

台灣近岸海水中重金屬研究

簡國童

中山大學海洋科學系

摘要

近岸水是河口的延伸，輸送陸源物質到海洋，營養鹽供應促成近岸水中海洋基礎生產力，再受沿岸海流影響輸送物質到更遠的大洋。台灣因為島上氣候在乾濕季節分明的條件下，水文化學變化明顯，濕季伴隨夏季高溫提高風化速率，有較高的天然陸源物質(矽酸鹽、礦物性顆粒)傳輸到近岸水中；秋、冬季在台灣西南部為明顯乾季，因河川逕流量大幅降低，陸源物質，尤其人為製造的化學物質受河水稀釋的效應降低，在近岸水中人為製造的物質濃度相對較高。因為台灣的高山特性河川很多，傳輸高濃度的懸浮顆粒(多為礦物性顆粒)到台灣海峽，造成海水中基礎生產力因為受光遮蔽的影響生產力不高，部分化學物質未在近岸水及台灣海峽被生物利用，隨著海峽兩岸持續輸出物質到海峽中，這些化學物質會在海峽中累積，被傳輸到東海南部。

我與 KK

KK 和我有多重的關係，論輩份，我要稱呼 KK 「師叔」，KK 年輕時，習慣穿短褲，這和我的指導教授(KK 的同門師兄)一樣，我也是!曾經臨時要幫 KK 到中央政府機構開會，還為此急忙到公館商圈治裝，但 KK 覺得我浪費了，私底下的 KK 就是這麼隨性!要幫 KK 去開會，是因為他是我在海科中心的 NCOR 時代服務時的老闆，那幾年開發了河口及近岸研究的高強度野外調查研究能量，也在 KK 的支持下，開始在 NCOR 進行微量元素相關的研究。最近兩年，則是在 KK 邀請下，參與 KK 主持的台灣近岸整合型計畫，今年(2015)七月也幫上忙帶領了一個環島觀測航次，籌備期間，KK 仍然積極參與航次規劃與協調，也顯現 KK 一向「科學至上」的積極精神。從 1988 年認識 KK，多次的共事經驗，看到 KK 為了科學研究的貢獻，我為自己有幸和 KK 有這多層次的關係，感到榮幸!

台灣近岸海水中重金屬研究

台灣地區東面有重要大洋環流之一—黑潮流經，西有台灣海峽與中國大陸及其大型河川的物質輸出相接，台灣島上多高山型河川，輸送大量無機性顆粒到海洋，因此具有背景差異性大，物理化學特性懸殊的不同水團。台灣附近海域在東北亞邊緣海中屬於一動盪劇烈的區域(Liu et al., 2009)，對本區域邊緣海中生地化作用有重要影響潛力(Jiann and Wen, 2012)。由於河口及近岸區域是陸源物質輸送至海洋的重要通道，陸源物質輸出到海洋的通量及其滯留時間將會強烈影響(1)近岸水中的基礎生產力；(2)經由邊緣海輸往大洋的物質通量。台灣西部近岸海域水物理化學組成有相當大的時空差異性(Wei et al., 2009)，其中對微量元素生地化反應特性有重要影響的無機顆粒分佈，及水中葉綠素濃度有相當大的時空變化，這些變化加上在台灣南部乾濕季節明顯區別的特性，導致因河川逕流量不同影響之陸源物質傳輸通量的差異，研究結果顯示台灣西部近岸海水中懸浮顆粒及葉綠素濃度變化主要以陸源影響差異性為主(Wei et al., 2009)，高濃度出現在主要河川河口附近（如高屏溪、曾文溪、急水溪），但該研究結果僅依一次觀測航次資料為依據；季節性及空間上分布的差異，以及季風影響之近岸沿岸流，可能影響微量元素由不同地球化學背景環境（如不同岩石風化產生之黏土礦物及河水化學組成）及人為影響程度的各河川輸出微量元素存在的型態（溶解或懸浮顆粒相、複合狀態或礦物相等），進而影響微量元素在近岸海域的通量、存在型態及宿命。近年研究團隊於台灣西部近岸海域採樣分析水文化學參數及微量元素濃度，現以已經有文獻的水文參數結果(Wei et al., 2009)及微量元素資料較完整的結果(Jiann et al., 2014)整合為例，圖 1 為各水文物理化學參數分別在乾季(11月)及雨季開始後(5月)資料，初步結果顯示，台灣西部近岸海域水中，各種水文物理化學參數在不同季節有顯著不同的分佈型態，與上述單一航次結果有明顯差異。

