

澎湖南方四島國家公園微孔珊瑚骨骼 硼同位素組成及海洋酸化速率之評估

林彥伯¹，游鎮烽^{1,2}，鍾全雄¹

¹國立成功大學 地球科學系；²通訊作者 E-mail: cfy20@mail.ncku.edu.tw

[摘要] 海洋碳酸鈣中的硼同位素比值可做為海水 pH 值代用指標，用以回推過去海洋酸鹼值變化。本研究以 2008 年採集澎湖南方四島國家公園東吉嶼的塊狀微孔珊瑚 (*Porites* sp.) 骨骼中硼同位素組成，來估算澎湖南方四島海水 pH 值。所採集珊瑚骨骼切片之 X 射線照相顯示，此珊瑚群體生長於 1988-2008。1999-2005 珊瑚骨骼硼同位素組成($\delta^{11}\text{B}$)為 24.9‰至 26.7‰，季節變化差異最大可達 1.8‰；配合七美嶼海洋監測站 pH 資料，推算出澎湖珊瑚骨骼與海水間硼同位素之分化係數為 1.0194，並依此計算當地海水 pH 變化範圍在 8.1-8.3 間，夏季有較低的 pH 值。此結果未來將可應用於估算長時間尺度海洋酸化速率，並評估海洋酸化對於澎湖珊瑚礁生態系統的影響。

關鍵字：澎湖、珊瑚、硼同位素、海洋酸化、pH

The Boron Isotopic Composition in *Porites* sp. Coral Skeletons and an Evaluation of Ocean Acidification in South Penghu Marine National Park

Yen-Po Lin¹, Chen-Feng You^{1,2} and Chuan-Hsiung Chung¹

¹Department of Earth Sciences, National Cheng Kung University; ²Correspondence:
cfy20@mail.ncku.edu.tw

ABSTRACT The boron isotopic composition of marine calcium carbonate is widely used as a proxy for seawater pH. In order to evaluate the ocean acidification rate in South Penghu Marine National Park (SPMNP), a massive living coral colony *Porites* sp. was collected around the offshore of Dongji Island in 2008. The X-ray photograph reveals that the collected specimen grew in 1988-2008. The $\delta^{11}\text{B}$ of Dongji Island *Porites* ranged from 24.9‰ to 26.7‰ and the annual variation was up to 1.8‰ during the growth period of 1999 to 2005. Combining the boron isotopic proxy results with the *in situ* seawater pH measurement, the boron isotopic fractionation factor between the coral skeleton and seawater in the studied region was estimated to be 1.0194. The calculated pH values in the Dongji Island coral area were 8.1-8.3 with low pH during the summer period. These results enabled us to calculate long-term ocean acidification rate in Penghu and evaluate how coral reefs of SPMNP are influenced by ocean acidification.

Keywords: Penghu, coral, boron isotope, ocean acidification, pH

前言

一、海洋酸化與 pH 值代用指標

評估過去海水酸鹼值變化並瞭解海洋酸化趨勢，是研究環境變遷的重要議題。過去 250 年來，大氣二氧化碳濃度顯著提升，從工業革命前約 280 ppm 至今超過 400 ppm (Etheridge *et al.* 1996)。人類排放的二氧化碳約有 30-40% 會溶解至海洋、河流和湖泊等水體中 (Millero 1995, Feely *et al.* 2004)，溶解的二氧化碳會和水生成碳酸，導致海水的酸度上升。大氣二氧化碳濃度提升將使海水 pH 值下降。過去三十年以來，表層海水的 pH 值平均每十年下降 0.02，自工業革命以來平均表層海水 pH 值已下降超過 0.1 (Hoegh-Guldberg and Bruno 2010)。海洋酸化將降低海水碳酸鈣飽和濃度，對於碳酸鈣殼體海洋生物 (珊瑚、鈣質有孔蟲) 的骨骼構造以及環境生態上有顯著影響 (Orr *et al.* 2005, Mora *et al.* 2013)。

珊瑚礁生態系統為澎湖南方四島國家公園重要而珍貴的海洋資源，需瞭解此區域海洋酸化速率，並評估海洋酸化對珊瑚生態系之影響。珊瑚礁生態系具有高經濟價值的觀光、休憩、漁撈等功能，但對於環境因素反應靈敏，海洋酸化將使珊瑚鈣化作用速率的降低，影響珊瑚造礁速率，嚴重海洋酸化將導致珊瑚礁生態系統破壞。海洋酸化速率受各地海水二氧化碳溶解度、水氣交換速率等因素影響，各區域有顯著異 (Caldeira and Wickett 2003, Takahashi *et al.* 2009, Bates *et al.* 2014)；需瞭解過去澎湖海洋酸化速率，才能預測未來海水 pH 變化並評估未來海洋酸化對澎湖珊瑚生態系統的衝擊。

珊瑚骨骼中的硼同位素比值可做為海水 pH 值代用指標，可記錄過去百年來海洋酸鹼值變化 (Sanyal *et al.* 1995)。珊瑚廣泛生長於熱帶淺海水域，而珊瑚骨骼中的化學組成變化，會受到環境因素 (如溫度、pH 值等) 影響 (Hönisch *et al.* 2004)，且部分珊瑚骨

骼具有清晰易辨的生長紋可供精確定年，故珊瑚可提供長期而連續的環境紀錄 (Wefer *et al.* 1999)。

珊瑚骨骼中硼同位素比值主要受 pH 值因素所控制，但也會受溫度、鹽度等海水物理特性而變化。不同區域由於其海水物理特性不同，需建立各區域不同的硼同位素對海水 pH 值變化之校正曲線 (Krief *et al.* 2010)。本研究預期精確分析澎湖珊瑚骨骼硼同位素組成，並與現有海域水質監測與指標資料進行對比，建立澎湖地區硼同位素對海水 pH 值之關係公式，以期未來能應用於百年時間尺度的海洋酸化速率評估。

二、臺灣珊瑚骨骼硼同位素記錄相關研究

使用珊瑚骨骼中硼同位素組成，用以評估臺灣周遭海域海洋酸化速率，為新興且重要之研究。過去在綠島與蘭嶼的微孔珊瑚硼同位素相關研究，已證明臺灣珊瑚硼同位素能反映過去海水 pH 值。綠島珊瑚骨骼硼同位素的季節性變化可能主要與黑潮的季節性擺盪、菲律賓海與南海水團的分佈、湧升流強度的變化有關 (王博賢 2005)。蘭嶼珊瑚硼同位素有季節性的變化，在較冷的時期則有高的 pH 值，此結果與在西太平洋所觀測到的現代表水 pCO₂ 變化相符。證實蘭嶼珊瑚所記錄的硼同位素值可以忠實反映西太平洋海水 pH 值變化 (林佩穎 2009)。黃國芳 (2017) 研究東沙微孔珊瑚，其結果顯示硼同位比值與佈放的 pH 探針所記錄結果變化相近，並有望用於探討海洋酸化對東沙環礁生態系統的影響 (黃國芳 2017)。

