿岸水(以下簡稱 CW)，易受陸源物質輸出而有所影響。在沿岸地區因底深較淺，並且在夏季時西南季風之吹拂方向與沿岸平行，容易產生沿岸湧升流，故在沿岸地區有複雜的水文性質。依據 Chen (2009)指出，具有上述特性的海水主要分佈在水深小於 50 公尺的沿岸地區，其範圍約在海岸線向外海延伸 100 公里之內，因此本研究將離岸 100 公里之內的海水歸類為沿岸水。黑潮及臺灣暖流混合水(以下簡稱 KW/TCWW)與長江沖淡水(以下簡稱 CDW)兩者皆具有極端鹽度之特性，Chou et al. (2009)將海水鹽度大於 33.2 定義為黑潮及臺灣暖流混合水，鹽度小於 31.0 定義為長江沖淡水。陸棚混合水(以下簡稱 SMW)由不同水型之間互相混合而難以直接劃分，鹽度範圍介於 31.0~33.2 之間。研究期間 2009 年春季 5 月及 2009 年夏季 7 月各水型之特性見於表 4.1。

表水溫度與表水鹽度之相互關係如圖 4.2 所示，實心色點代表 2009 年 5 月 OR1-897 航次的表水溫鹽分佈，空心色點代表 2009 年 7 月 OR1-905 航次的表水溫鹽分佈，圓形代表屬於沿岸水(CW)資料，方形代表陸棚混合水(SMW)資料，菱形代表黑潮及臺灣暖流混合水(KW/TCWW)資料，三角形代表長江沖淡水(CDW)資料。

圖 4.3 與圖 4.4 分別表示 2009 年春季 5 月及夏季 7 月之各水型的空間變化，可發現 5

月至 7 月間，其 CDW 逐漸消退，而 KW/TCWW 與 SMW 顯著地增強，導致上述發生的原因可能為長江河水流量在 5 月時期相較 7 月為多，於是顯示出 5 月及 7 月間 CDW 和 KW/TCWW 之間相互消長的情況。



表 4.2 研究區域各水型特性參數平均值及變化範圍。

Cruise	OR1-897				OR1-905			
Date	Apr 29 ~ May 10, 2009				Jun 29 ~ July 13, 2009			
	CDW ( $S < 31$ )	SMW ( $31 < S < 33.2$ )	KW/TCWW ( $S > 33.2$ )	CW	CDW ( $S < 31$ )	SMW ( $31 < S < 33.2$ )	KW/TCWW ( $S > 33.2$ )	CW
Area ( $m^2$ )	9.3E+03	6.0E+04	1.7E+05	1.7E+04	4.5E+03	7.7E+04	1.6E+05	1.7E+04
Area ratio	3.7 %	23.4 %	66.1 %	6.8 %	1.8 %	30.4 %	61.0 %	6.8 %
Temp ( $^{\circ}C$ )	18.0 ± 0.3 (16.8 ~ 18.6)	18.5 ± 1.3 (15.3 ~ 21.9)	20.8 ± 1.7 (17.0 ~ 26.2)	18.7 ± 0.6 (16.6 ~ 20.5)	25.2 ± 0.6 (24.4 ~ 26.5)	26.5 ± 0.7 (23.5 ~ 27.5)	27.9 ± 0.7 (26.4 ~ 29.4)	25.3 ± 0.8 (23.1 ~ 26.7)
Salinity (PSU)	30.3 ± 0.5 (28.5 ~ 31.0)	32.4 ± 0.6 (31.0 ~ 33.2)	34.0 ± 0.3 (33.2 ~ 34.5)	30.5 ± 1.3 (28.0 ~ 33.3)	30.3 ± 0.6 (28.7 ~ 31.0)	32.3 ± 0.6 (31.0 ~ 33.2)	33.7 ± 0.2 (33.2 ~ 34.2)	33.2 ± 0.7 (31.3 ~ 34.2)
N + N ( $\mu M$ )	6.7 ± 1.7 (0 ~ 10.0)	3.2 ± 3.0 (0 ~ 15.8)	0.4 ± 0.8 (0 ~ 10.1)	8.6 ± 6.5 (0 ~ 25.5)	4.4 ± 2.5 (0 ~ 9.5)	0.6 ± 1.7 (0 ~ 12.1)	0.5 ± 1.0 (0 ~ 7.2)	5.7 ± 4.8 (0 ~ 21.1)
Chl-a ( $mg\ m^{-3}$ )	2.5 ± 1.2 (0.2 ~ 6.7)	1.5 ± 0.9 (0.2 ~ 5.8)	0.6 ± 0.5 (0 ~ 3.4)	3.4 ± 1.6 (0.8 ~ 11.4)	3.0 ± 1.0 (0.9 ~ 5.2)	0.7 ± 0.5 (0.2 ~ 4.3)	0.4 ± 0.4 (0 ~ 3.3)	2.3 ± 1.4 (0.3 ~ 6.2)
$pCO_{2w}$ ( $\mu atm$ )	208.6 ± 15.5 (172.4 ~ 266.5)	250.2 ± 22.9 (206.3 ~ 331.6)	296.7 ± 28.6 (213.3 ~ 360.2)	248.6 ± 46.3 (136.6 ~ 344.0)	287.6 ± 25.0 (230.6 ~ 354.0)	330.4 ± 41.4 (163.2 ~ 465.4)	395.3 ± 14.7 (327.0 ~ 457.5)	436.6 ± 63.3 (300.9 ~ 568.6)

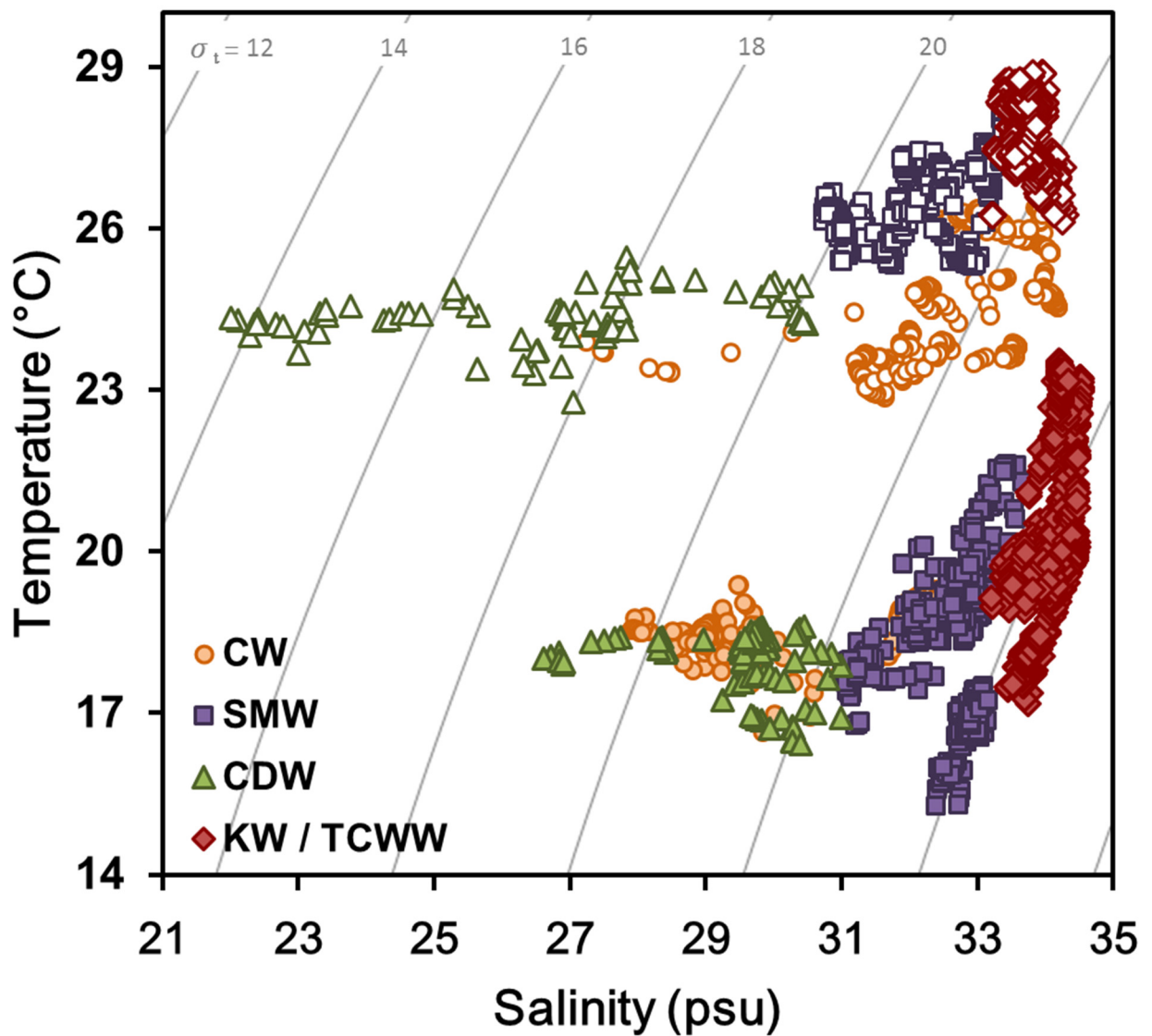


圖 4.2 本研究之表水溫度-鹽度分佈圖(T-S Diagram)。

[實心點：2009 年春季 5 月航次資料，空心點：2009 年夏季 7 月航次資料。另外，圓形：沿岸水(CW)，方形：陸棚混合水(SMW)，三角形：長江沖淡水(CDW)，菱形：黑潮及臺灣暖流混合水(KW/TCWW)。]



