

# 2009年8月底长江口海水中甲烷的分布与释放通量

赵玉川, 张桂玲, 刘素美

(中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

**摘要:** 于2009年8月27日至9月2日对长江口海域进行了大面调查, 采集了表层和底层海水样品, 对溶解甲烷(CH<sub>4</sub>)浓度进行了测定。结果表明, 夏季长江口海域表、底层溶解甲烷的浓度分布特征基本一致, 即从近岸向远海逐渐降低, 底层浓度约为表层的2倍。利用 Liss and Merlivat(1986)公式、Wanninkhof(1992)公式、Raymod and Cole(2001)公式和平均瞬时风速估算出夏季长江口海域 CH<sub>4</sub> 的海-气交换通量分别为(22.1±38.4) μmol/(m<sup>2</sup>·d)、(34.3±59.6) μmol/(m<sup>2</sup>·d)和(48.6±84.5) μmol/(m<sup>2</sup>·d)。夏季长江口海域表层海水中 CH<sub>4</sub> 均呈过饱和状态, 是大气中 CH<sub>4</sub> 的净源。

**关键词:** 长江口; 甲烷; 分布; 海-气交换通量

中图分类号: X145

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2011)11-0081-09

甲烷是大气中的一种重要的温室气体, 其单分子吸收红外辐射的能力是 CO<sub>2</sub> 的 20 多倍, 对全球温室效应的贡献达 20%<sup>[1]</sup>。另外, 作为大气中的活性物质, CH<sub>4</sub> 能够参与控制对流层中 O<sub>3</sub> 和 ·OH 自由基浓度的光化学反应, 从而间接影响气候变化<sup>[2-3]</sup>。目前大气中甲烷浓度正以每年 0.5%~1% 的速度增长<sup>[1, 4-5]</sup>, 这无疑会加剧全球的温室效应<sup>[1, 6]</sup>。

海洋作为大气中 CH<sub>4</sub> 的一个自然源, 其释放 CH<sub>4</sub> 的量占全球总释放量的 2%~4%<sup>[7]</sup>, 而占全球海洋面积 16% 的河口和近岸地区的释放量却占全球海洋 CH<sub>4</sub> 总释放量的约 75%<sup>[8-9]</sup>。然而由于数据的缺乏, 在估算全球海洋释放 CH<sub>4</sub> 量时还存在很大的不确定性<sup>[8, 10-11]</sup>。

由于河流中通常含有高度过饱和的 CH<sub>4</sub><sup>[12-13]</sup>, 因此河流输送对河口及其近岸海域中溶解 CH<sub>4</sub> 有重要影响。长江是中国第一大河, 其年均径流量为 9 034 亿 m<sup>3</sup>, 年均输沙量为 4.14 亿 t<sup>[14]</sup>。随着沿江经济的快速发展和人口剧增, 城市污水和工农业废水的大量排放, 使得长江口水域 N、P 含量不断增加, 富营养化程度加重, 赤潮频繁发生<sup>[15]</sup>, 大量的陆源物质在此沉积, 这些都为 CH<sub>4</sub> 的生物产生提供了合适的环境<sup>[16]</sup>。本研究对夏季长江口海域 CH<sub>4</sub> 的分布及其影响因素进行了初步探讨, 结合历史数据初步估算了长江口海域向大气释放的 CH<sub>4</sub> 通量以及其对全球 CH<sub>4</sub> 海-气交换通量的区域性贡献。

## 1 材料与方 法

### 1.1 研究区域

于 2009 年 8 月 27 日到 9 月 2 日随“勘-407”调查船对长江口及邻近海域进行了调查, 调查区域及站位如图 1 所示, 共设置 7 个东西向断面, 共计 31 个大面观测站, 除 5C 站只采表层水样外, 其余每站均采集表、底层海水样品。

### 1.2 样品采集

海水样品由 20 L Niskin 采水器采集, 取样方法同溶解氧(DO)的取样方法。在采样前先用海水冲洗样品瓶(体积约为 116 mL 的小口玻璃瓶)2 次, 然后将乳胶管插入瓶底慢慢注入海水, 并使海水溢出约瓶体积的一半后, 加入 1.0 mL 饱和 HgCl<sub>2</sub> 抑制微生物活动, 然后用带 PTFE 衬层的橡胶塞和铝帽将样品瓶密封, 尽量避免瓶中存有气泡。样品采集后低温避光保存, 待返回陆地实验室后在两个月内完成分析<sup>[17]</sup>。现场海水温度、盐度等参数由 CTD 在海水采集时同步测定。由于 5C 站水深较浅, 温、盐等参数用 Multi 350i 多参数水质分析仪(德国 WTW 公司)现

收稿日期: 2010-10-12; 修回日期: 2010-12-19

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-08-0507); 国家自然科学基金项目(41076067, 40876054)

作者简介: 赵玉川(1984-), 男, 河北衡水人, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋环境, E-mail: zhaoyuchuan2006@126.com; 张桂玲, 通信作者, E-mail: guilingzhang@ouc.edu.cn