由上述研究可知，珊瑚骨骼中硼同位素組成可用以估算臺灣周遭海域海洋 pH 值，且 pH 值的季節性變化與週期性的黑潮擺盪及水溫有密切相關。各區域硼同位素比值隨季節變化程度仍有所差異。澎湖海域夏季之西南季風使黑潮增強，黑潮支流大部份進入臺灣海峽，使澎湖周遭海域水溫及

鹽度上升；冬季時東北季風增強，中國沿岸冷流增強，使澎湖區域海水水溫較臺灣沿海岸水溫度較低。王玉懷等 (2012)對澎湖南方四島及周遭島礁進行海流監測，澎湖海域海流主要受到潮汐漲退影響，島附近流場方向則受地形主導；全年平均海流以夏季流場較冬季流場強，漲潮流場又比退潮流場強。澎湖區域海水溫度與水團來源隨季節變化顯著，澎湖珊瑚骨骼儲存了周遭海域酸鹼值隨季節變化之紀錄，因此硼同位素組成應可做為靈敏的環境紀錄器。

澎湖周遭烏坎、紗帽山、龍門、吉貝嶼、七美嶼、望安嶼等海域，以及外垵四海湮外皆有海水水質測站，量測氣溫、水溫、鹽度、酸鹼值等重要參數。將近期珊瑚骨骼中硼同位素比值與海水測站中各參數對比，建立澎湖附近海域珊瑚硼同位素與 pH 值關係曲線。未來研究可將分析海水水質測站建立以前的珊瑚樣品，並將硼同位素分析結果與 pH 值關係曲線結合，推算水質測站建立以前的澎湖海水 pH 變化。由於海水 pH 值變化受控於溫度以及洋流的影響，因此不只可準確得知過去每年各季節的 pH 值變化甚至可推估過去黑潮強弱擺盪變化。

珊瑚硼同位素並不限於瞭解季節性的 pH 值變化，長年 pH 值紀錄也可用於研究海水酸化速率。Shinjo *et al.* (2013)研究 1940–1999 年關島過去微孔珊瑚骨骼的硼同位素變化，硼同位素比值共下降 0.39%，指示表面海水 pH 值下降 0.05–0.08。由於各海域海洋酸化速率不同，建立澎湖硼同位素與 pH 值關係曲線後，亦可用來評估澎湖長時間尺度海洋酸化速率。

三、珊瑚骨骼硼同位素作為海水 pH 值相關原理

硼在自然界有兩個穩定核種，¹¹B 和 ¹⁰B，豐度分別為 80%與 20%。硼同位素表示方法為：

$$\delta^{11}\text{B} = \left[\frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{sample}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{std}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

(¹¹B/¹⁰B)_{sample}與(¹¹B/¹⁰B)_{std}分別為硼同位素在樣品與標準品 NIST SRM 951 的同位素比值。

硼在海水中以 B(OH)₃與 B(OH)₄兩種形式存在，B(OH)₃與 B(OH)₄兩者的硼同位素比值(δ¹¹B_{B(OH)₄}⁻、δ¹¹B_{B(OH)₃})隨海洋 pH 變化。δ¹¹B_{B(OH)₄}⁻、δ¹¹B_{B(OH)₃}隨 pH 降低而下降，在 pH=7-10 環境下 δ¹¹B_{B(OH)₄}⁻與 δ¹¹B_{B(OH)₃}對 pH 變化極為靈敏，可適用於評估海水 pH 值變化 (現在海水 pH=8.2)。

δ¹¹B_{B(OH)₄}⁻對 pH 的理論公式為：

$$\text{pH} = \text{pK}_B - \log \left[\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{sw.}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{B(OH)}_4^-}}{\delta^{11}\text{B}_{\text{B(OH)}_4^-} * \alpha - \delta^{11}\text{B}_{\text{sw.}} + 1000 * (\alpha - 1)} \right]$$

在分化係數 (α)、解離常數 (K_B)、海水硼同位素 (δ¹¹B_{sw.}) 已知情況下，可由 B(OH)₄⁻硼同位素 (δ¹¹B_{B(OH)₄}⁻) 估算海洋 pH 值。

珊瑚骨骼等碳酸鹽為評估海洋 pH 值的重要材料。在海洋碳酸鹽沉澱過程中，海水中 B(OH)₄⁻會與碳酸鹽形成共沉澱，並紀錄海水中 B(OH)₄⁻硼同位素比值，過去許多研究證明，碳酸鹽中的硼同位素比值會與環境 pH 值有良好關係，如無機方解石 (Sanyal *et al.* 2000)、生物性方解石 (有孔蟲) (Spivack *et al.* 1993; Sanyal *et al.* 1995)與叢石 (珊瑚) (Hönisch *et al.* 2004)。當使用碳酸鹽估算海洋 pH 值，有三個重要假設 (Hemming and Hanson 1992, Hemming *et al.* 1995):

- (1) 只有 B(OH)₄⁻才會與碳酸鹽產生共沉澱，碳酸鹽所紀錄的硼同位素比值可視為過去海水 B(OH)₄⁻的硼同位素比值。
- (2) 碳酸鹽沉澱過程沒有額外的硼同位素分化。
- (3) 在駐留時間內的海水硼同位素組成沒有顯著變化，將海水的硼同位素組成視為恆定。

當上述假設成立時，可藉由量測碳酸

鹽中硼同位素比值，視為海水中 $B(OH)_4^-$ 硼同位素比值並用以計算過去海水 pH 值。

隨著珊瑚相關研究的持續進步，Allemand *et al.* (2004) 指出，珊瑚骨骼的形成受生理作用影響，在不同種屬中有明顯差異。但沉澱的霰石微量元素來自周圍海水，仍可作為反映環境的代用指標 (Allemand *et al.* 2004)。Hönisch *et al.* (2004) 則是針對珊瑚鈣化生理過程對硼同位素影響進行評估。在相同環境下，相同種屬的珊瑚骨骼具有相近的同位素比值，而不同種屬間則有顯著差異。透過這些珊瑚生理作用對硼同位素的影響的研究，可使得估算過去海水 pH 變化能更加精確。