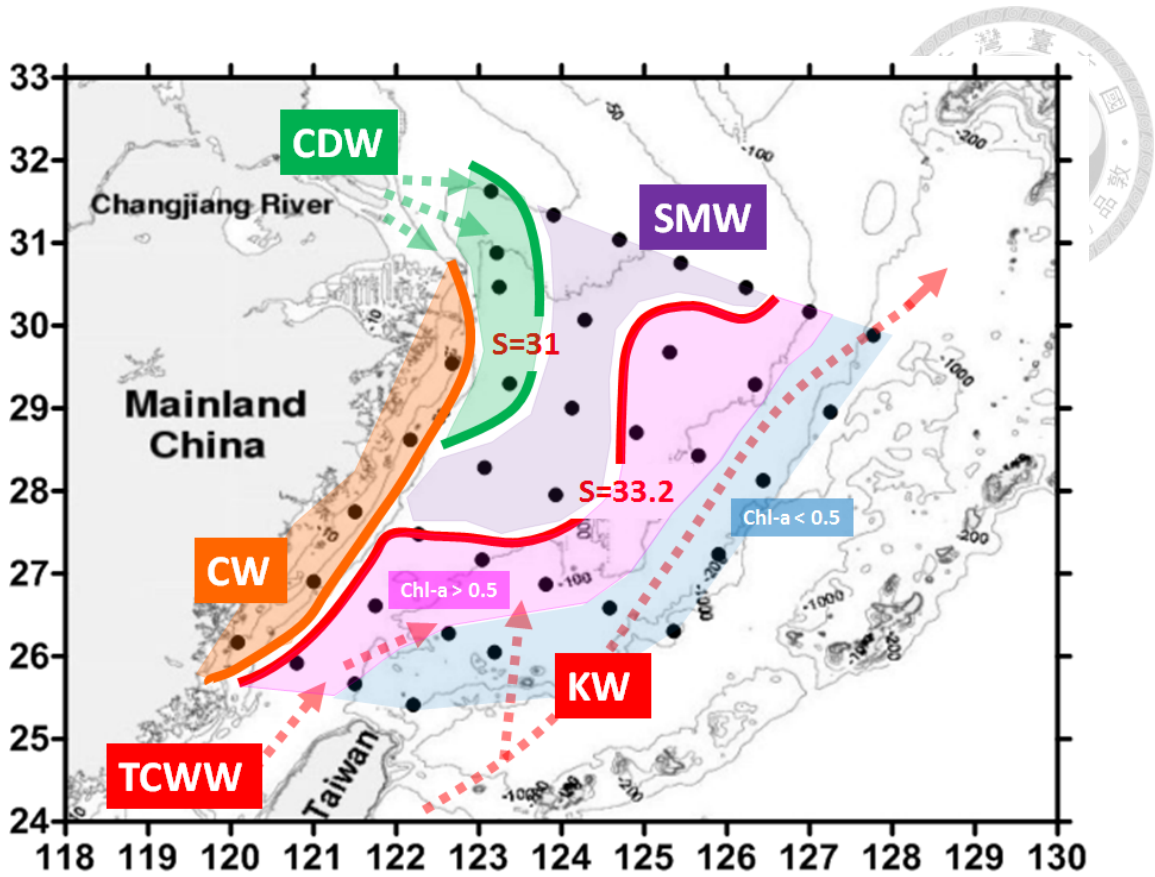


圖 4.3 2009 年春季 5 月研究區域各水型之空間分佈圖。

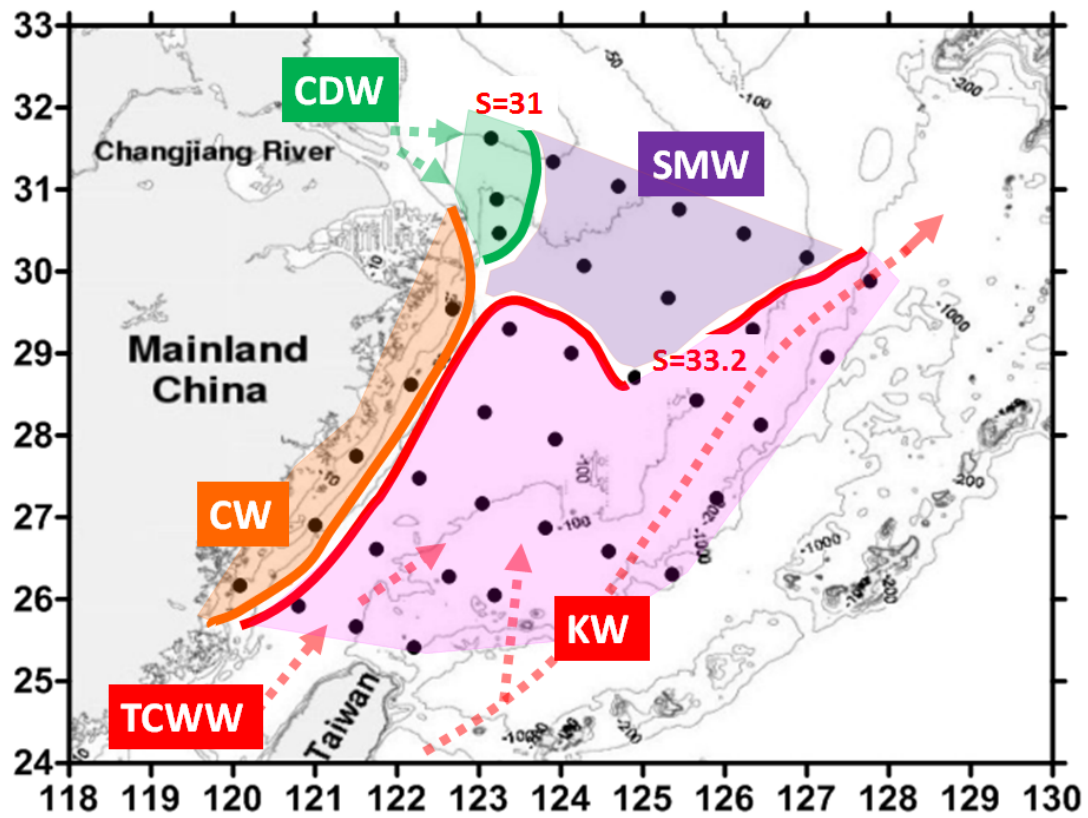


圖 4.4 2009 年夏季 7 月研究區域各水型之空間分佈圖。



### 4.3 東海表層海水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ )與表水溫度、鹽度、葉綠素a之關係

#### 4.3.1 表水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ )與表水溫度之關係

圖 4.5 分別為 2009 年春季 5 月和夏季 7 月表水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ )與溫度的關係。圖 4.5 中 A、B 區的主要水型為 KW/TCWW，此區域內  $p\text{CO}_{2w}$  與溫度呈現良好正相關性( $R^2 = 0.97$ ,  $p < 0.001$ )，原因為 KW/TCWW 之表層水有較高的溫度、較低的營養鹽、層化的水層，故水層性質較穩定，生物作用機制較少，主要受控於溫度效應；除了 A、B 兩區之外，其他區域之溫度變化並非是影響  $p\text{CO}_{2w}$  主控因素，因而呈現凌亂的分佈。

2009 年 5 月，研究結果 KW/TCWW 約在 18 °C 以下產生  $p\text{CO}_{2w}$  的低值(圖 4.5 之 C 區)，進一步探討 C 區發現葉綠素 a 濃度高於 0.5  $\text{mg m}^{-3}$ ，顯示生物作用興盛。若將圖 4.5 中的 CW 水型扣除，則整體來說，東海在 5 月和 7 月表水溫度和  $p\text{CO}_{2w}$  皆呈現正相關，且由春季 5 月至夏季 7 月  $p\text{CO}_{2w}$  變化隨表水溫度增加而升高，如此藉由圖 4.5 可瞭解溫度對  $p\text{CO}_{2w}$  之作用機制，也顯示  $p\text{CO}_{2w}$  受不同水型混合造成的影響。

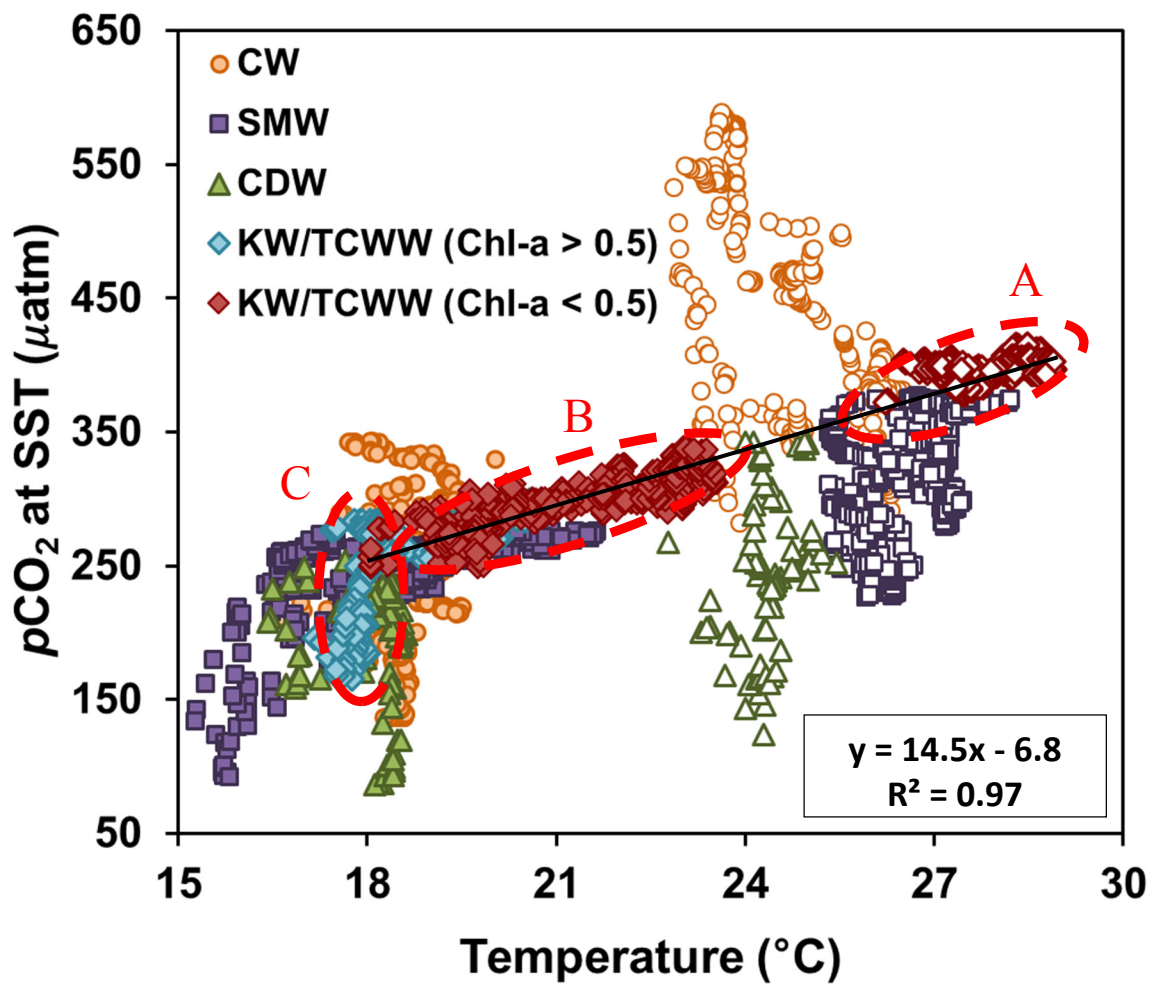


圖 4.5 東海表水二氧化碳分壓與表水溫度之關係圖。

[實心點：2009 年春季 5 月航次資料，空心點：2009 年夏季 7 月航次資料。另外，圓形：沿岸水(CW)，方形：陸棚混合水(SMW)，三角形：長江沖淡水(CDW)，菱形：黑潮及臺灣暖流混合水(KW/TCWW)。]



#### 4.3.2 表水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ at $25^{\circ}\text{C}$ )與表水鹽度之關係

圖 4.6 實心點(上圖)為 2009 年 5 月、空心點(下圖)為 2009 年 7 月之  $p\text{CO}_{2w}$  (at  $25^{\circ}\text{C}$ ) 與表水鹽度的關係圖。為了避免不同溫度之熱力學平衡對  $p\text{CO}_{2w}$  的影響，本研究依據 Eq. 4.2 將實測  $p\text{CO}_{2w}$  皆換算為在標準溫度  $25^{\circ}\text{C}$  之值，並將其與鹽度作圖，藉以探討水體的混合作用對  $p\text{CO}_{2w}$  的影響。

依據 Zhai et al. (2007) 所提供長江河口內之數據，鹽度約為 0，總鹼度(Total alkalinity, TA)約為  $1800 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ，作者並提到長江河口內溶解性無機碳(Dissolved inorganic carbon, DIC)與 TA 呈現 1:1 比例，由此可推測 DIC 濃度約為  $1800 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ；另外，黑潮其鹽度為 34.3 且鹽度變化不大、低營養鹽、水層分層顯著的特性，推測其  $p\text{CO}_{2w}$  機制主要受控於溫度，因此我們可以合理假定黑潮是相較穩定之水型，依據 Chou et al. (2009) 對黑潮所觀測之結果可知，黑潮的 TA 濃度為  $2253 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ，DIC 濃度約為  $1925 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 。接著將東海陸棚水視為由長江河口淡水與黑潮混合的結果，並假設 DIC 與 TA 為守恆性混合(無生物作用、無額外補充)，並將溫度維持在  $25^{\circ}\text{C}$  之下(避免熱力學平衡的影響和緯度與水團混合對水溫的影響)，再依據 Lewis et al. (1998) 所建立之二氧化碳系統程式( $\text{CO}_2$  system)推算  $p\text{CO}_{2w}$  對鹽度的理論混合曲線(圖 4.6 之黑色實線)；研究結果若  $p\text{CO}_{2w}$  數據分佈與該理論混合曲線呈現相關性，則可表示  $p\text{CO}_{2w}$  機制此時受鹽度所控制，反之，若  $p\text{CO}_{2w}$  數據分佈與該理論混合曲線無相關性，則表示除了鹽度以外，尚有其他影響因子在控制  $p\text{CO}_{2w}$  機制。

圖 4.6 實心點(上圖)，在 2009 年春季 5 月，A 區為 KW/TCWW 與 SMW，B 區為 CDW，兩區的  $p\text{CO}_{2w}$  均與表水鹽度無顯著相關性，且實測  $p\text{CO}_{2w}$  值相較於理論值，實測值較低，推測可能原因為春季大量生物行光合作用，消耗表水二氧化碳；另外，CW 有複雜  $p\text{CO}_{2w}$  差異，可能是該區域受到沿岸湧升流之影響，使物理混合作用為主控因素。