水文物理化學參數結果顯示部分明顯季節性特徵，包括鹽度(乾季高於雨季)、平均懸浮顆粒濃度(雨季高於乾季)、磷酸鹽(乾季高於雨季)、及矽酸鹽(雨季高於乾季)，懸浮顆粒濃度的季節性變化不如其他參數有明顯季節性趨勢，但是空間上的差異明顯，較高值都來自於中部河口(烏溪—濁水溪附近)；圖 1 中各參數分布趨勢最特殊的是葉綠素濃度，季節性差異上雨季高於乾季，但空間上兩季節差異不同，十一月(乾季)時南部近岸水中葉綠素濃度高於

北部近岸水，五月時則南北差異不明顯，但隨地點不同的空間差異極大，這與 Wei et al. (2009) 之前報告中認為南部顆粒以生物性顆粒為主，北部多為礦物性顆粒的說法不同；因顆粒特性不同，顯然顆粒上化學組成也會不同，不同季節陸源化學物質輸送到海洋的通量差異，也將反映在近岸水中基礎生產力上，再度影響元素在水中的分配，因此對水中溶解相，及不同性質的顆粒相上的微量元素分配，需要取得更多實際樣品分析資料。

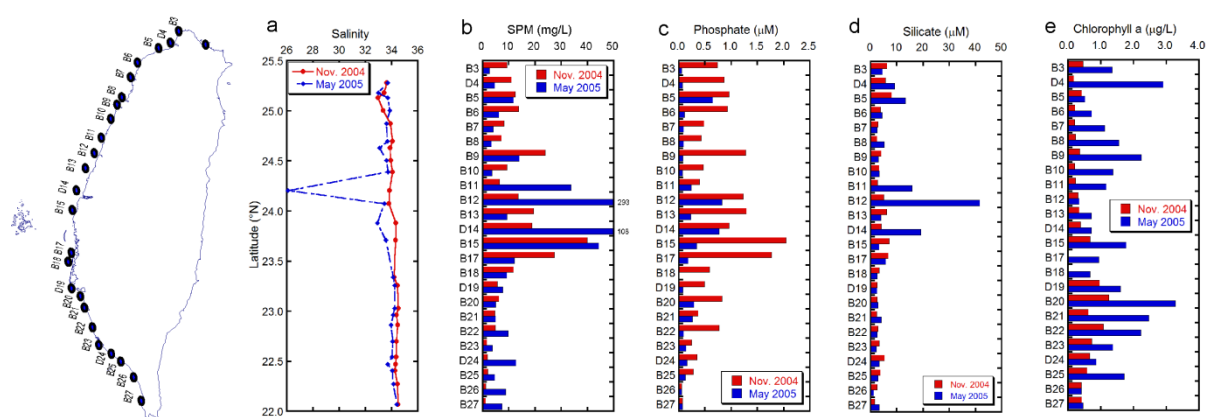


圖 1、台灣西部近岸水中在乾季(Nov.)、雨季(May)鹽度、懸浮顆粒濃度、磷酸鹽、矽酸鹽、及葉綠素甲的分布。

台灣因受海島地形（中央山脈）及區域季風（夏季盛行西南風冬季盛行東北風）影響，乾濕季節分明（夏季多雨冬季乾燥），尤其是南部地區更明顯，河川流量在不同季節有極大差異。西部幾條主要河川則有地球化學背景及人為影響程度的差異，如淡水河為都會型河川，輸出高的人為活動相關的營養鹽通量(Wen et al., 2008)，且於乾季水中缺氧，有強烈氧化還原界面存在(Jiann et al., 2005)；二仁溪早期受工業污染影響，水中及沉積物中重金屬濃度甚高，至今仍可見該地區近岸水中銅濃度高於鄰近水域(Jiann et al., 2014)；中部地區的主要河川(大安、烏溪、濁水溪)為典型高山型河川，輸出大量沉積物(Kao et al., 2008; Liu et al., 2008);曾文溪及高屏溪是台灣南部流量較大的河川，但兩河川地球化學背景略有不同，高屏溪可代表南部典型受風化影響的海島河川，水中挾帶大量懸浮顆粒(Dadson et al., 2003; Liu et al., 2009; Milliman and Syvitski, 1992)在河口及高屏峽谷堆積；曾文溪則流經嘉南平原，河口一帶地勢平坦，高山溪流特性較低，河水流速較緩，流域植被豐富，溶解有機物濃度較高(Wei et al.,