材料與方法

一、本研究標本係於 2008 年 8 月以潛水採集，生活於水深 5 公尺之現生團塊型微孔珊瑚 (*Porites sp.*)；採集點 WGS84 座標系統定位是北緯 23°15'14.5"，東經 119°39'54.5" (圖 1)，距離東吉嶼碼頭海堤以西約 150 公尺處。對珊瑚骨骼取回後進行拍照與初步觀察。

樣品微取樣 (sub-sampling) 是使用珊瑚骨骼中同位素作為環境代用指標的重要工作。將標本清洗後，珊瑚標本切鋸成厚約 1 公分之薄片，鋸片機附有水冷裝置，可降低切割過程因鋸片過熱所造成之樣品損壞。

進行微取樣前，先以 X 射線照相珊瑚骨骼切片；所觀察的明暗帶可辨識此珊瑚骨骼生長輪紋，有助於判斷珊瑚生長的時間；造礁珊瑚在夏季生長速率快，骨骼相對較疏鬆，X 射線照相顯示為亮帶。於生長軸上規劃微取樣位置，用手持鑽頭沿珊瑚生長剖面進行樣品微取樣，每個樣品約取樣 3 毫克，取 1999 年到 2004 年，時間解析度約為 6 個月，共採 12 個樣品 (圖 2)。

二、化學前處理與硼同位素分析

珊瑚之清洗與化學前處理步驟是參考

Hönisch and Hemming (2005) 的方法。將樣品以 6-14% NaOCl 與去離子水清洗後，可去除表面有機物質與可溶性鹽類，之後加入 1N HNO₃，將珊瑚骨骼樣品進行溶樣。硼元素純化則採用 Wang *et al.* (2010) 所發表的微昇華純化技術，其優點為可避免繁瑣的管柱純化，並有效除去有機質和鹽類的干擾。適用於珊瑚、有孔蟲等碳酸鹽生物殼體的硼元素純化技術。

硼同位素分析使用國立成功大學地球科學系多接受器感應耦合電漿質譜儀 (Multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICP-MS) 進行分析。並同時分析國際標準品 NBS SRM 951 與生物性碳酸鈣測定選用標準品 (standard material) JCp-1 (現生珊瑚 *Porites sp.*)。對化學分析進行品質控管，以達高精確度之硼同位素分析成果。

三、建立澎湖南方四島及附近海域珊瑚硼同位素與 pH 值關係曲線

將珊瑚骨骼中硼同位素比值與周遭海水測站中 pH 值、溫度、鹽度進行對比。過去研究表明，珊瑚骨骼中硼同位素比值主要受 pH 值因素所控制，但也會受溫度、鹽度等物理特性影響。因此需對數據做謹慎評估，探討此區域硼同位素變化是否主要受 pH 值影響，以及硼同位素比值在鹽度與溫度改變時所產生的影響。

若此區域 pH 值為硼同位素變化主要控制因素，便可建立澎湖南方四島附近海域珊瑚硼同位素與 pH 值關係曲線，並將溫度、鹽度的影響修正。Krief *et al.* (2010) 研究顯示，在溫度、鹽度固定條件下 (鹽度 36.4‰、27°C)，珊瑚骨骼硼同位素值與 pH 值有良好相關性，並由此相關性得出珊瑚骨骼與海水間硼同位素分化係數為 1.0194。然而當鹽度與溫度改變時，珊瑚骨骼硼同位素的分化係數便會有所改變。由於澎湖區域海水溫度、鹽度隨季節變化明顯 (附錄二)。因此