圖 4.6 空心點(下圖)，在 2009 年夏季 7 月也有和春季 5 月相似的現象，但在 7 月航次因陸源輸入物質減少，導致 CDW 的生物作用不如 5 月強烈，因此代表 KW/TCWW、

SMW 的 C 區與代表 CDW 的 D 區，此兩區的斜率相近，且表水  $p\text{CO}_{2w}$  隨表水鹽度降低而遞減的趨勢較 5 月為緩和。圖中的 CW 可明顯地發現沿岸地區有湧升混合現象，但出現的位置並不固定，此可能與風場強度與方向、及底層的地形變化等因素有關。因本次研究所測得之參數有限，難以進行垂直混合機制的定量探討，只能以簡單的定性方式敘述之。

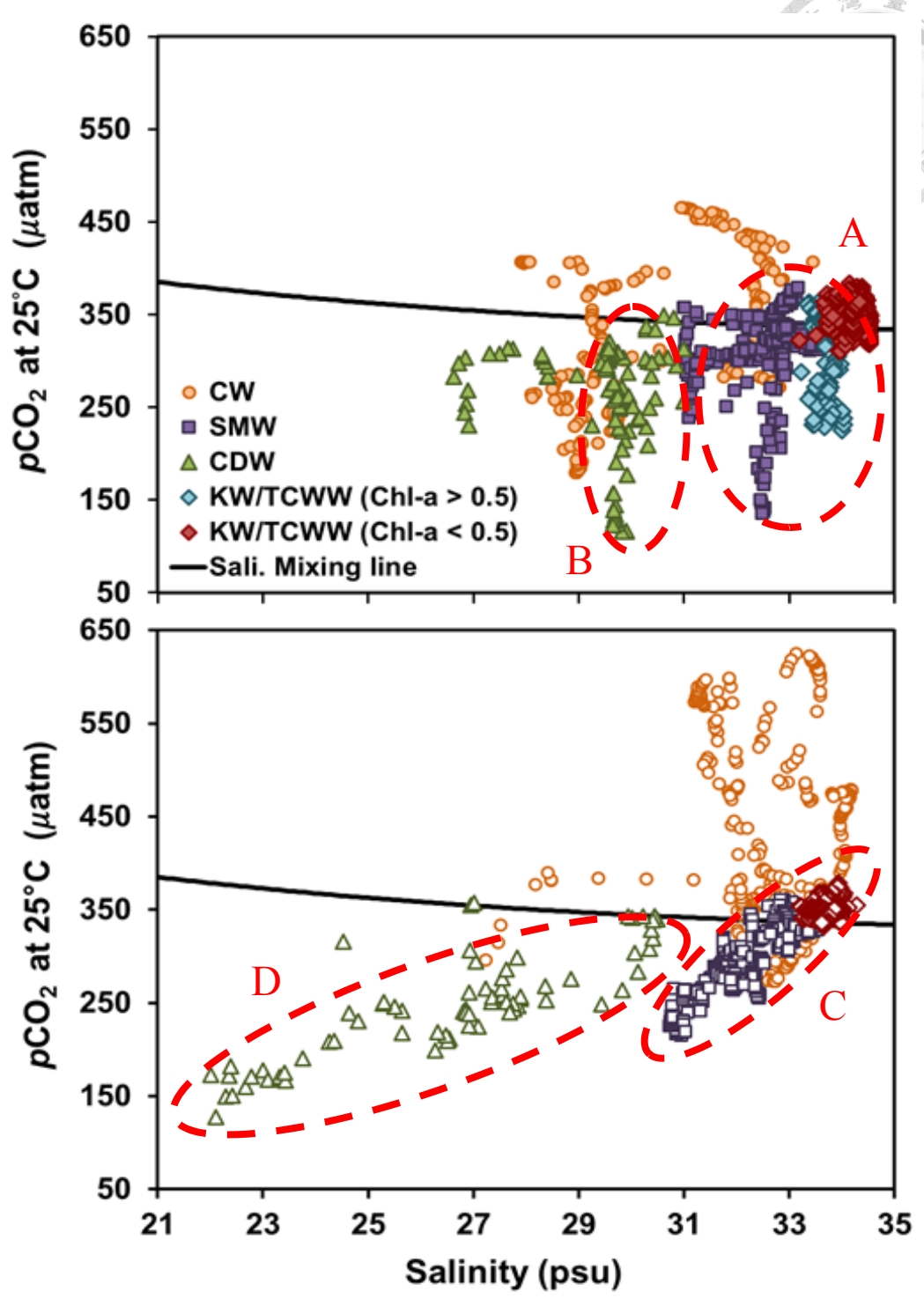


圖 4.6 東海表水二氧化碳分壓(25°C)與表水鹽度之關係圖。

[實心點(上圖)：2009年5月航次資料；空心點(下圖)：2009年7月航次資料。另外，圓形：沿岸水(CW)，方形：陸棚混合水(SMW)，三角形：長江沖淡水(CDW)，菱形：黑潮及臺灣暖流混合水(KW/TCWW)。]

### 4.3.3 表水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ at $25^{\circ}\text{C}$ )與表水葉綠素 a 之關係




圖 4.6 實心點(上圖)為 2009 年 5 月、空心點(下圖)為 2009 年 7 月之  $p\text{CO}_{2w}$  (at  $25^{\circ}\text{C}$ ) 與表水葉綠素 a 的關係圖。2009 年春季 5 月的  $p\text{CO}_{2w}$  整體皆明顯受到生物作用，與表水葉綠素 a 呈現負相關性趨勢( $R^2 = 0.66$ ,  $p < 0.001$ )。2009 年夏季 7 月的 KW/TCWW、SMW 與 CDW 受到生物作用的影響，亦與表水葉綠素 a 呈現負相關性趨勢( $R^2 = 0.42$ ,  $p < 0.001$ )，CW 受到垂直混合影響，其分佈較為凌亂。在 2009 年 7 月時長江淡水輸入減少導致營養鹽遠低於 5 月，且生物作用機制亦較微弱；7 月所受生物作用之影響沒有 5 月明顯。

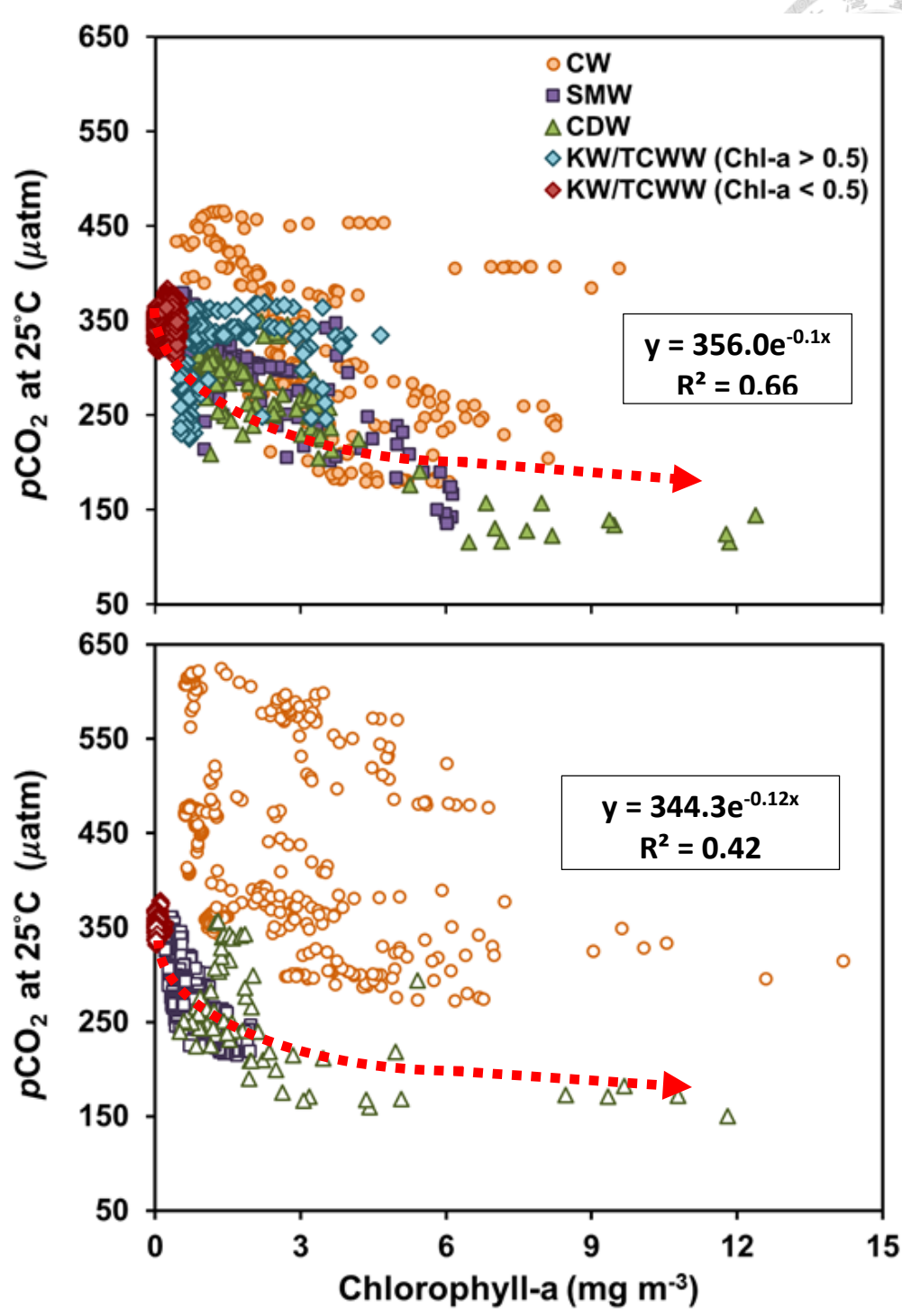


圖 4.7 東海表水二氧化碳分壓(25°C)與葉綠素 a 關係圖。  
[實心點(上圖)：2009 年 5 月航次資料；空心點(下圖)：2009 年 7 月航次資料。另外，圓形：沿岸水(CW)，方形：陸棚混合水(SMW)，三角形：長江沖淡水(CDW)，菱形：黑潮及臺灣暖流混合水(KW/TCWW)。]





#### 4.4 東海二氧化碳海氣交換通量

本研究利用過往學者提出之各種海-氣交換通量計算模式，進行二氧化碳海氣交換通量估算，估算時所需的氣體交換速率常數(k)為風速函數，因此研究區域風場資料的選擇，對於二氧化碳海氣交換通量之估算結果具有關鍵性的影響。本研究統一採用中央氣象局於彭佳嶼(122.04°E, 25.37°N)的氣象觀測站資料，藉以將研究聚焦在氣體交換速率常數(k)、水文與化學參數對二氧化碳海氣交換通量所造成的影響。本論文研究航次及 2003~2010 年的 5~10 月期間於彭佳嶼測站的月平均風速資料，請分別參見圖 4.8。