2009)。

圖 2 及圖 3 分別為溶解態、顆粒態微量元素(鎘、銅、鎳、鉛、鋅)在乾季及雨季時在台灣西部近岸水中的濃度(Jiann et al., 2014)，一般而言，除部分測站在兩次觀測間有因河川來源差異造成的較高濃度外，各元素中除了鉛以外，近岸水中總溶解態微量元素濃度在乾季高於雨季，也反映乾季時水文因子中的高鹽度、高磷酸鹽、低矽酸鹽。顆粒態微量元素同樣除少數較高濃度反映特定河川輸出的高顆粒上的微量元素濃度外(B5 站的銅、D24 站的鎘)，近岸水中顆粒態微量元素濃度直接反應高山河川輸出高懸浮沉積物濃度的特性，尤其在中部最明顯(來自烏溪及濁水溪)。如圖 1 所示，因為懸浮顆粒及葉綠素濃度分布型態在近岸水中有極大的時空差異，對微量元素的分佈影響程度較無季節性的趨勢，尤其是顆粒物質上的微量元素含量差異極大(圖 4)。

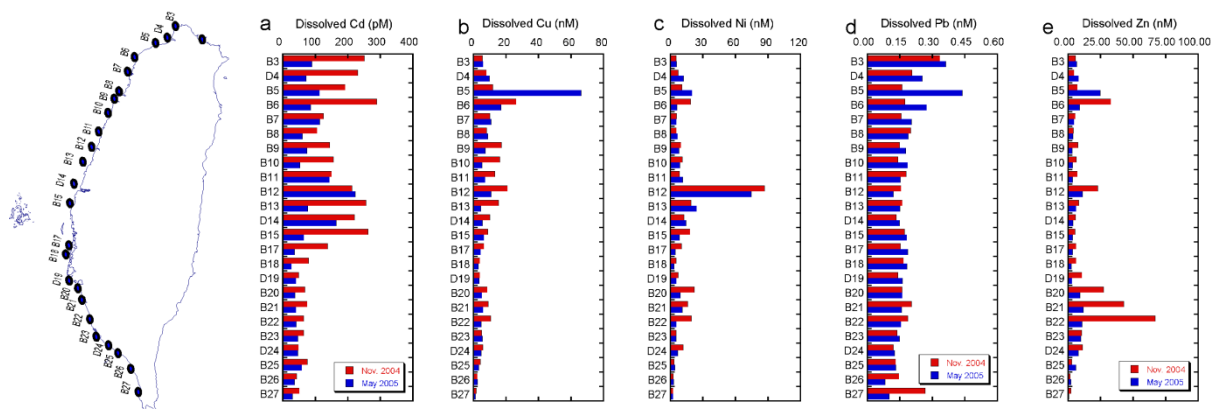


圖 2、台灣西部近岸水中溶解態微量元素(鎘、銅、鎳、鉛、鋅)在乾季(Nov.)及雨季(May)濃度比較。

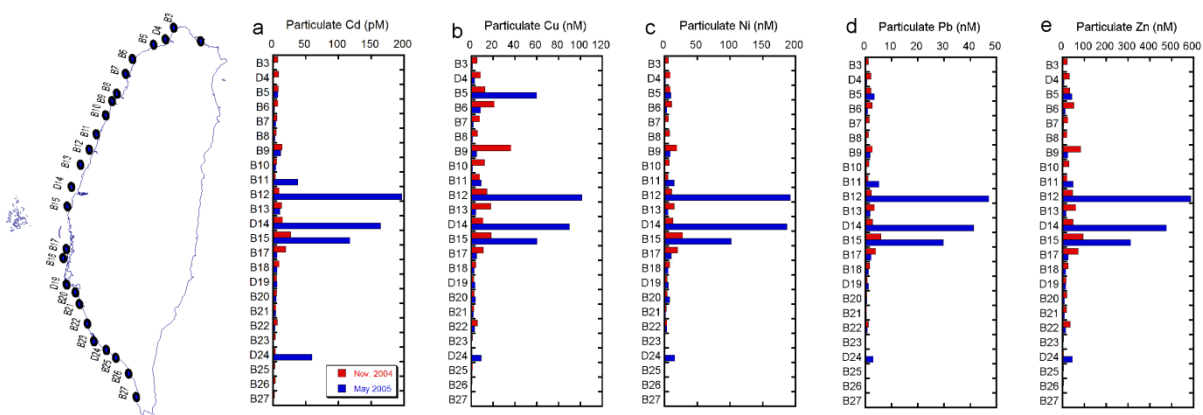


圖 3、台灣西部近岸水中顆粒態微量元素(鎘、銅、鎳、鉛、鋅)在乾季(Nov.)及雨季(May)濃度比較。

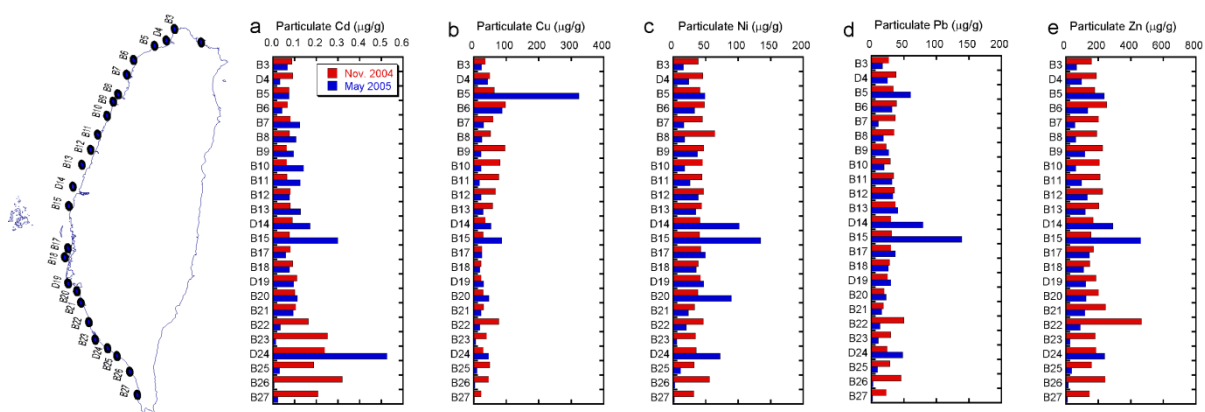


圖 4、台灣西部近岸水中顆粒態上微量元素(鎘、銅、鎳、鉛、鋅)在乾季(Nov.)及雨季(May)濃度(質量/質量濃度)比較。