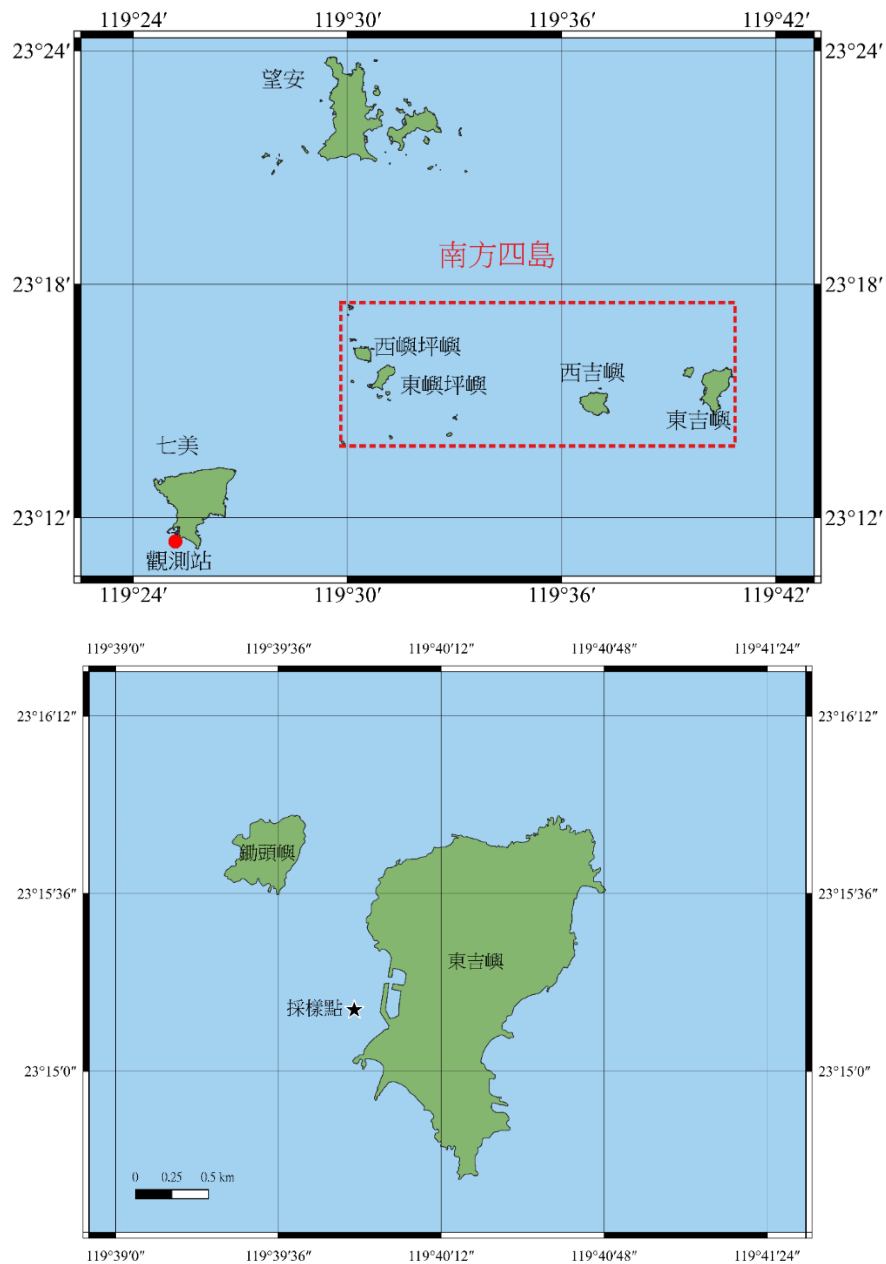


圖 1. (a) 澎湖南方四島國家公園示意圖。紅點為七美海水測站位置。(b) 東吉嶼地圖，星號為採樣點位置

現有的校正曲線可能並不完全適用，需由已知鹽度與溫度找出適合的硼同位素分化係數，才能建立此區域的關係曲線。檢視硼同位素對 pH 值靈敏程度。建立硼同位素與 pH 值關係曲線後，將現有硼同位素數據帶入推算，並將由硼同位素所計算的 pH 值與真實的 pH 值分析兩者相關性，用以評估

澎湖南方四島海域硼同位素對 pH 值靈敏程度，判斷澎湖珊瑚硼同位素是否可用於準確估算過去澎湖海水 pH 值變化。

結果與討論

一、珊瑚生長速率與標本 X 射線照相影像

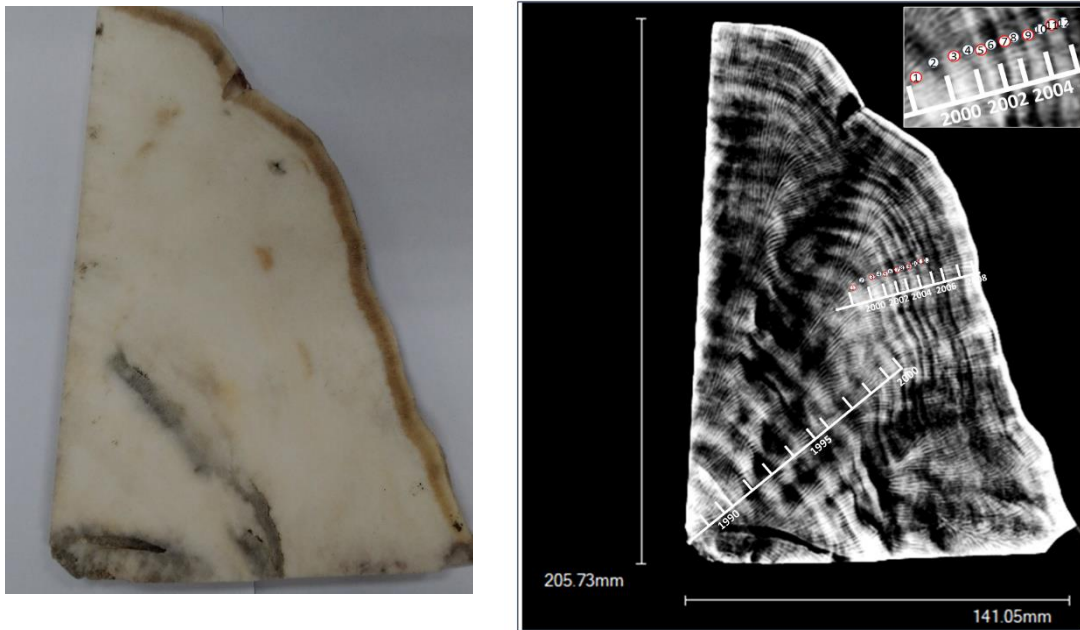


圖 2. (a) 東吉嶼珊瑚標本切片；厚約 1 公分。(b) 珊瑚標本切片 X 射線照相拍攝影像，可清楚顯現珊瑚生長輪紋，助於定年與微取樣；圓圈標示 12 個微取樣點

珊瑚骨骼切片高約 20.5 公分 (圖 2a)，根據 X 射線照相 (圖 2b) 所觀察的明暗帶辨識此珊瑚骨骼生長輪紋，夏季生長速率高於冬季，因此骨骼密度較低 (Knutson *et al.* 1972, Le Tissier *et al.* 1994)。明暗帶共有 20 輪，指示採集之珊瑚骨骼生長於 1988-2008 (附錄一)。

二、澎湖東吉嶼珊瑚骨骼硼同位素組成變化與 pH 值關係曲線

澎湖東吉嶼珊瑚骨骼硼同位素 1999 年至 2005 年 $\delta^{11}\text{B}$ 數值變化介於 24.9‰ 至 26.7‰，時間解析度約為 6 個月。珊瑚骨骼中硼同位素比值主要受 pH 值因素所控制，但各區域可能有不同的硼同位素對海水 pH 變化之校正曲線。在全國環境水質監測網中，並無東吉嶼 1999 年至 2005 年水質監測資料，但在鄰近七美海域測站自 2001 年開始，有每三個月一筆的水質監測資料 (附錄二)；2001 年至 2004 年的海水 pH 值變化範圍在 8.1-8.3、溫度變化範圍 22.1°C-28.2°C、鹽度變化範圍 33.4 psu-34.9 psu (Practical salinity units)；夏季海水溫度較高且鹽度較低，冬

季時海水溫度較低且鹽度較高。

珊瑚骨骼硼同位素與 pH 值成曲線關係，兩者的曲線曲率受硼同位素分化係數影響。珊瑚硼同位素分化係數可能會隨珊瑚種屬與區域環境改變，海水中 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 理論值的分化係數為 1.0272 (Klochko *et al.* 2006)，而過去研究 *Porites* 分化係數為 1.0194 (Hönisch *et al.* 2004)。將澎湖東吉嶼珊瑚骨骼硼同位素使用兩個不同分化係數進行計算，將計算結果與七美海域測站海水 pH 數據對比，東吉嶼塊狀 *Porites* sp. 珊瑚硼同位素分化係數與過去其他地點粗枝狀的 *Porites cylindrica* 分化係數 ($\alpha=1.0194$, Hönisch *et al.* 2004) 相符。

澎湖珊瑚硼同位素與 pH 關係式為：

$$\text{pH} = \text{pK}_B - \log \left[\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{sw.}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_4^-}}{\delta^{11}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_4^-} * \alpha - \delta^{11}\text{B}_{\text{sw.}} + 1000 * (\alpha - 1)} \right]$$