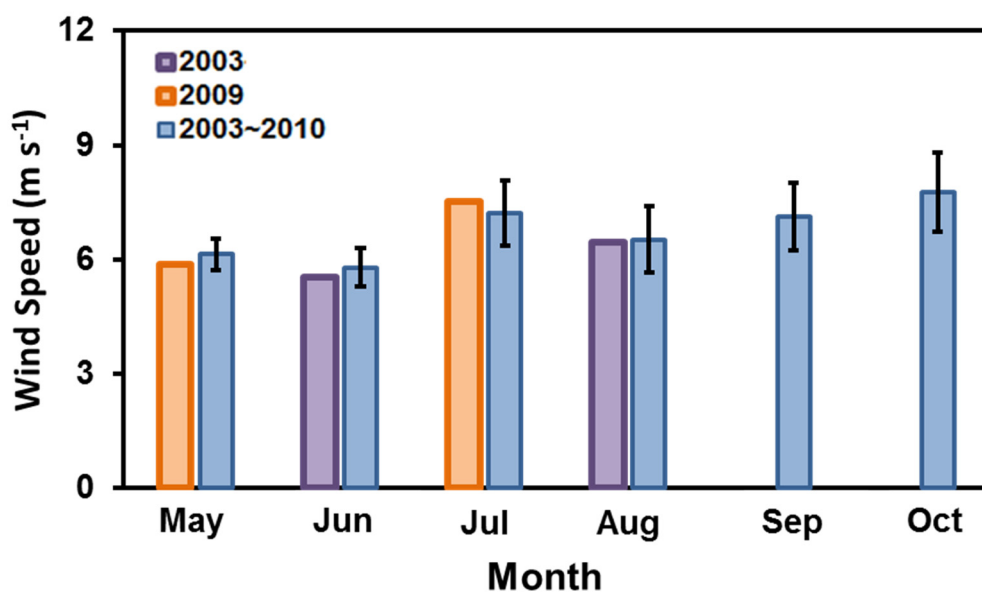


圖 4.8 彭佳嶼測站之月平均風速圖。



#### 4.4.1 2009 年表水二氧化碳分壓差值( $\delta p\text{CO}_2$ )之空間分佈

大氣與表水二氧化碳分壓差( $\delta p\text{CO}_2$ )主要是利用表水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ )減去大氣中之二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2a}$ )。2003 年 6 月和 8 月、2009 年 5 月和 7 月  $\delta p\text{CO}_2$  之空間分佈，如圖 4.9 所示。

由資料  $p\text{CO}_{2a}$  範圍在 2009 年春季 5 月介於  $381.5 \sim 433.9 \mu\text{atm}$ ，平均值為  $395.2 \pm 10.8 \mu\text{atm}$  ( $n=1667$ )，在 2009 年夏季 7 月介於  $372.5 \sim 397.3 \mu\text{atm}$ ，平均值為  $381.6 \pm 4.4 \mu\text{atm}$  ( $n=981$ )。對照美國國家海洋與大氣總署(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA) 所提供 Mauna Loa 測站之 2009 年 5 月和 2009 年 7 月的  $p\text{CO}_{2a}$  之月平均資料 (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>)，扣除水氣影響後，大氣二氧化碳分壓分別為  $390.2$  及  $387.8 \mu\text{atm}$ ，此觀測結果與本研究所測定之平均值相近。

春季 5 月東海的表水二氧化碳分壓差( $\delta p\text{CO}_2$ )範圍介於  $-248.7 \sim -20.4 \mu\text{atm}$ ，平均值為  $-109.7 \pm 52.0 \mu\text{atm}$  ( $n=1667$ )；夏季 7 月表水二氧化碳分壓差( $\delta p\text{CO}_2$ )範圍介於  $-268.0 \sim 214.9 \mu\text{atm}$ ，平均值為  $-8.9 \pm 74.5 \mu\text{atm}$  ( $n=1457$ )，5 月及 7 月的表水二氧化碳分壓差( $\delta p\text{CO}_2$ )，其整體分佈趨勢接近表水二氧化碳的分佈情況，原因是表水二氧化碳分壓差( $\delta p\text{CO}_2$ ) 的變化遠大於大氣二氧化碳分壓。

表水二氧化碳分壓差( $\delta p\text{CO}_2$ )呈現正值代表源(source)，呈現負值代表匯(sink)；本研究區域內，5 月整體皆為負值，是顯著的碳匯，其中，最低值發生在長江沖淡水區域、沿岸水深較淺區域，在這些區域內有較高的營養鹽，其葉綠素 a 濃度也相對地增加，使得表水二氧化碳被生物所吸收(uptake)。7 月則依所在空間不同，分佈有正值及負值，最高正值發生在沿岸垂直混合強烈之區域，主要受到原先位處於底部的碳源向海水表層傳輸，另有黑潮水帶來高二氧化碳，使陸棚區南側亦出現正值；負值發生在長江沖淡水區域，其葉綠素 a 濃度相對地較高。

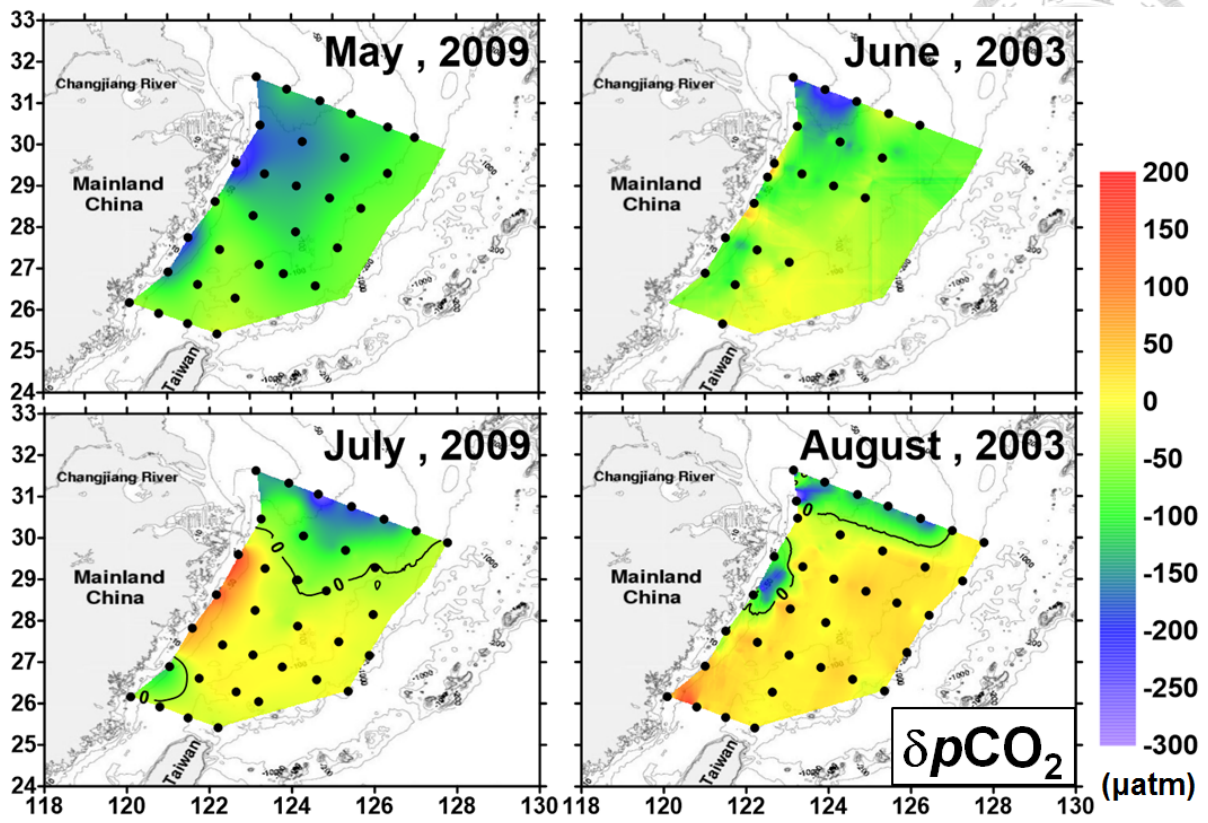


圖 4.9 春夏季節東海表水二氧化碳分壓差之空間變化圖。



#### 4.4.2 2009 年東海二氧化碳海氣交換通量之空間分佈

國際上關於海氣交換通量存在多種計算模型，經各種模型所計算出研究期間二氧化碳之海氣交換通量詳列於表 4.3，由結果可以發現，Jacobs et al. (1999)所提出之公式計算得通量絕對值，是所有估計量中最大的，而 Liss and Merlivat (1986)及 Wanninkhof and McGillis (1999)所計算得通量絕對值是相對較小的，因此可將上述公式所求出之海氣交換通量值，作為計算通量的上限值及下限值，在進一步評估各種模型計算之通量值，以 Wanninkhof (1992)所提出的 Short-Term 模型於過往研究較為廣泛使用，本論文將用此模型作為研究期間二氧化碳海氣交換通量計算之依據。

##### (A) 春季 5 月東海二氧化碳海氣交換通量

依據 2009 年 5 月之航次期間溫度、鹽度、二氧化碳分壓差( $\delta p\text{CO}_2$ )的資料與彭佳嶼氣象測站 5 月平均風速  $5.9 \text{ m s}^{-1}$ ，可得二氧化碳海氣交換通量變化範圍介於  $-8.0 \sim -0.6 \text{ mole C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  之間，平均值為  $-3.5 \pm 1.8 \text{ mole C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  ( $n = 1667$ )。其空間分佈如圖 4.10 所示，最低值發生在長江沖淡水區域、沿岸水深較淺等區域，相對低值出現在陸棚南側區域與外陸棚黑潮水流經區域，整體分佈為大氣二氧化碳的「匯」。

##### (B) 夏季 7 月東海二氧化碳海氣交換通量

依據 2009 年 7 月之航次期間溫度、鹽度、二氧化碳分壓差( $\delta p\text{CO}_2$ )的資料與彭佳嶼氣象測站 7 月平均風場  $7.5 \text{ m s}^{-1}$ ，可得二氧化碳海氣交換通量變化範圍介於  $-15.9 \sim 10.8 \text{ mole C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  之間，平均值為  $-0.8 \pm 4.2 \text{ mole C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  ( $n=1457$ )。其空間分佈如圖 4.10 所示，最高值出現在研究區域內西南方的沿岸湧升區域，相對高值出現在陸棚南側區域與外陸棚黑潮水流經區域，其為大氣二氧化碳的「源」；最低值出現在長江出海口，相對低值出現在長江出海口的沿岸區域與研究範圍最北方之區域，其為大氣二氧化碳的「匯」。



#### 4.4.3 5月至8月春夏季節東海二氧化碳海氣交換通量之空間變化

東海於5~8月之二氧化碳海氣交換通量個別平均值分別為  $-3.5 \pm 1.8$ 、 $-1.9 \pm 1.6$ 、 $-0.8 \pm 4.2$ 、 $0.7 \pm 1.2 \text{ mole C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ，可以發現在春季5月呈現顯著的「匯」，隨時間前進推移，夏季6月、7月吸收大氣二氧化碳能力逐漸降低，直到夏季8月已呈現弱的「源」；空間分佈方面，春季5月及夏季6月整體研究區域因表水營養鹽充足，水溫較冬天高，使得生物活動繁盛，大量吸收大氣二氧化碳；夏季7、8月吸收大氣二氧化碳的區域大致和長江沖淡水範圍相當，推測長江將營養鹽輸入至東海，供給生物活動所需，陸棚區則可能因缺乏營養鹽，生物活動性低，且黑潮帶來相對較高濃度二氧化碳分壓的海水，使本區域呈現表水二氧化碳釋放至大氣的現象。