因為溶解態銅濃度在近岸及大陸棚表水中可是為單一銅來源的示蹤劑(Abe et al., 2003; Jiann et al., 2009)，若將其他溶解態微量元素濃度與銅濃度比較(如圖 5)，則可用以推測各元素的出現是否與銅同步(Jiann et al., 2009)的來源(co-emission)，圖 5 結果顯示台灣西部曾文溪以南近岸水的鎳，及台灣西部近岸水中的鋅分佈與銅有良好相關性，鎘和鉛與銅則無相關性，顯示這些元素在台灣西部近岸水中的濃度變化受到不同作用，或不同程度的作用影響。

圖 5 中和銅相關性較好的鎳(南部)和鋅，表示這些元素在所述地區近岸表水中的分布，主要受控於水文(河川流量)的變化。但鎘與鉛的分佈與銅沒有明顯相關性，由圖 5 可推論鎘與鉛在近岸水中的分佈受其他機制(作用)所控制。無論乾濕季節，較高濃度的溶解態鎘多出現在濁水溪以北，伴隨較高濃度的懸浮顆粒濃度(圖 1)，顯示鎘的脫附及與海水中高濃度氯形成複合物的作用(Stumm and Morgan, 1996)，影響溶解態鎘在台灣西部近岸水中的分布。至於溶解態鉛濃度，在台灣西部近岸水中濃度都很低($< 0.2 \text{ nM}$)(圖 2)，主要多自河口即吸附在懸浮顆粒(Jiann and Wen, 2009; Tanguy et al., 2011)而被移除。

為觀測不同季節變化的水文條件對微量元素的影響，除了根據舊有數據分析結果發表論文(Jiann et al., 2014)外，研究團隊的野外調查也發現近岸水中有強烈的水文影響。圖 6 比較 2004-2005 年間及 2012 年重複採樣位置的相同測站近岸水中鹽度、懸浮顆粒濃度、磷酸鹽濃度，及溶解態和顆粒態鎘濃度變化。由鹽度資料可知，2012 年 5 月台灣西部近岸水，除北部外，鹽度全面性比其他觀測時間低，反應台灣中南部顯著濕季高河川逕流量影響；而 2005