分化係數 $\alpha=1.0194$ 、解離常數 $\text{K}_B=8.597$ 、海水硼同位素 $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw.}}=39.6‰$ 。使用硼同位素所估算出 2001 年至 2005 年海水 pH 變化範圍在 8.16-8.27，符合實際測站

觀測結果(圖 3)。東吉嶼珊瑚骨骼夏季硼同位素與 pH 平均為 25.4‰、8.20；冬季平均為 25.4‰、8.25。硼同位素與 pH 呈現夏季稍低，冬季稍高的變化(圖 3、附錄一)。

圖 3 估算 pH 值與測站資料、兩者變化趨勢並未完全一致，可能主要原因有二。測站與珊瑚骨骼取樣時間解析度不同(附錄二)，測站間隔三個月記錄下當天的 pH 值，而珊瑚骨骼微取樣相當於半年生長骨骼碳酸鈣，珊瑚骨骼所計算的 pH 值應視為半年的平均 pH 值。測站 pH 紀錄精確度受限。測站 2001 年至 2005 年中除 2003 年 5 月紀錄資料，測站 pH 紀錄都僅至小數點第一位。14 筆資料中 pH 8.1、pH 8.2 占了 11 筆，受限於 pH 紀錄精確度，難以與硼同位素估算 pH 詳細對比。

三、臺灣珊瑚骨骼硼同位素記錄前人研究

王博賢(2005)分析綠島 *Porites* sp. 珊瑚骨骼硼、氧與碳同位素，配合水文資料及 Sr/Ca 溫度指標，探討影響珊瑚硼同位素組成的因素。結果顯示 1998 年至 1990 年 $\delta^{11}\text{B}$ 最高為 1989 夏季(29.1‰)，最低為 1989 冬季(23.1‰)。換算成相對應 pH 值範圍自 7.6 至 8.3。該研究成果指出綠島微孔珊瑚骨骼硼季節性的變化可能主要與季節性黑潮的擺盪、菲律賓海與南海水團的分佈、湧升流強度的變化有關，受溫度驅動，使微環境中夏季有較高 pH 值(王博賢 2005)。林佩穎(2009)分析 1991 年至 1996 年蘭嶼 *Porites lobata* 珊瑚骨骼硼同位素， $\delta^{11}\text{B}$ 最低為 1991 年夏季(23.6‰)，最高為 1992 年冬季(25.1‰)有 2‰ 的變化。蘭嶼珊瑚硼同位素有季節性的變化，在較冷的時期則有高的 pH 值，此結果與在西太平洋所觀測到的現代表水 pCO_2 變化相符。證實蘭嶼珊瑚所記錄的硼同位素值可以忠實反映西太平洋海水 pH 值變化(林佩穎 2009)。

黃國芳(2017)分析 2010-2013 連續 19 個月東沙微孔珊瑚 *Porites* sp. 骨骼硼、氧同位

素， $\delta^{11}\text{B}$ 最低為 2011 年夏季(22‰)，最高為 2011 年冬季(25‰)有 3‰ 的變化，珊瑚骨骼硼同位素所記錄的夏季海水 pH 值較冬季時低，且與佈放的 pH 探針所記錄結果變化相近(黃國芳 2017)。

從上述三項結果顯示，僅有綠島在夏天有最高 $\delta^{11}\text{B}$ ，且一年內 $\delta^{11}\text{B}$ 變化可達 8‰，pH 變化可達 0.7。蘭嶼與東沙環礁珊瑚骨骼 $\delta^{11}\text{B}$ 隨季節變化趨勢接近， $\delta^{11}\text{B}$ 與 pH 值皆為冬季高夏季低，蘭嶼與東沙環礁 $\delta^{11}\text{B}$ 隨季節的變化則分別為 1-2‰與 2-3‰，pH 變化為 0.1-0.2 與 0.2-0.3。指示臺灣離島各區域的 $\delta^{11}\text{B}$ 與 pH 季節性變化仍有差異。

四、澎湖東吉嶼珊瑚骨骼硼同位素組成變化及其環境意義

澎湖地理位置獨特，澎湖海域夏季(七月)受黑潮支流和南中國海季風流的影響較大，此時海水溫度較高且鹽度較低。在冬季(一月)時受中國沿岸冷流的影響顯著，海水溫度較低且鹽度較高。澎湖地區水團受黑潮支流、南中國海季風流與中國沿岸冷流強烈影響，硼同位素比值除了 2001 夏季與 2002 冬季，整體呈現夏季稍低，冬季稍高的變化，並與溫度冬低夏高呈相反變化趨勢(圖 4)；與鹽度呈相近變化趨勢(圖 5)。

珊瑚硼同位素過去被認為主要受控於海水 pH 值的變化(Krief *et al.* 2010)；海水溫度影響較小。D'Olivo 等研究大堡礁 1939-2013 珊瑚硼同位素變化，若討論年平均變化，海水 pH 值與海水溫度對硼同位素影響分別為 82%與 17%，海水 pH 值為主要控制因素。若探討季節性的硼同位素變化，海水溫度則變為主要控制因素(D'Olivo *et al.* 2019)。主要控制因素改變，是由於溫度與海水 pH 值在季節性與年平均的變化量有明顯差異。工業革命以來，大堡礁周遭海水 pH 下降約 0.1，溫度上升 0.5°C。而季節性的海水 pH 與溫度變化分別 0.1 與 5°C，由於不同季節溫度明顯變化，所以對於硼同位