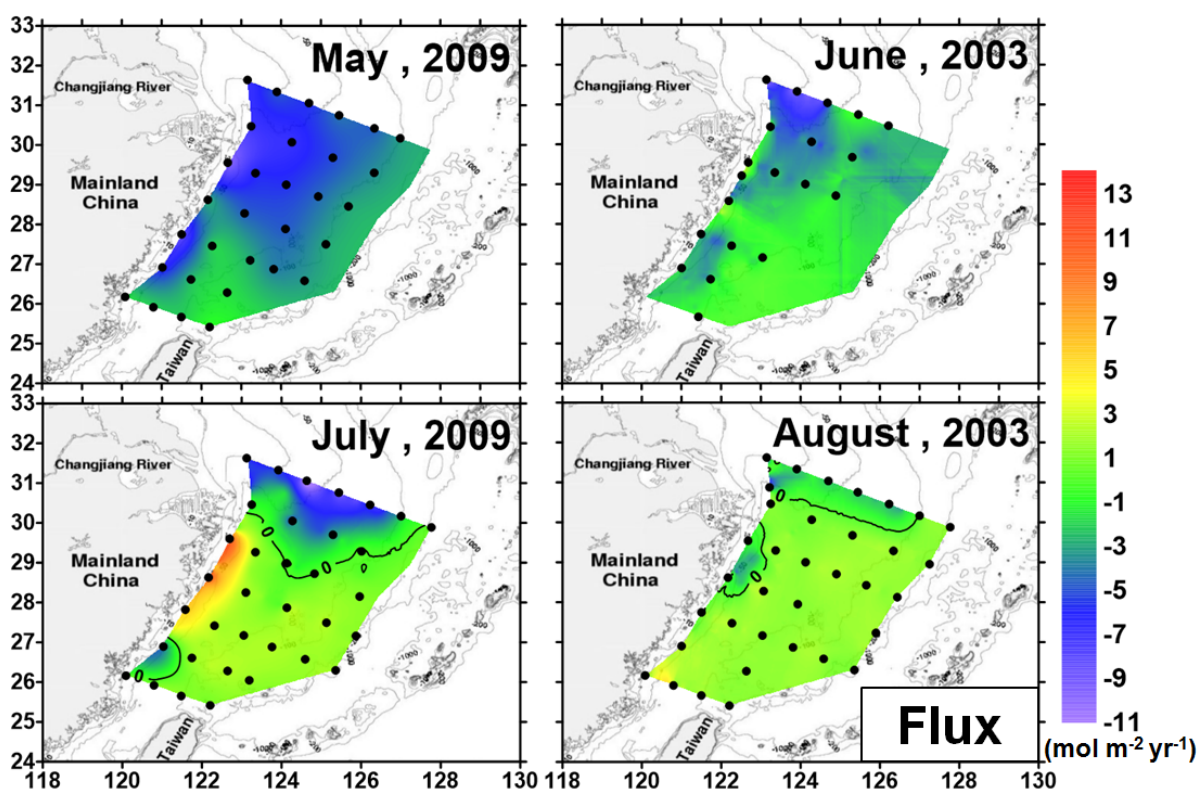


圖 4.10 春夏季節東海二氧化碳海氣交換通量之空間變化圖。

表4.3 研究期間各種氣體交換速率常數(k)所對應之東海陸棚區二氧化碳海氣交換通量。

Month	LM86	W92L	<b>W92S</b>	WM99L	WM99S	J99	N00	M04	H06	W09	Average
May-09	-2.6 ± 1.5	-4.4 ± 2.2	<b>-3.5 ± 1.8</b>	-3.5 ± 1.8	-1.8 ± 0.9	-6.1 ± 3.1	-3.0 ± 1.5	-3.6 ± 1.8	-2.9 ± 1.4	-2.6 ± 1.3	-3.4 (-6.1 ~ -1.8)
Jun-03	-1.1 ± 1.0	-2.4 ± 2.0	<b>-1.9 ± 1.6</b>	-1.8 ± 1.6	-0.9 ± 0.8	-3.3 ± 2.8	-1.7 ± 1.4	-2.1 ± 1.8	-1.6 ± 1.3	-1.5 ± 1.3	-1.8 (-3.3 ~ -0.9)
Jul-09	-0.5 ± 2.4	-1.0 ± 5.3	<b>-0.8 ± 4.2</b>	-1.0 ± 5.4	-0.5 ± 2.8	-1.4 ± 7.3	-0.7 ± 3.4	-0.7 ± 3.4	-0.7 ± 3.4	-0.6 ± 2.9	-0.8 (-1.4 ~ -0.5)
Aug-03	0.3 ± 0.6	0.8 ± 1.6	<b>0.7 ± 1.2</b>	0.7 ± 1.4	0.4 ± 0.7	1.1 ± 2.2	0.6 ± 1.1	0.6 ± 1.2	0.5 ± 1.0	0.5 ± 0.9	0.6 (0.3 ~ 1.1)

LM86 : Liss & Merlivat (1986), $k_{660} = 2.85 \times u - 9.65$ ( $3.6 < u < 13.0$ )	W92S : Wanninkhof (1992) short-term, $k_{660} = 0.31 \times u^2$
W92L : Wanninkhof (1992) long-term, $k_{660} = 0.39 \times u^2$	WM99S : Wanninkhof & McGillis (1999) short-term, $k_{660} = 1.09 \times u - 0.333 \times u^2 + 0.078 \times u^3$
WM99L : Wanninkhof & McGillis (1999) long-term, $k_{660} = 0.0283 \times u^3$	J99 : Jacobs et al. (1999), $k_{660} = 0.54 \times u^2$
N00 : Nightingale et al. (2000b), $k_{660} = 0.333 \times u + 0.222 \times u^2$	M04 : McGillis et al. (2004), $k_{660} = 0.014 \times u^3 + 8.2$
H06 : Ho et al. (2006), $k_{660} = 0.266 \times u^2$	W09 : Wanninkhof (2009), $k_{660} = 3 + 0.1 \times u - 0.064 \times u^2 + 0.011 \times u^3$



#### 4.5 東海在溫暖時期表層海水二氧化碳分壓( $pCO_{2w}$ )之經驗模式

本研究整理東海於 2003 ~ 2010 年間的月平均衛星遙測表水溫度、彭佳嶼氣象站風速與 Ifremer (<http://www.ifremer.fr/cerweb/deboyer/mld/home.php>) 所提供之混合層深度變化等資料(圖 4.11)。如圖 4.11 所示，在 5 ~ 10 月期間具有較高溫度與較低風速，使得 5 ~ 10 月的海水混合層相對較淺，層化現象較明顯，表示這段期間水體垂直混合對  $pCO_{2w}$  的影響較小，故可由此判定東海  $pCO_{2w}$  於溫暖時期(每年 5 ~ 10 月)的控制機制以溫度效應與生物作用為主。

欲進一步探討溫暖時期  $pCO_{2w}$  與上述各項參數資料彼此間的關係，本研究進一步整合 2003 年 6 月、8 月和 2009 年 5 月、7 月之航次資料，並排除易受物理混合機制影響且水體本身穩定性較差的沿岸水部分；另外，人為額外排放的二氧化碳量，致使大氣  $pCO_{2a}$  在 2003 ~ 2009 年兩者之間約有 20  $\mu atm$  的差異，此亦表示不同年際間  $pCO_{2a}$  的增長對  $pCO_{2w}$  本身背景值將有所影響。當探討  $pCO_{2w}$  的受制機制時，遂以  $\delta pCO_2$  呈現之，以將不同年際間  $pCO_{2a}$  差異所可能造成的影響減至最低。本研究結果發現，在  $S > 33.2$ ， $Chl-a < 0.5$  的水體(即 KW/TCWW)，其  $\delta pCO_2$  變化與表水溫度呈現良好的正相關性( $R^2 = 0.96$ )，如圖 4.12(a)所示，當表水溫度約 27°C 時，大氣和海水中的  $pCO_2$  將達成平衡，依此可將表水溫度、 $pCO_{2a}$  對  $pCO_{2w}$  的影響以下列關係式(Eq. 4.2)表示：

$$pCO_{2temp} = (A \times Temp. + B) + pCO_{2a} \quad \dots\dots\dots Eq. 4.2$$

其中  $A = 13.21$ 、 $B = -358.96$

另一方面，整體  $pCO_{2w}$  隨著  $Chl-a$  增加而呈現指數遞減( $R^2 = 0.63$ ，如圖 4.12 (b))。因此，可利用表水溫度、 $pCO_{2a}$  和生物作用對  $pCO_{2w}$  影響，進一步建構出溫暖時期  $pCO_{2w}$  的經驗模式(Eq. 4.3)：

$$pCO_{2w} = pCO_{2temp} \times e^{(C \times Chl-a)} + D \quad \dots\dots\dots Eq. 4.3$$

其中  $C = -0.16$ 、 $D = 11.09$

此外，該經驗模式之結果與實測資料相比對如圖 4.13 所示，兩者呈現高度正相關性( $R^2=0.86$ )，方均根誤差(RMS)為 18.24。本經驗模式包含以下三個函數：表水溫度(Temp)、表水葉綠素(Chl-a)、大氣二氧化碳( $pCO_{2a}$ )；其中表水溫度與表水葉綠素可藉由衛星遙測取得資料，東海地區大氣二氧化碳實測資料可經由濟州島觀測站取得。將上述資料代入本經驗模式即可估算出所對應  $pCO_{2w}$  數值；後續藉由本經驗模式及取得特定時間、空間的三個函數資料即可進一步估算出具有長時間且連續性、邊界範圍廣的  $pCO_{2w}$  數值，此可協助後進之研究人員對東海  $pCO_{2w}$  做更具全面性之探討研究。