年5月台灣西岸近岸水鹽度平均而言比之前的乾季(2004年11月)高，但較特殊的是，中部地區有極低的鹽度(~26)，顯示有瞬間極高的河川逕流量，由水利署水文資料庫結果，發現在2005年5月採樣前數日間，中部地區河川(大甲溪、烏溪)上游逕流量可達 $1600 \text{ m}^3/\text{s}$ 或更高，為乾季時的數十至百倍以上。

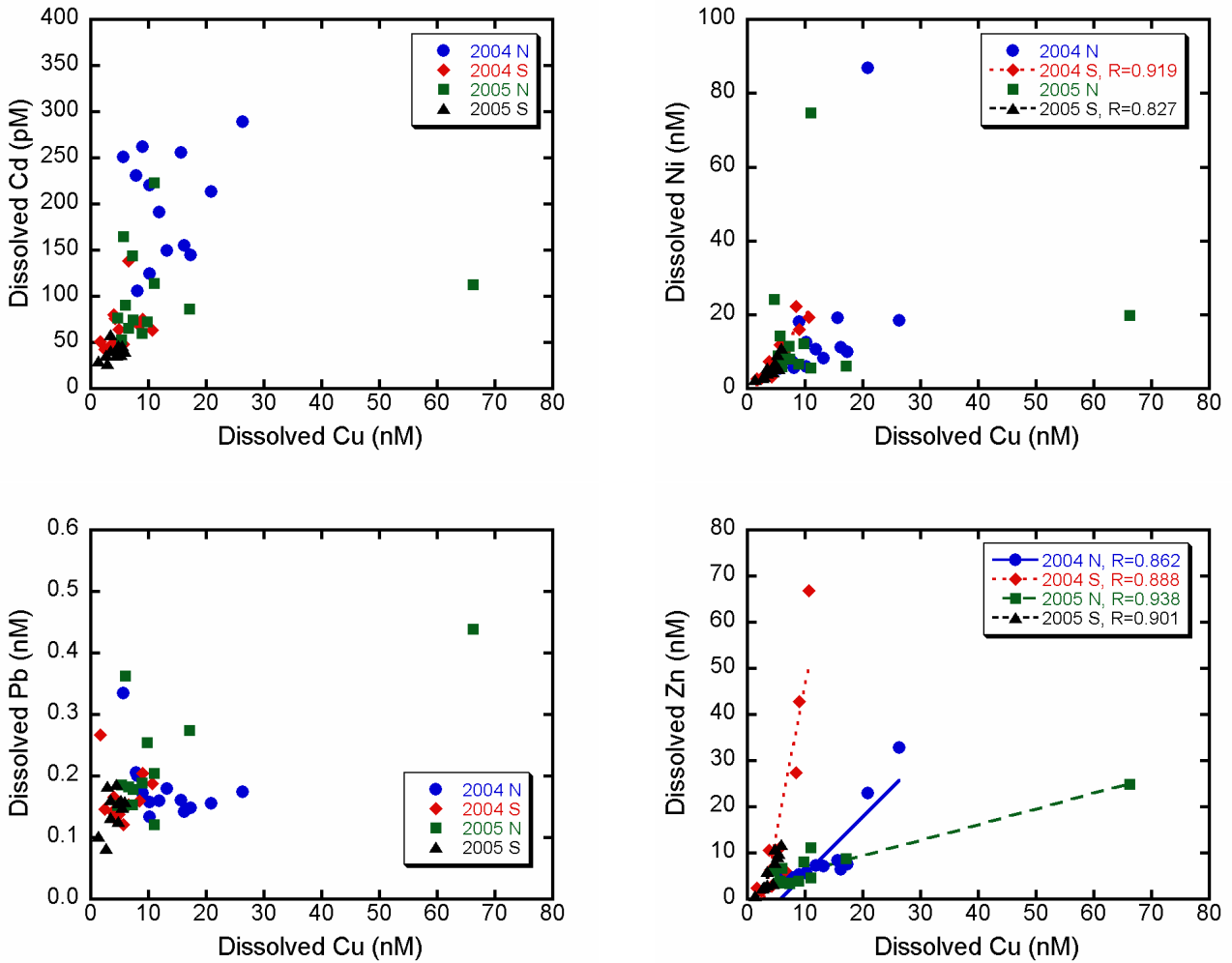


圖 5、台灣西部近岸水中鎘、鎳、鉛、鋅濃度與銅濃度的相關性，圖中圖示 N 表示曾文溪(不含)以北，S 表曾文溪(含)以南。

考量上述水文變化，可以看出最直接的影響是高河川逕流量帶來區域性高懸浮顆粒濃度，對人為活動傳輸到近岸水中的化學物質(以磷酸根離子為例)，影響則比較複雜，2004年11月乾季時磷酸根濃度在近岸水中濃度一般而言比在2005年5月濕季時高，在2012年季節間差異不大。鎘雖然也屬人為活動輸送到自然界的產物，與水文條件改變時的變化和懸浮顆粒或