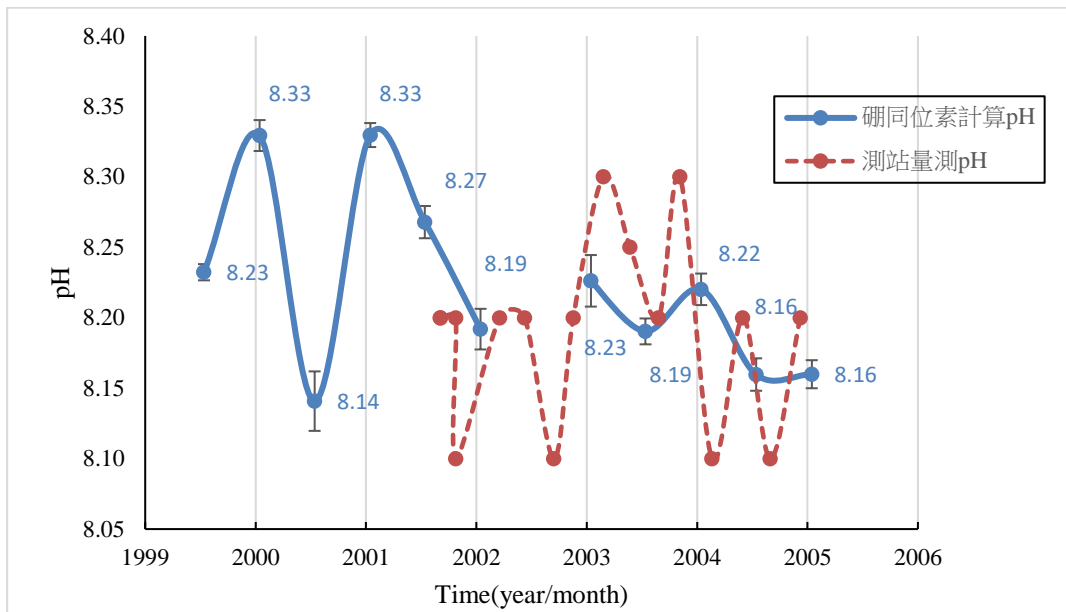


圖 3. 硼同位素估算 pH 值與測站 pH 值對比圖。藍色實線 1999-2005 東吉嶼估算海水 pH 值，使用分化係數 1.0194 計算。紅色虛線為七美嶼測站所記錄海水 pH 值

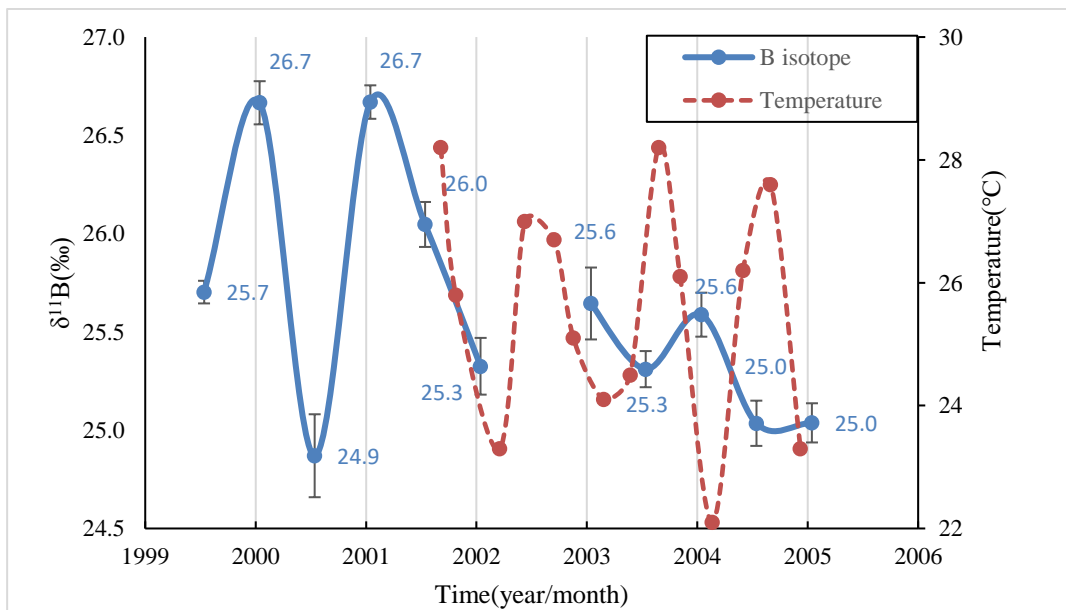


圖 4. 硼同位素與測站溫度對比圖。藍色實線 1999-2005 東吉嶼硼同位素比值。紅色虛線為 2001-2005 七美嶼測站所記錄海溫度

素季節性的變化，溫度比海水 pH 值有更重要的影響。本研究結果之珊瑚骨骼硼同位素季節性的變化，可能主要與季節性海潮變化相關，若以珊瑚硼同位素主要受控於海水 pH 值討論，夏季 (七月) 硼同位素比值較低，可能指示黑潮支流具較低 pH 值；而