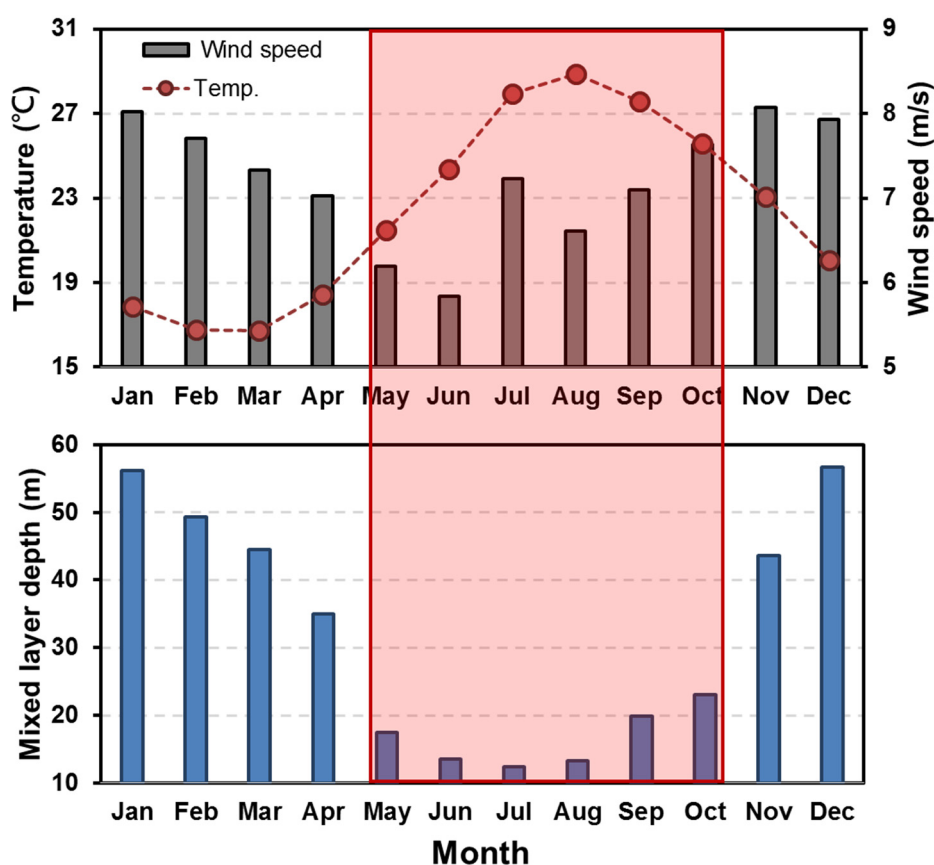


圖 4.11 2003 ~ 2010 年東海表水溫度、風速、混合層深度之月平均變化圖。



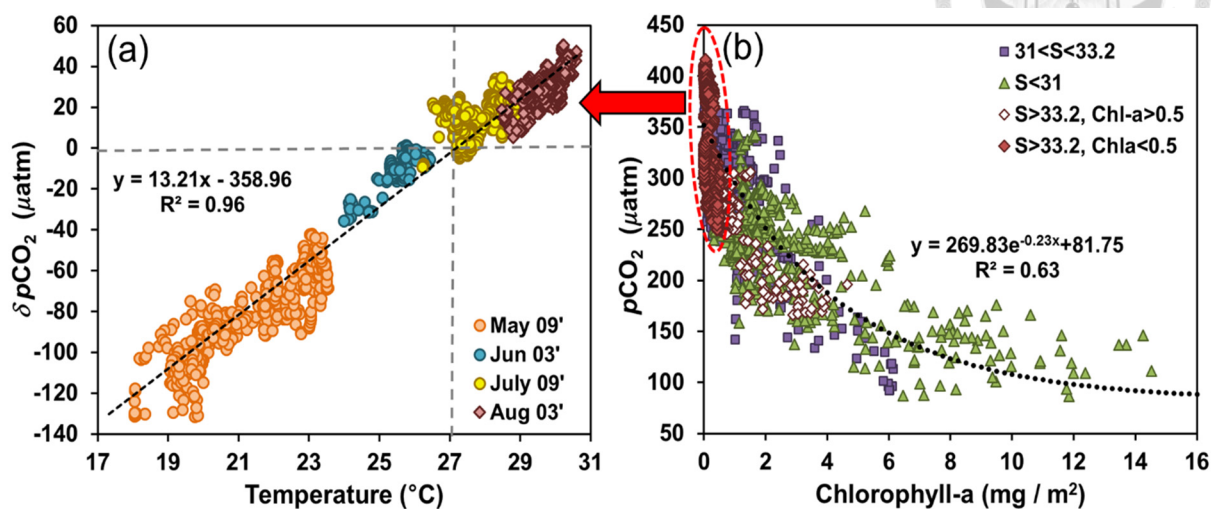


圖 4.12 (a)  $\delta pCO_2$  與表水溫度之關係圖。

圖 4.12 (b)  $pCO_{2w}$  與葉綠素 a 之關係圖。

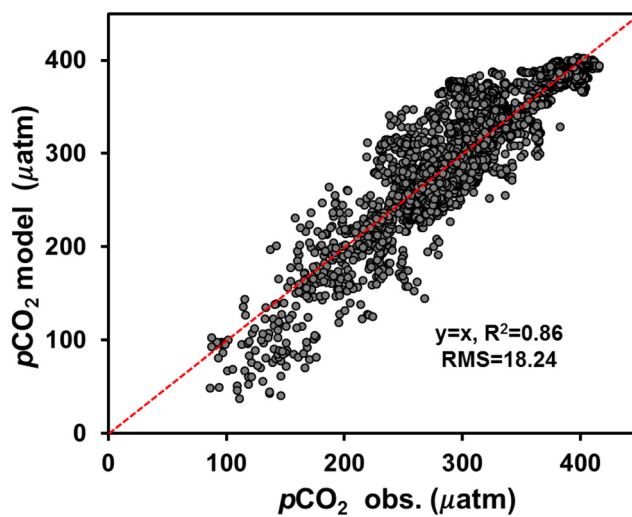


圖 4.13 本經驗模式估算  $pCO_{2w}$  與實測  $pCO_{2w}$  之關係圖。



#### 4.5.1 本研究提出之經驗模式與過往文獻的比較

過往在東海的研究文獻中，Tseng et al. (2011)利用長江流量和觀測表水溫度變化提出一組  $p\text{CO}_{2w}$  經驗模式：

$$p\text{CO}_{2w} = (-0.0027 \times \text{Discharge} + 425.3) \times e^{[0.0423 \times (\text{Temp.} - 25)]} \dots\dots\dots\text{Eq. 4.4}$$

其中 Discharge 為長江流量，Temp.為觀測表水溫度

本研究遂將 2003~2010 年間東海溫暖時期(5~10 月)之各項參數月平均資料，分別代入 Eq. 4.3 及 Eq. 4.4。如圖 4.14 所示，上述兩者計算結果彼此間具有高度相關性( $R^2 = 0.73$ )，此亦顯示本研究所提出的經驗模式(Eq. 4.3)可信度極高。

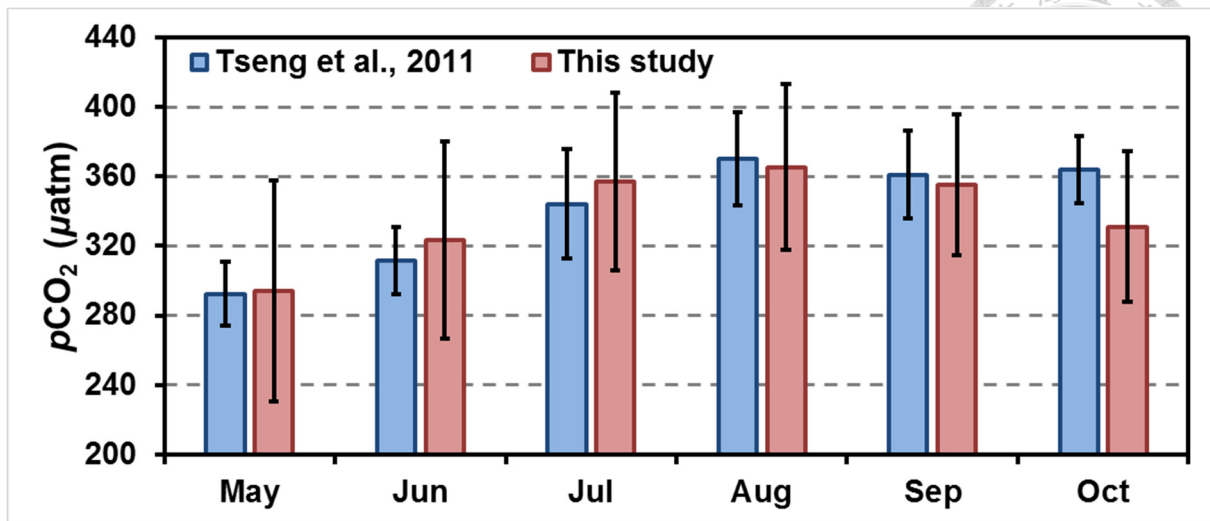


圖 4.14 本研究經驗模式與 Tseng et al. (2011)兩者所估算  $p\text{CO}_{2w}$  之關係圖。

#### 4.5.2 東海在 2003 ~ 2010 年期間溫暖時期表層海水二氧化碳分壓( $p\text{CO}_{2w}$ )之空間分佈

藉由經驗模式(Eq. 4.3)之換算，並將 2003 ~ 2010 年期間各網格資料內  $p\text{CO}_{2w}$  (指相同月份) 進行平均後，可得到 5 ~ 10 月的東海  $p\text{CO}_{2w}$  之氣候平均值(climatological mean)。如圖 4.15 所示，在溫暖時期東海  $p\text{CO}_{2w}$  在空間上具有明顯地濃度梯度分佈；在長江出海口及其淡水羽擴散(plume)區域長期呈現低值，主要受到生物作用所影響，而其他區域則是受到溫度所致。例如，在 5、6、10 月時具有明顯的溫度梯度變化，進而造成  $p\text{CO}_{2w}$  亦有較高的濃度梯度差；而在 7~9 月時因海水溫度較高以致溫度梯度並不顯著， $p\text{CO}_{2w}$  為大氣二氧化碳的微弱「源」(source)，此時，A 區(長江口附近區域)內的長江淡水羽(plume)之消長決定了整個東海二氧化碳的吸收或釋放。

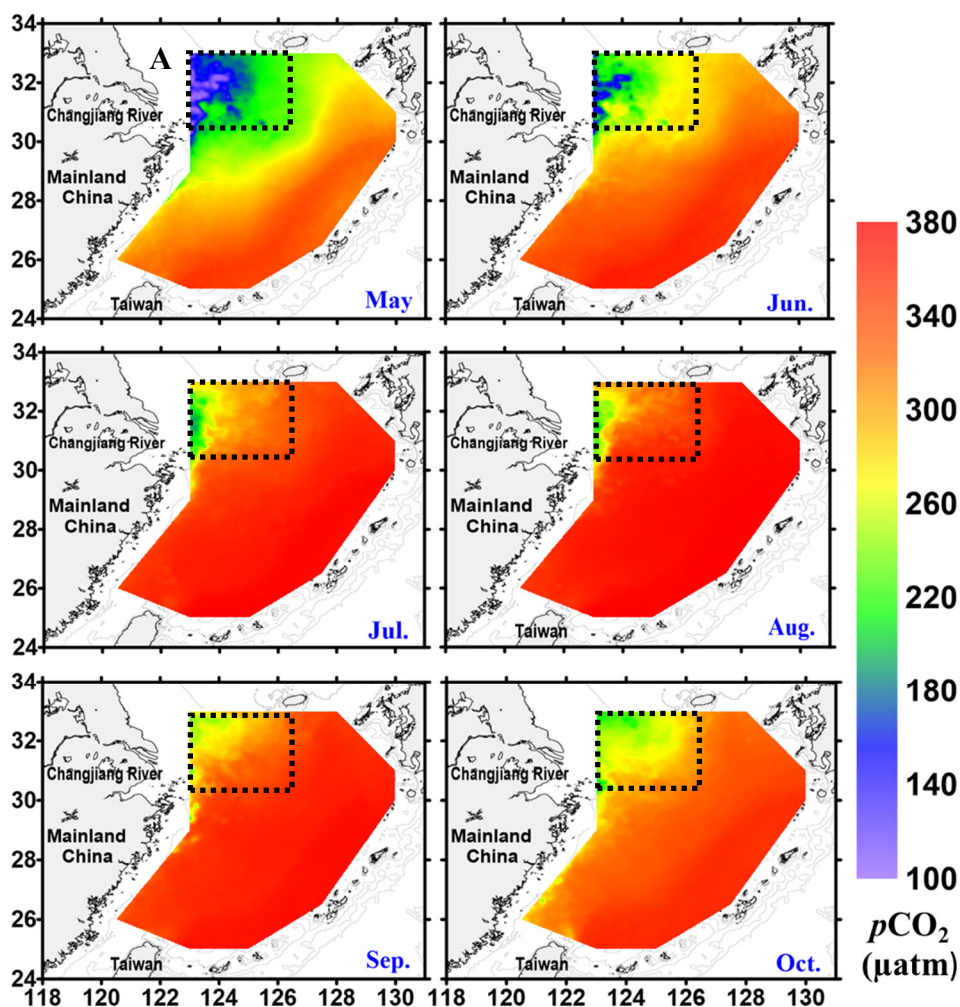


圖 4.15 東海 2003 ~ 2010 年期間  $p\text{CO}_{2w}$  月平均之空間分佈圖。

[圖中 A 區：長江出海口附近區域。]

#### 4.5.3 東海在 2003 ~ 2010 年期間溫暖時期二氧化碳海氣交換通量之空間分佈

依據 2003 ~ 2010 年期間於溫暖時期在東海所取得之表水溫度、表水鹽度、彭佳嶼氣象站風速等月平均資料，利用經驗模式得到二氧化碳分壓差( $\delta p\text{CO}_2$ )後，再進一步代入 Wanninkhof (1992) 所提出的 Short-Term 海氣交換通量計算模型後，求得溫暖時期(5 ~ 10 月)之月平均二氧化碳海氣交換通量(圖 4.16)。如圖 4.16 所示，月平均二氧化碳海氣交換通量變化範圍介於  $-2.8 \sim 0.1 \text{ mole C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  之間，最低值發生在生物作用興盛的春季 5 月，為大氣二氧化碳的「匯」；另一方面，最高值則發生在表水溫度高的夏季 8 月，為大氣二氧化碳的「源」。如表 4.4 所示，東海在溫暖時期(5~10 月)可以吸收(uptake)大氣二氧化碳量為 0.0042 Gt C，和東海全年吸收量 0.0142 Gt C (Tseng et al., 2013) 相比較，佔全年吸收量約 30%。