磷酸根濃度都不相同，2004/2005 年間，北部地區近岸水中溶解態鎘濃度比在南部近岸水中濃度高，2012 年時則在北中南區都會區附近出現較高濃度，顆粒態鎘濃度則變化不大。

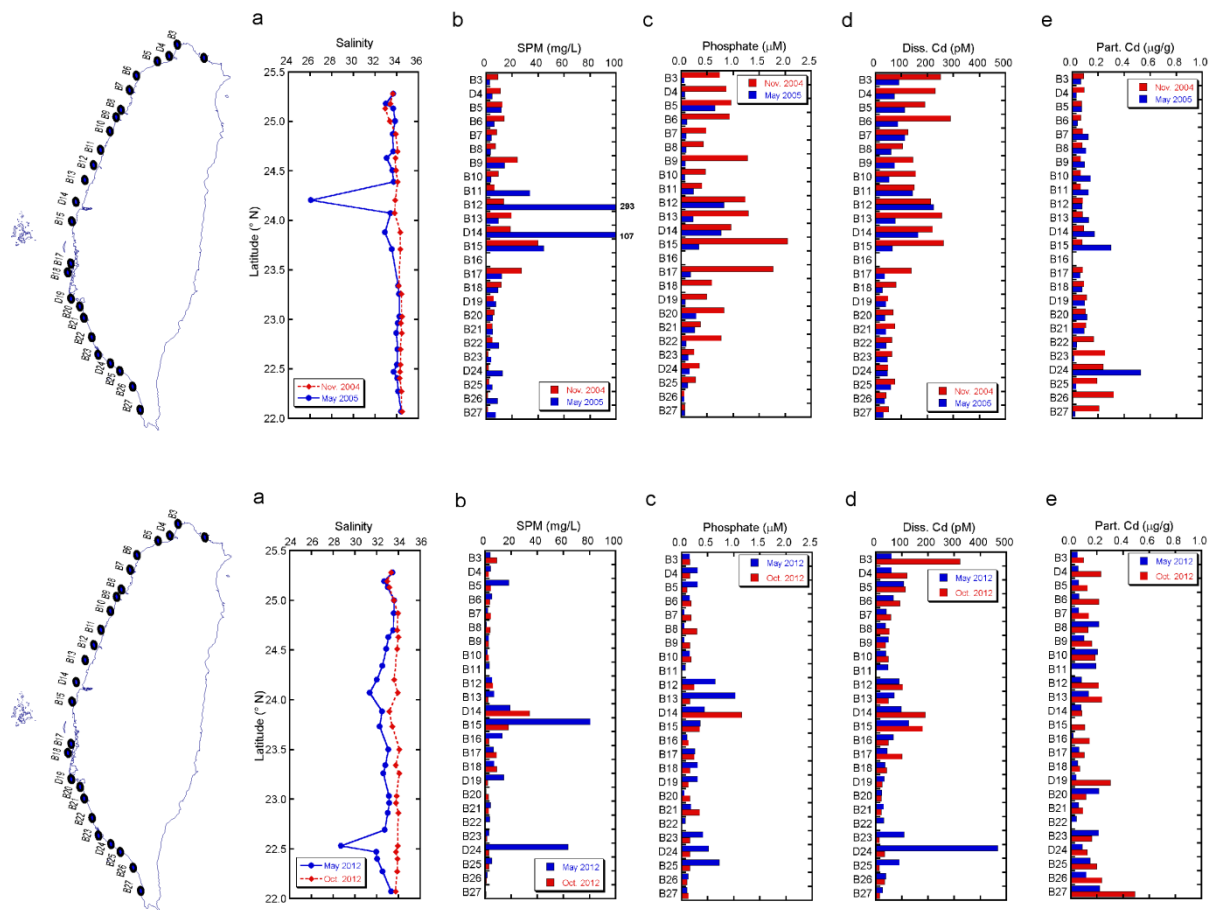


圖 6、比較乾季(2004 年 11 月及 2012 年 10 月)和溼季(2005 年 5 月及 2012 年 5 月)台灣西部近岸海水中鹽度(a)、懸浮顆粒濃度(b)、磷酸根濃度(c)、溶解態鎘(d)及顆粒態鎘濃度(e)的變化。