中國沿岸冷流則具較高 pH 值。澎湖海域季節溫度變化大 (>5°C)，珊瑚骨骼硼同位素季節性的變化，亦可能受到黑潮支流與中國沿岸冷流溫度變化影響。

1999-2005 珊瑚硼同位素並未觀察出明顯海洋酸化，須以更長時間評估。1999-

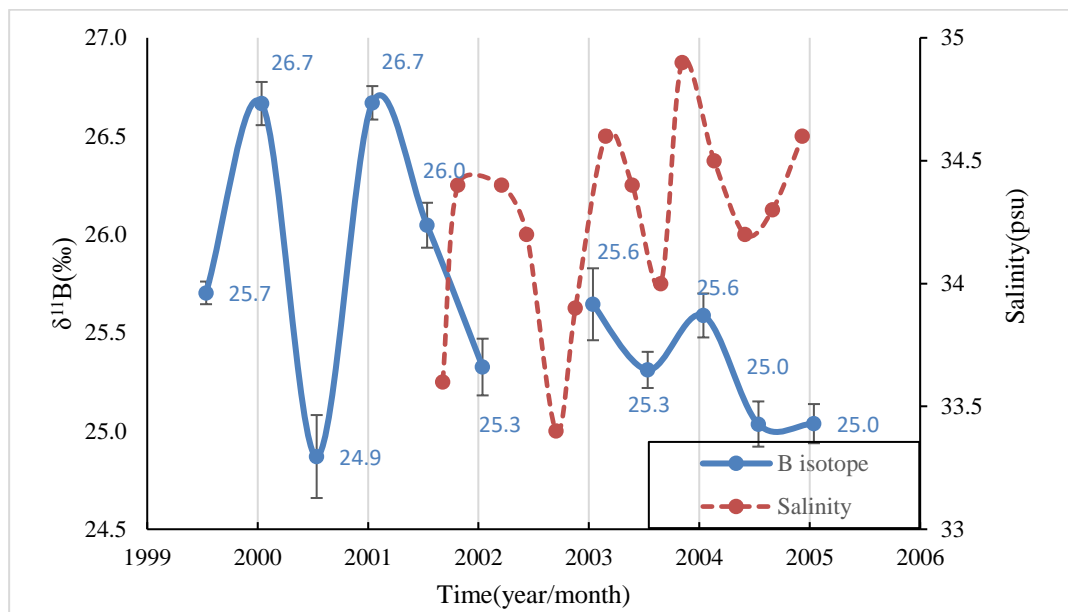


圖 5. 硼同位素與測站鹽度對比圖。藍色實線 1999-2005 東吉嶼硼同位素比值。紅色虛線為 2001-2005 七美嶼測站所記錄海水鹽度

2005 珊瑚硼同位素可觀察明顯季節變化，未有年平均明顯上升或下降趨勢。D’Olivo 等研究大堡礁 1939-2013 珊瑚硼同位素變化，已觀察出長時間海洋酸化趨勢。珊瑚骨骼中 Sr/Ca 與 Li/Mg 可作為溫度代用指標用來計算海水溫度 (Alibert and McCulloch 1997, D’Olivo *et al.* 2018)，由於不同季節 (月份) 溫度有明顯差異，分析樣品中的 Sr/Ca 與 Li/Mg 有助於對比珊瑚生長時間 (月份)，使樣品時間分辨率可達月或週。量測珊瑚生長軸上不同月份樣品長度與 X 射線照相對比圖譜，可計算珊瑚在不同月份的生長速率與骨骼密度，並進一步計算出鈣化速率。

1939-2013 大堡礁附近海水 pH 下降 0.1，珊瑚鈣化效率、生長速率與骨骼密度皆明顯下降 (D’Olivo *et al.* 2019)。若要評估澎湖數十年海洋酸化與長時間對珊瑚生態影響，須做分析更長時間尺度的珊瑚樣品。臺灣周遭海域珊瑚骨骼中硼同位素組成具有研究潛力，評估各區域海洋酸化程度需進一步研究。

結合本次與過去研究成果，硼同位素證實可估算臺灣周遭海域海水 pH 值。澎湖、

蘭嶼、東沙環礁珊瑚骨骼 $\delta^{11}\text{B}$ 與 pH 值皆為冬季高夏季低，各區域的季節性的 $\delta^{11}\text{B}$ 與 pH 值的變化仍有差異。然而受限於現有資料，並無法有效對比各海域酸化程度差異，主要有以下原因。

(1) 各地分析時間區段與時間解析度不同

若要對比不同區域硼同位素變化與海洋酸化程度，所分析時間區段與時間解析度都需考量(例如比較不同區域，十年來每月珊瑚硼同位素變化)，目前現有分析數據各地時間區段與時間解析度不同，無法有效對比。

(2) 過去海水水質紀錄資料不足

目前全國水質環境資訊網可查詢綠島與蘭嶼 2002 年之後的水質資料，但此資料無法與現有綠島 (1988-1990)、蘭嶼 (1991-1996) 硼同位素分析結果為進行對比。若有詳盡水質資料與珊瑚硼同位素比值對比，能更加詳細釐清控制各區域硼同位素變化的因素與機制。

整體而言，目前雖已確定臺灣周遭海域珊瑚骨骼中硼同位素與周圍海水 pH 值密切相關，並建立計算公式。若要詳細評估

全球暖化與二氧化碳濃度提升對各區域海洋酸化速率差異與環境衝擊，仍須各地系統性的採樣，並搭配對比水質監測資料，方能進一步釐清。

結論

一、分析 1999-2005 澎湖東吉嶼珊瑚骨骼硼同位素組成 $\delta^{11}\text{B}$ 分布從 24.9‰ 至 26.7‰。夏天硼同位素比值較低，隨季節變化差異最大可達 1.8‰。

二、硼同位素比值結果與現有海域水質監測資料 pH 值進行對比，並建立硼同位素對海水 pH 之關係公式。澎湖附近海域微孔珊瑚 (*Porites* sp.) 可適用於硼同位素分化係數 $\alpha=1.0194$ ，利用硼同位素代用指標估算出 1999-2005 澎湖東吉嶼 pH 變化範圍在 8.1-8.3。

三、澎湖地區水團受黑潮支流、南中國海季風流與中國沿岸冷流強烈影響，且硼同位素比值與季節、溫度和鹽度對比，皆可看出一定相關性。指示澎湖東吉嶼珊瑚硼同位素比值與海水 pH 值，受控於黑潮、中國沿岸冷流等海流震盪變化。

四、澎湖珊瑚硼同位素比值可用於估算澎湖海水每年 pH 值隨季節改變。若有年代較久且保存良好的珊瑚樣品，硼同位素資料可用於估算數十年到百年的海水 pH 值變化，瞭解此區域長期海洋酸化程度。

引用文獻

王玉懷。2014。澎湖南方四島海域水文環境及底質的觀察。國家公園學報 24(2):1-14。

王博賢。2005。利珊瑚骨骼硼同位素記錄與其環境意義。國立成功大學地球科學系碩士論文。

林佩穎。2009。利用多接收器感應耦合電漿質譜儀量測珊瑚骨骼硼同位素值及應用。國立成功大學地球科學系碩士論文。

黃國芳。2017。探討氣候變遷對臺灣地區侵蝕風化作用及海洋酸化之影響(第 3 年)。科技部補助專題研究計畫成果報告。

Alibert C and McCulloch MT. 1997. Strontium/calcium ratios in modern *Porites* corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature: calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography* 12:345-363.

Bates, N. R., Y. M. Astor, M. J. Church, K. Currie, J. E. Dore, M. Gonzalez-Davila, L. Lorenzoni, F. Muller-Karger, J. Olafsson, and J. M. Santana-Casiano (2014), A time-series view of changing surface ocean chemistry due to ocean uptake of anthropogenic CO₂ and ocean acidification. *Oceanography* 27(1):126-141.

Caldeira K. and Wickett M. E. 2003. Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature* 425:365.

D'Olivo JP, Ellwood G, DeCarlo TM and McCulloch MT. 2019. Deconvolving the long-term impacts of ocean acidification and warming on coral biomineralisation. *Earth and Planetary Science Letters* 526:115785.

D'Olivo JP, Sinclair DJ, Rankenburg K and McCulloch MT. 2018. A universal multi-trace element calibration for reconstructing sea surface temperatures from long-lived *Porites* corals: removing 'vital-effects'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 239:109-135.

Etheridge DM, Steele LP, Langenfelds RL, Francey RJ, Bm'nola JM and Morgan VI. 1996. Morgan, Natural and anthropogenic change in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firm. *Journal of Geophysical Research* 101:4115-4128.

Feely RA, Sabine CL, Lee K, Berelson W, Kleypas J, Fabry VJ, Millero FJ. 2004. Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science* 305(5682):362-366.

Hemming NG and Hanson G. N. 1992. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 537-543.