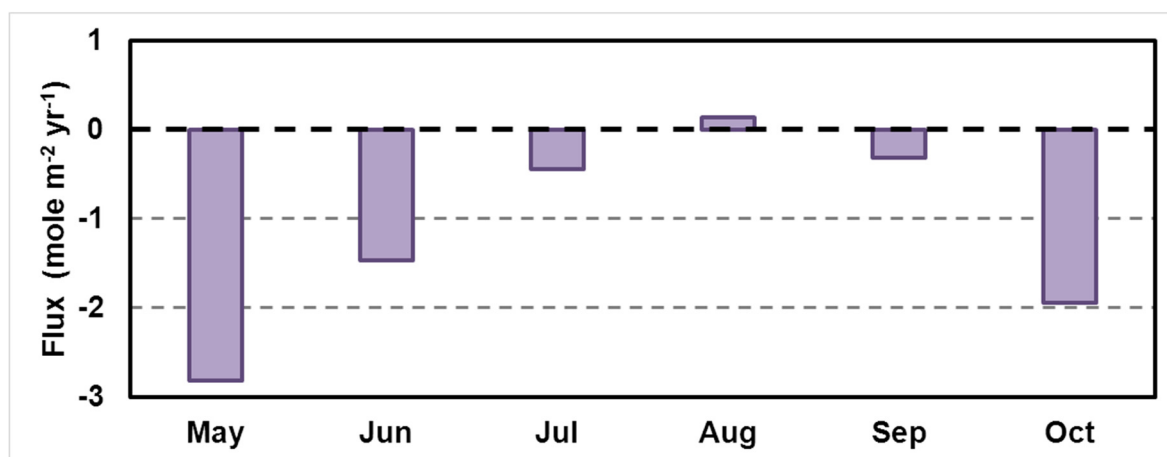


圖 4.16 東海在 2003~2010 年之溫暖時期的二氧化碳海氣交換通量。

表 4.4 東海在 2003~2010 年溫暖時期東海對大氣二氧化碳之吸收能力。

	May	June	July	August	September	October	Total
Flux (mole C m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )	-2.8	-1.5	-0.5	0.1	-0.3	-1.9	—
Carbon uptake (Gt C)	0.0017	0.0009	0.0003	-0.0001	0.0002	0.0012	0.0042

[註]：東海面積為  $0.6 \times 10^6 \text{ km}^2$ 。



## 第五章 結論



1. 由 2009 年春季 5 月與夏季 7 月的航次研究結果顯示，短短兩個月的時間，各水型有明顯的消長變化，長江沖淡水擴散區域（鹽度 < 31）由  $9.3 \times 10^3 \text{ Km}^2$  消退為  $4.5 \times 10^3 \text{ Km}^2$ ，而使高溫高鹽的黑潮與臺灣暖流混合水入侵面積增加。
2. 春夏季節東海表水二氧化碳分壓依水型之間的主控因素不同，而有分佈上的差異，黑潮與臺灣暖流混合水主要受控於溫度變化，長江沖淡水主要受控於生物作用，沿岸水主要受控於垂直混合作用。
3. 各水型的消長變化會影響整個東海海域的海氣交換通量，2009 年春季 5 月通量為  $-3.5 \pm 1.8 \text{ mole C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ，顯示為大氣二氧化碳的「強匯」，而夏季 7 月通量為  $-0.8 \pm 4.2 \text{ mole C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ，轉為大氣二氧化碳的「弱匯」。
4. 扣除因受季風與地形影響易產生沿岸湧升流的沿岸水，其餘水型則有較良好的層化現象，故可使用表水溫度、表水葉綠素 a、當年度大氣二氧化碳分壓作為表水二氧化碳分壓控制機制之參數，進而建立經驗模式；將 2003 ~ 2010 年間東海溫暖時期（5 ~ 10 月）之各項參數月平均資料，分別代入本研究經驗模式及 Tseng(2011)經驗模式，兩者計算結果彼此具有高度相關性( $R^2 = 0.73$ )，顯示本研究所提出的經驗模式可信度極高。
5. 由東海在 2003~2010 年溫暖時期衛星遙測表水溫度、表水葉綠素 a 與實測當年度大氣二氧化碳分壓之月平均資料，代入經驗模式估算後，其所得的月平均二氧化碳海氣交換通量變化範圍介於  $-2.8 \sim 0.1 \text{ mole C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  之間；溫暖時期東海  $p\text{CO}_{2w}$  在空間上具有明顯地濃度梯度分佈，在長江出海口及其淡水羽擴散(plume)區域長期呈現低值，主要受到生物作用所影響，而其他區域則是受到溫度所致，並可進一步計算出溫暖時期平均碳吸收量為  $0.0042 \text{ Gt C yr}^{-1}$ ，約佔全年吸收量 30%。





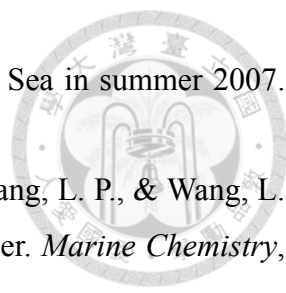
## 參考文獻

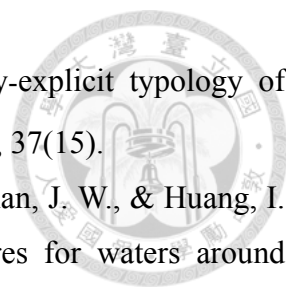
### 中文部分

- 陳衛忠、李長松、胡芬(1997)，東海區海洋漁業資源近況淺析。中國水產科學。4, 39-43。
- 賴星宇(2009)，2008年晚春到初夏期間台灣周遭海域的二氧化碳交換通量與分佈。國立臺灣師範大學海洋環境科技研究所碩士論文。
- 沈柏源(2010)，2003年夏季東海表水二氧化碳之時空變化。國立臺灣大學海洋研究所碩士論文。
- 楊胤飛(2013)，2006年秋季東海表水二氧化碳之空間分佈與控制機制探討。國立臺灣大學海洋研究所碩士論文。

### 英文部分

- Borges, A., & Gypens, N. (2010). Carbonate chemistry in the coastal zone responds more strongly to eutrophication than to ocean acidification. *Limnology & Oceanography*, 55(1), 346-353.
- Borges, A. V., & Frankignoulle, M. (2002a). Distribution of surface carbon dioxide and air-sea exchange in the upwelling system off the Galician coast. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(2), 1020.
- Borges, A. V., & Frankignoulle, M. (2002b). Distribution and air-water exchange of carbon dioxide in the Scheldt plume off the Belgian coast. *Biogeochemistry*, 59(1-2), 41-67.
- Cai, W. J., Dai, M., & Wang, Y. (2006). Air-sea exchange of carbon dioxide in ocean margins: A province-based synthesis. *Geophysical Research Letters*, 33(12), L12603.
- Chen, C. T. A. (2009). Chemical and physical fronts in the Bohai, Yellow and East China seas. *Journal of Marine Systems*, 78(3), 394-410.
- Chen, C. T. A., & Borges, A. V. (2009). Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56(8), 578-590.
- Chen, C. T. A., & Wang, S. L. (1999). Carbon, alkalinity and nutrient budgets on the East China Sea continental shelf. *Journal of Geophysical Research*, 104(C9), 20675-20.
- Chou, W. C., Gong, G. C., Sheu, D. D., Hung, C. C., & Tseng, T. F. (2009). Surface

- 
- distributions of carbon chemistry parameters in the East China Sea in summer 2007. *Journal of Geophysical Research*, 114(C7), C07026.
- Chou, W. C., Gong, G. C., Tseng, C. M., Sheu, D. D., Hung, C. C., Chang, L. P., & Wang, L. W. (2011). The carbonate system in the East China Sea in winter. *Marine Chemistry*, 123(1), 44-55.
- Dai, M., Cao, Z., Guo, X., Zhai, W., Liu, Z., Yin, Z., Xu, Y., Gan, J., Hu, J., Du, C. (2013). Why are some marginal seas sources of atmospheric CO<sub>2</sub>?. *Geophysical Research Letters*, 40(10), 2154-2158.
- Dickson, A.G. (Ed.). (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. *Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory*.
- Falkowski, P., Scholes, R. J., Boyle, E. E. A., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., ... & Steffen, W. (2000). The global carbon cycle: a test of our knowledge of earth as a system. *Science*, 290(5490), 291-296.
- Gong, G. C., Chang, J., Chiang, K. P., Hsiung, T. M., Hung, C. C., Duan, S. W., & Codispoti, L. A. (2006). Reduction of primary production and changing of nutrient ratio in the East China Sea: Effect of the Three Gorges Dam?. *Geophysical Research Letters*, 33(7), L07610.
- Gong, G. C., Lee Chen, Y. L., & Liu, K. K. (1996). Chemical hydrography and chlorophyll a distribution in the East China Sea in summer: implications in nutrient dynamics. *Continental Shelf Research*, 16(12), 1561-1590.
- Gong, G. C., Wen, Y. H., Wang, B. W., & Liu, G. J. (2003). Seasonal variation of chlorophyll-a concentration, primary production and environmental conditions in the subtropical East China Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 50(6), 1219-1236.
- Ho, D. T., Law, C. S., Smith, M. J., Schlosser, P., Harvey, M., & Hill, P. (2006). Measurements of air-sea gas exchange at high wind speeds in the Southern Ocean: Implications for global parameterizations. *Geophysical Research Letters*, 33(16), L16611.
- Jacobs, C. M., Kohsiek, W. I. M., & Oost, W. A. (1999). Air-sea fluxes and transfer velocity of CO<sub>2</sub> over the North Sea: results from ASGAMAGE. *Tellus B*, 51(3), 629-641.
- Laruelle, G. G., Dürr, H. H., Slomp, C. P., & Borges, A. V. (2010). Evaluation of sinks and

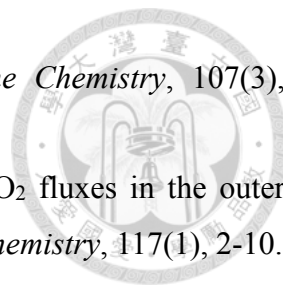
- 
- sources of CO<sub>2</sub> in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves. *Geophysical Research Letters*, 37(15).
- Lee, M. A., Chang, Y. I., Sakaida, F., Kawamura, H., Cheng, C. H., Chan, J. W., & Huang, I. (2005). Validation of satellite-derived sea surface temperatures for waters around Taiwan. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 16(5), 1189-1204.
- Lewis, E., Wallace, D., & Allison, L. J. (1998). Program developed for CO<sub>2</sub> system calculations. *Carbon Dioxide Information Analysis Center; managed by Lockheed Martin Energy Research Corporation for the US Department of Energy*.
- Lefèvre, N., Taylor, A. (2002). Estimating pCO<sub>2</sub> from sea surface temperatures in the Atlantic gyres. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(3), 539-554.
- Liss, P. S. (1973, March). Processes of gas exchange across an air-water interface. In *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* (Vol. 20, No. 3, pp. 221-238). Elsevier.
- Liss, P. S., & Merlivat, L. (1986). Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In *The role of air-sea exchange in geochemical cycling* (pp. 113-127). Springer Netherlands.
- Liss, P. S., & Slater, P. G. (1974). Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, 247(5438): 181-184.
- Liu, K. K., Atkinson, L., Chen, C. T. A., Gao, S., Hall, J., Macdonald, R. W., & Quinones, R. (2000). Exploring continental margin carbon fluxes on a global scale. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 81(52), 641-644.
- McGillis, W. R., Edson, J. B., Zappa, C. J., Ware, J. D., McKenna, S. P., Terray, E. A., Feely, R. A. (2004). Air-sea CO<sub>2</sub> exchange in the equatorial Pacific. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), 109(C8).
- Mukhopadhyay, S. K., Biswas, H., De, T. K., Sen, S., & Jana, T. K. (2002). Seasonal effects on the air–water carbon dioxide exchange in the Hooghly estuary, NE coast of Bay of Bengal, India. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(4), 549-552.
- Neftel, A., Moor, E., Oeschger, H., & Stauffer, B. (1985). Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO<sub>2</sub> in the past two centuries. *Nature*, 315: 45-47.
- Nightingale, P. D., Malin, G., Law, C. S., Watson, A. J., Liss, P. S., Liddicoat, M. I., Upstill-Goddard, R. C. (2000). In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(1),