北部含較高溶解態鎘出現的近岸水中，都有較高的懸浮顆粒濃度，一般而言，台灣西部近岸水中，當懸浮顆粒濃度高於 10 mg/L，溶解態鎘濃度幾乎都超過 100 pM，且除了在南部的高屏溪河口外，較高的懸浮顆粒濃度及溶解態鎘都出現在濁水溪以北。因顆粒態鎘濃度沒有明顯差異，判斷與來源物質強度無關，而是受地球化學作用影響。

圖 7 為於 Jiann and Wen (2012)論文發表後延伸分析的資料，自北南海至東海南部採集之表層海水中總溶解銅及總溶解鐵濃度隨緯度之變化，可明顯看出隨緯度增加(向北)，總溶解

銅及總溶解鐵濃度皆隨之增加，表觀上看，這些銅及鐵隨台灣海峽水流向北(尤其在夏季)輸送，可能在東海南部湧昇區域，因其他營養鹽(氮、磷)增加時，提供浮游生物生長時需要的微量元素，但如前述，因河口作用不同，造成輸送到海洋的微量元素存在型態隨之改變，要討論此微量元素傳輸對生物作用影響，必須釐清其存在型態。由前述銅及鐵在台灣附近大陸棚海域研究結果(Jiann and Wen, 2012; Jiann et al., 2009; Wei et al., 2011)顯示，此兩元素在大陸棚及近岸海水中表現迥異，溶解態銅分布較趨近於守恆型，於單點源海域甚至可做為水團成分示蹤劑；而鐵的分佈則呈現區域性的差異，介於強烈移除與長距離傳輸之間，之間的變化則與季節性水文條件的差異所影響的作用程度有關。由國際間近年在微量元素研究指出，在水文條件複雜情況下，微量元素的生物可利用性也會不同(Hurst et al., 2010; Lippiatt et al., 2010)，顯示近岸海域微量元素分配的研究資料取的重要性，更將進一步凸顯邊緣海對化學物質傳輸至大洋通量影響的貢獻程度。