Hemming NG, Reeder RJ and Hanson GN. 1995. Mineral-fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59:371-379.

Hoegh-Guldberg O and Bruno JF. 2010. The impact of climate change on the world's marine ecosystems. *Science* 328(5985):1523-1528.

- Hönisch B, Hemming NG, Grottoli AG, Amat A, Hanson GN and Bijma J. 2004. Assessing scleractinian corals as recorders for paleo-pH: empirical calibration and vital effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 3675-3685.
- Hönisch B, and Hemming NG. 2005. Surface ocean pH response to variations in pCO₂ through two full glacial cycles. *Earth and Planetary Science Letters* 236:305-314.
- Klochko K, Kaufman AJ, Yao W, Byrne RH and Tossell JA. 2006. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 248:276-285.
- Knutson D W, Buddemeier RW and Smith SV. 1972. Coral chronologies: seasonal growth bands in reef corals. *Science* 177:270-272.
- Krief S, Hendy EJ, Fine M, Yam R, Meibom A, Foster GL and Shemesh A. 2010. Physiological and isotopic responses of scleractinian corals to ocean acidification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74:4988-5001.
- Le Tissier MD' AA, Clayton B, Brown BE and Spencer Davies P. 1994. Skeletal correlates of coral density banding and an evaluation of radiography as used in sclerochronology. *Marine Ecology Progress Series* 110:29-44.
- Millero F J. 1995. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(4):661-677.
- Mora C, Wei CL, Rollo A, Amaro T, Baco AR, Billett D, Bopp L, Chen Q, Collier M, Danovaro R, Gooday AJ, Grupe BM, Halloran PR, Ingels J, Jones DO, Levin LA, Nakano H, Norling K, Ramirez-Llodra E, Rex M, Ruhl HA, Smith CR, Sweetman AK, Thurber AR, Tjiputra JF, Usseglio P, Watling L, Wu T, Yasuhara M. 2013. Biotic and human vulnerability to projected changes in ocean biogeochemistry over the 21st century. *Plos Biology*: 11.
- Orr JC, VJ Fabry, O Aumont, L Bopp, SC Doney, RA Feely, A Gnanadesikan, N Gruber, A Ishida, F Joos, RM Key, K Lindsay, E Maier-Reimer, R Matear, P Monfray, A Mouchet, RG Najjar, GK Plattner, KB Rodgers, CL Sabine, JL Sarmiento, R Schlitzer, RD Slater, I Totterdell, MF Weirig, Y Yamanaka, and A Yool. 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature* 437(7059):681-686.
- Sanyal A, Hemming NG, Broecker WS and Hansont GN. 1995. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera. *Nature* 373:234-236.
- Sanyal A, Nugent M, Reeder RJ and Bijma J. 2000. Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: Evidence from inorganic calcite precipitation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64:1551-1555.
- Shinjo R, Asami R, Huang KF, You CF and Iryu Y. 2013. Ocean acidification trend in the tropical North Pacific since the mid20th century reconstructed from a coral archive. *Marine Geology* 342:58-64.
- Spivack AJ, You CF and Smith HJ. 1993. Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr. *Nature* 363:149-151.
- Takahashi T, Sutherland SC, Wanninkhof R, Sweeney C, Feely R., Chipman DW, Hales B, Friederich G, Chavez F, Sabine C, Watson A, Bakker DCE, Schuster U, Metzl N, Yoshikawa-Inoue H, Ishii M, Takashi M, Nojiri Y, Körtzinger A, Steinhoff T, Hoppema M, Olafsson J, Arnarson TS, Tilbrook B, Johannessen T, Olsen A, Bellerby R, Wong CS, Delille B, Bates NR, Baar HJW. 2009. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 56(8-10):554-577.
- Wang BS, You CF, Huang KF, Wu SF, Aggarwal SK, Chung CH and Lin PY. 2010. Direct separation of boron from Na- and Ca- rich matrices by sublimation for stable isotope measurement by MC-ICP-MS. *Talanta* 82:1378-1384.
- Wefer G, Berger WH, Bijma J, Fischer G. 1999. Clues to ocean history: a brief overview of proxies. *Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from the South Atlantic Gerhard Fischer, Gerold Wefer (eds.):*1-68.

附錄 1. 珊瑚骨骼微取樣樣品相對生長年份、硼同位素比值、分析誤差、估算 pH。估算 pH 分別採用分化係數 1.0186、1.0194，後者因估算 pH 與七美嶼測站數值較為接近而選用作為後續討論。編號 7 樣品處理過程未成功，而未標示出數據

樣品編號	相對生長年份	$\delta^{11}\text{B}$	2SE	估算 pH	估算 pH
		(‰)	2SE(‰)	$\alpha=1.0186$	$\alpha=1.0194$
1	1999/夏	25.7	0.06	8.17	8.23
2	2000/冬	26.7	0.11	8.27	8.33
3	2000/夏	24.9	0.21	8.07	8.14
4	2001/冬	26.7	0.09	8.28	8.33
5	2001/夏	26.0	0.11	8.21	8.27
6	2002/冬	25.3	0.14	8.12	8.19
7	2002/夏	--	--	--	--
8	2003/冬	25.6	0.18	8.16	8.23
9	2003/夏	25.3	0.09	8.12	8.19
10	2004/冬	25.6	0.11	8.15	8.22
11	2004/夏	25.0	0.12	8.09	8.16
12	2005/冬	25.0	0.10	8.09	8.16

附錄 2. 七美嶼測站 2001-2004 海域水質資料，節錄自海洋委員會海洋保育署。網址為 https://iocean.oca.gov.tw/OCA_OceanConservation/PUBLIC/Marine_WaterQuality.aspx。造訪日期 20220806

採樣日期	採樣時間	水溫	鹽度	酸鹼值
		°C	psu	pH
2001/09/05	--	28.2	33.6	8.2
2001/10/25	--	25.8	34.4	8.1
2002/03/19	15:17	23.3	34.4	8.2
2002/06/10	12:05	27.0	34.2	8.2
2002/09/15	--	26.7	33.4	8.1
2002/11/18	10:20	25.1	33.9	8.2
2003/02/26	13:05	24.1	34.6	8.3
2003/05/25	9:54	24.5	34.4	8.25
2003/08/27	16:28	28.2	34.0	8.2
2003/11/06	15:28	26.1	34.9	8.3
2004/02/20	15:35	22.1	34.5	8.1
2004/06/01	15:33	26.2	34.2	8.2
2004/08/31	17:40	27.6	34.3	8.1
2004/12/08	12:15	23.3	34.6	8.2