- 373-387.
- Peng, B. T. H., Hung, J. J., Wanninkhof, R., & Millero, F. J. (1999). Carbon budget in the East China Sea in spring. *Tellus B*, 51(2), 531-540.
- Raymond, P. A., Bauer, J. E., & Cole, J. J. (2000). Atmospheric CO<sub>2</sub> evasion, dissolved inorganic carbon production, and net heterotrophy in the York River estuary. *Limnology and Oceanography*, 45(8), 1707-1717.
- Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., Rios, A. F. (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science*, 305(5682), 367-371.
- Sakaida, F., Kawamura, H., & Toba, Y. (1998). Sea surface cooling caused by typhoons in the Tohoku Area in August 1989. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), 103(C1), 1053-1065.
- Sarma, V. V., & Narvekar, P. V. (2001). A study on inorganic carbon components in the Andaman Sea during the post monsoon season. *Oceanologica acta*, 24(2), 125-134.
- Shim, J., Kim, D., Kang, Y. C., Lee, J. H., Jang, S. T., & Kim, C. H. (2007). Seasonal variations in pCO<sub>2</sub> and its controlling factors in surface seawater of the northern East China Sea. *Continental Shelf Research*, 27(20), 2623-2636.
- Siegenthaler, U., & Sarmiento, J. L. (1993). Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, 365(6442), 119-125.
- Suzuki, A., & Kawahata, H. (1999). Partial pressure of carbon dioxide in coral reef lagoon waters: comparative study of atolls and barrier reefs in the Indo-Pacific Oceans. *Journal of oceanography*, 55(6), 731-745.
- Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J. G., Chipman, D. W., & Sutherland, S. C. (1993). Seasonal variation of CO<sub>2</sub> and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(4), 843-878.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Sweeney, C., Poisson, A., Metz, N., Tilbrook, B., Nojiri, Y. (2002). Global sea-air CO<sub>2</sub> flux based on climatological surface ocean pCO<sub>2</sub>, and seasonal biological and temperature effects. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(9), 1601-1622.
- Tang, D. L., & Kawamura, H. (2001). Long-term time series satellite ocean color products on the Asian waters. In *Proceedings of the 11th PAMS/JECSS workshop, Seoul, South Korea. Hanrimwon Pub* (pp. 49-52).
- Tang, D., Kawamura, H., & Luis, A. J. (2002). Short-term variability of phytoplankton

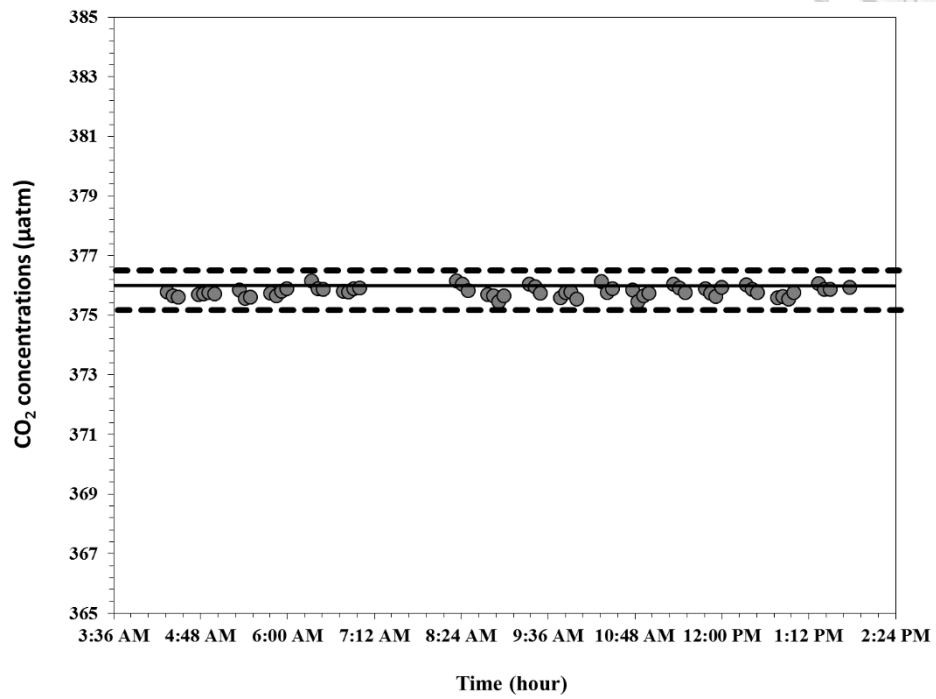
- 
- blooms associated with a cold eddy in the northwestern Arabian Sea. *Remote Sensing of Environment*, 81(1), 82-89.
- Tans, P. P., Fung, I. Y., & Takahashi, T. (1990). Observational constraints on the global atmospheric CO<sub>2</sub> budget. *Science*, 247, 1431-1438.
- Thomas, H., Bozec, Y., Elkalay, K., & De Baar, H. J. (2004). Enhanced open ocean storage of CO<sub>2</sub> from shelf sea pumping. *Science*, 304(5673), 1005-1008.
- Torres, R., Turner, D. R., Silva, N., & Rutllant, J. (1999). High short-term variability of CO<sub>2</sub> fluxes during an upwelling event off the Chilean coast at 30° S. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 46(7), 1161-1179.
- Tseng, C. M., Liu, K. K., Gong, G. C., Shen, P. Y., & Cai, W. J. (2011). CO<sub>2</sub> uptake in the East China Sea relying on Changjiang runoff is prone to change. *Geophysical Research Letters*, 38(24).
- Tseng, C. M., Shen, P. Y., Liu, K. K. (2013). Reliability of a synthetic dataset of air-sea CO<sub>2</sub> exchange flux in the river-dominated East China Sea and improved estimates of annual and seasonal net mean fluxes. *Biogeoscience*, (submitted).
- Tsunogai, S., Watanabe, S., Nakamura, J., Ono, T., & Sato, T. (1997). A preliminary study of carbon system in the East China Sea. *Journal of Oceanography*, 53(1), 9-17.
- Tsunogai, S., Watanabe, S., & Sato, T. (1999). Is there a “continental shelf pump” for the absorption of atmospheric CO<sub>2</sub>?. *Tellus B*, 51(3), 701-712.
- Van Geen, A., Takesue, R. K., Goddard, J., Takahashi, T., Barth, J. A., & Smith, R. L. (2000). Carbon and nutrient dynamics during coastal upwelling off Cape Blanco, Oregon. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 47(5), 975-1002.
- Wang, S. L., Arthur Chen, C. T., Hong, G. H., & Chung, C. S. (2000). Carbon dioxide and related parameters in the East China Sea. *Continental Shelf Research*, 20(4), 525-544.
- Wanninkhof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), 97(C5), 7373-7382.
- Wanninkhof, R., & McGillis, W. R. (1999). A cubic relationship between air-sea CO<sub>2</sub> exchange and wind speed. *Geophysical Research Letters*, 26(13), 1889-1892.
- Xu, K., & Milliman, J. D. (2009). Seasonal variations of sediment discharge from the Yangtze River before and after impoundment of the Three Gorges Dam. *Geomorphology*, 104(3), 276-283.
- Zhai, W., Dai, M., & Guo, X. (2007). Carbonate system and CO<sub>2</sub> degassing fluxes in the

inner estuary of Changjiang (Yangtze) River, China. *Marine Chemistry*, 107(3), 342-356.

Zhai, W., & Dai, M. (2009). On the seasonal variation of air–sea CO<sub>2</sub> fluxes in the outer Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. *Marine Chemistry*, 117(1), 2-10.

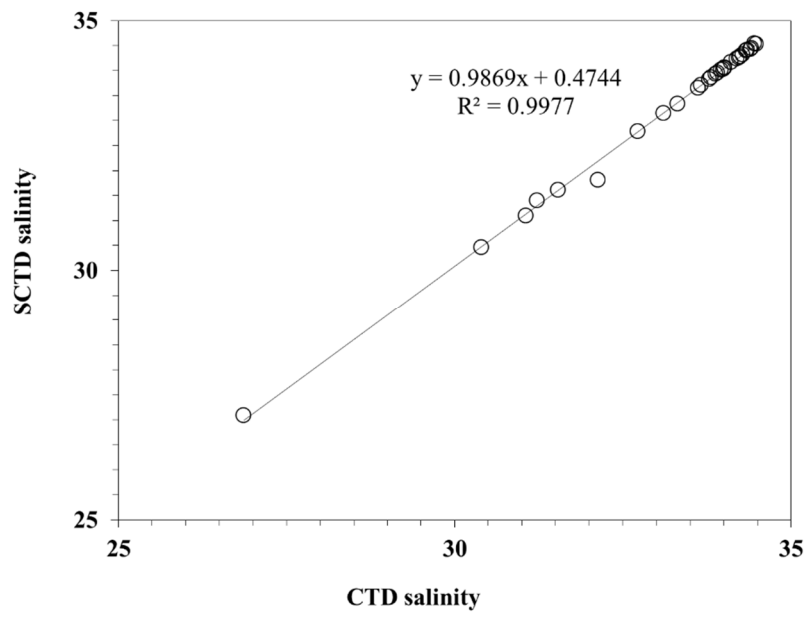
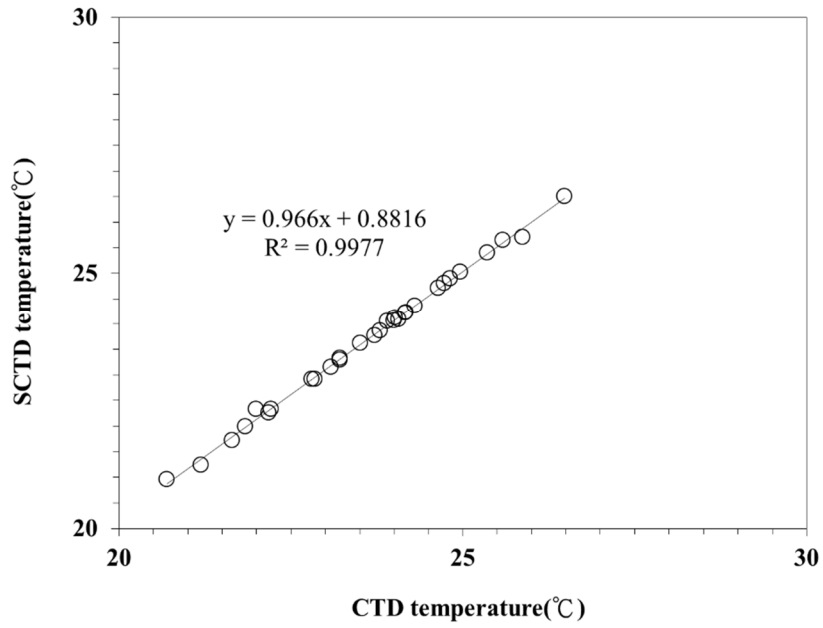


附錄一



二氧化碳標準品測量值與標定值之差異。(●)為實際測量之二氧化碳標準品濃度，黑色線實線為二氧化碳標定值，黑色虛線為標準誤差。

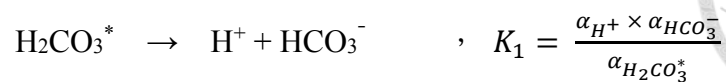
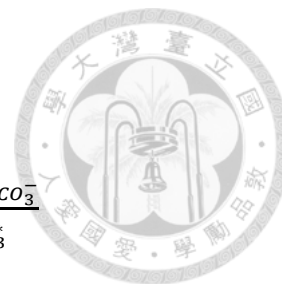
附錄二



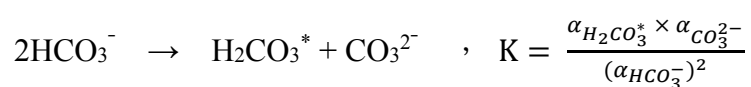
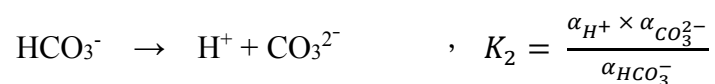
表水溫度與鹽度之校正



附錄三



Most commonly  $\text{H}_2\text{CO}_3^* = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$



	0 °C	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
K <sub>1</sub>	10 <sup>-6.58</sup>	10 <sup>-6.52</sup>	10 <sup>-6.46</sup>	10 <sup>-6.42</sup>	10 <sup>-6.38</sup>	10 <sup>-6.35</sup>	10 <sup>-6.33</sup>
K <sub>2</sub>	10 <sup>-10.63</sup>	10 <sup>-10.55</sup>	10 <sup>-10.49</sup>	10 <sup>-10.43</sup>	10 <sup>-10.38</sup>	10 <sup>-10.33</sup>	10 <sup>-10.29</sup>
K	8.91x10 <sup>-5</sup>	9.33x10 <sup>-5</sup>	9.33x10 <sup>-5</sup>	9.77x10 <sup>-5</sup>	1.00x10 <sup>-4</sup>	1.05x10 <sup>-4</sup>	1.10x10 <sup>-4</sup>