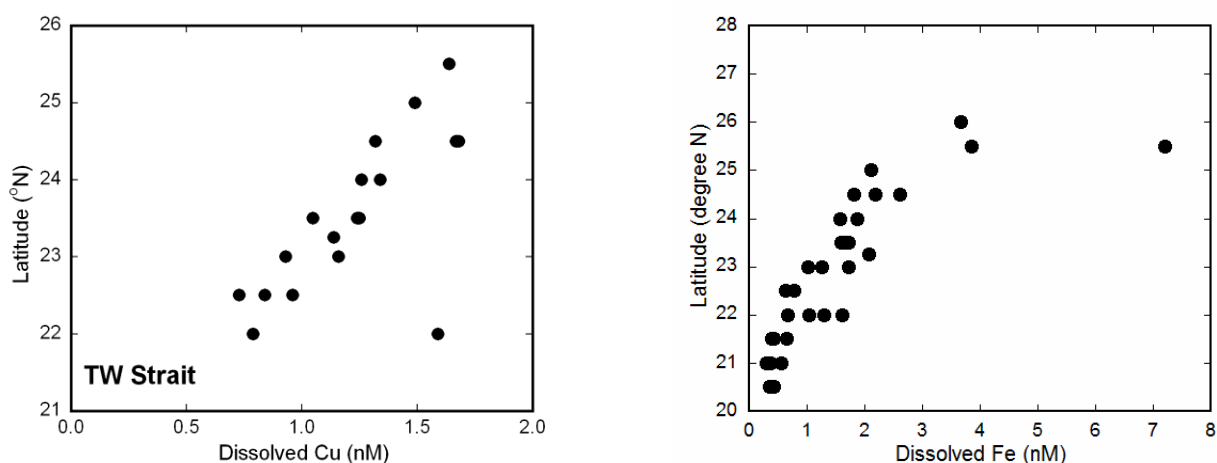


圖 7 2006 年 5-6 月間台灣海峽表層海水總溶解銅(左)及總溶解鐵(右)隨緯度的濃度變化。

References

- Abe, K., Ishihi, Y. and Watanabe, Y., 2003. Dissolved copper in the Yellow Sea and the East China Sea - Cu as a tracer of the Changjiang discharge. *Deep-Sea Res. (II Top. Stud. Oceanogr.)*, 50: 327-337.
- Dadson, S.J., Hovius, N., Chen, H., Dade, W.B., Hsieh, M.-L., Willett, S.D., Hu, J.-C., Horng, M.-J., Chen, M.-C., Stark, C.P., Lague, D. and Lin, J.-C., 2003. Links between erosion, runoff variability and seismicity in the Taiwan orogen. *Nature*, 426: 648-651.
- Hurst, M.P., Aguilar-Islas, A.M. and Bruland, K.W., 2010. Iron in the southeastern Bering Sea: Elevated leachable particulate Fe in shelf bottom waters as an important source for surface waters. *Cont. Shelf Res.*, 30(5): 467-480.
- Jiann, K.-T. and Wen, L.-S., 2009. Intra-annual variability of distribution patterns and fluxes of

- dissolved trace metals in a subtropical estuary (Danshuei River, Taiwan). *J. Mar. Syst.*, 75(1-2): 87-99.
- Jiann, K.-T. and Wen, L.-S., 2012. Distribution and lability of dissolved iron in surface waters of marginal seas in southeastern Asia. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 100: 142-149.
- Jiann, K.-T., Wen, L.-S. and Gong, G.-C., 2009. Distribution and behaviors of Cd, Cu, and Ni in the East China Sea surface water off the Changjiang Estuary. *Terr. Atmos. Oceanic Sci.*, 20(2): 433-443.
- Jiann, K.-T., Wen, L.-S. and Santschi, P.H., 2005. Trace metal (Cd, Cu, Ni and Pb) partitioning, affinities and removal in the Danshuei River estuary, a macro-tidal, temporally anoxic estuary in Taiwan. *Mar. Chem.*, 96(3/4): 293-313.
- Jiann, K.-T., Wen, L.-S. and Wei, C.-L., 2014. Spatial and Temporal Distribution of Trace Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn) in Coastal Waters off the West Coast of Taiwan. *Terr. Atmos. Oceanic Sci.*, 25(1): 121-135.
- Kao, S.-J., Jan, S., Hsu, S.-C., Lee, T.-Y. and Dai, M., 2008. Sediment budget in the Taiwan Strait with high fluvial sediment inputs from mountainous rivers: New observations and synthesis. *Terr. Atmos. Oceanic Sci.*, 19(5): 525-546.
- Lippiatt, S.M., Brown, M.T., Lohan, M.C., Berger, C.J.M. and Bruland, K.W., 2010. Leachable particulate iron in the Columbia River, estuary, and near-field plume. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 87(1): 33-42.
- Liu, J.P., Liu, C.S., Xu, K.H., Milliman, J.D., Chiu, J.K., Kao, S.J. and Lin, S.W., 2008. Flux and fate of small mountainous rivers derived sediments into the Taiwan Strait. *Mar. Geol.*, 256(1-4): 65-76.
- Liu, J.T., Hung, J.-J., Lin, H.-L., Huh, C.-A., Lee, C.-L., Hsu, R.T., Huang, Y.-W. and Chu, J.C., 2009. From suspended particles to strata: The fate of terrestrial substances in the Gaoping (Kaoping) submarine canyon. *J. Mar. Syst.*, 76(4): 417-432.
- Milliman, J.D. and Syvitski, J.P.M., 1992. Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: The importance of small mountainous rivers. *J. Geol.*, 100: 525-544.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons, New York, 1022 pp.
- Tanguy, V., Waeles, M., Gigault, J., Cabon, J.-Y., Quentel, F. and Riso, R.D., 2011. The removal of colloidal lead during estuarine mixing: seasonal variations and importance of iron oxides and humic substances. *Marine and Freshwater Research*, 62: 329-341.
- Wei, C.-L., Jiann, K.-T., Wen, L.-S., Tsai, J.-R. and Sheu, D.D., 2011. Removal fluxes of Mn and Fe from the nearshore waters along the west coast of Taiwan. *Mar. Pollut. Bull.*, 62: 1081-1087.
- Wei, C.-L., Tsai, J.-R., Wen, L.-S., Pai, S.-C. and Tai, J.-H., 2009. Nearshore scavenging phenomenon elucidated by $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in the coastal waters off western Taiwan. *Journal of Oceanography*, 65(2): 137-150.
- Wen, L.-S., Jiann, K.-T. and Liu, K.-K., 2008. Seasonal variation and flux of dissolved nutrients in the Danshuei Estuary, Taiwan: A hypoxic subtropical mountain river. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 78(4): 694-704.