场测定, 现场风速用手持风速计(AZ8910, 中国)在甲板的较高处迎风测定。

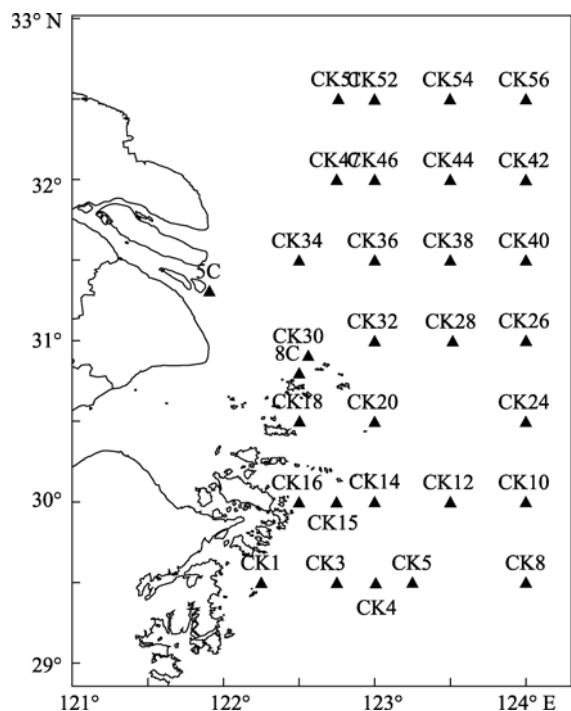


图 1 2009 年 8 月长江口海域采样站位

Fig. 1 Sampling locations at the Changjiang (Yangtze River) Estuary

### 1.3 分析方法

样品均采用气体抽提-气相色谱法测定<sup>[18]</sup>。用高纯 N<sub>2</sub> 吹扫海水样品 7 min, 吹扫气体经过 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 干燥管和 CO<sub>2</sub> 吸收管分别除去水蒸气和 CO<sub>2</sub>, 最后富集于内填有 Porapark-Q (80/100 目)并置于液氮的不锈钢吸附管中, 富集结束后, 迅速将吸附管加热到 140 , 被吸附的 CH<sub>4</sub> 经过解析后进入带有 FID 检测器的气相色谱(岛津 GC-14B)中测定。色谱柱为 3 m × 3 mm 的不锈钢填充柱(内填 80/100 目的 Porapark-Q), 色谱柱温为 50 , 进样口温度为 100 °C, 检测器温度设为 175 °C。所用载气为高纯 N<sub>2</sub>, 流量为 50 mL/min。检测器信号采用体积分数为 4.15 × 10<sup>-6</sup> 的 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 标准气体(国家标准物质中心)校正。因 FID 检测器的响应信号与 CH<sub>4</sub> 浓度之间有良好的线性关系, 故采用同一浓度不同体积的多点校正法建立色谱峰面积与甲烷浓度的线性关系, 然后根据待测样品校正空白后的色谱峰面积, 利用标准曲线进行校正。该方法的检测限约为 0.06 nmol/L, 相对偏差 <3%。

### 1.4 饱和度及海-气交换通量的计算方法

海水中溶解 CH<sub>4</sub> 的饱和度 R(%)及海-气交换通量 F 可由下列公式计算得出:

$$R = C_{\text{obs}} / C_{\text{eq}} \times 100\% \quad (1)$$

$$F = k_w \times (C_{\text{obs}} - C_{\text{eq}}) \quad (2)$$

式中: C<sub>obs</sub> 为溶解气体在表层海水中的实测浓度; C<sub>eq</sub> 为气体在表层海水中与大气达平衡时的浓度, 可根据现场水温、盐度, 利用 Weiss 公式<sup>[19]</sup>计算得到。k<sub>w</sub> 为气体交换速率, 可根据经验公式计算得到。本文分别利用 Liss and Merlivat 公式<sup>[20]</sup>、Wannikhof 公式<sup>[21]</sup>和 Raymond and Cole 公式<sup>[22]</sup>(以下简称 LM86、W92 和 RC01)计算 k<sub>w</sub>。其中前两个公式是海-气交换通量估算中最常用的公式, 分别代表了对海-气交换通量估算的较低值与较高值, 而 RC01 公式是主要用于估算河口海-气交换通量的代表性公式, 是汇总了不同河流河口、不同的估算气体交换通量方法后, 回归出的一个与风速有关的公式<sup>[22]</sup>, 因此用该公式估算相对于前两个公式更能接近于实际结果, 计算公式见表 1。

表 1 与风速有关的气体交换常数计算公式

Tab. 1 Formula of gas transfer velocity related to wind speed

文献	k 计算公式	U <sub>10</sub> ( m/s)
[20]	$k = 0.17 U_{10} (S_c / 600)^{-2/3}$	0 < U <sub>10</sub> < 3.6
	$k = (2.85 \times U_{10} - 9.65) (S_c / 600)^{-1/2}$	3.6 < U <sub>10</sub> < 13
[21]	$k = 0.31 U_{10} (S_c / 660)^{-1/2}$	短期风速
	$k = 0.39 U_{10} (S_c / 660)^{-1/2}$	长期风速
[22]	$k = 1.91 \exp(0.35 u_{10}) (S_c / 600)^{-1/2}$	

注: U<sub>10</sub> 为水面上方 10 m 高度处的风速

CH<sub>4</sub> 的 S<sub>c</sub> 数计算公式<sup>[19]</sup>: S<sub>c</sub> = 2039.2 - 120.31t + 3.4209<sup>2</sup> - 0.04043t<sup>3</sup> (t 为表层海水摄氏温度)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 夏季长江口盐度、温度和 CH<sub>4</sub> 浓度分布

夏季长江口海域表、底层海水中溶解 CH<sub>4</sub> 的浓度、盐度和温度的水平分布如图 2 所示。表层的盐度显然受长江冲淡水的影响, 在长江口外沿东北方向呈现明显的舌状分布, 而底层在东南方向受到了高盐海水的入侵; 表层温度由南向北呈逐渐降低的趋势, 而底层温度的分布正好和表层相反。长江口表、底层 CH<sub>4</sub> 浓度的变化范围分别是 2.89~30.47

nmol/L 和 3.05~40.11 nmol/L, 平均值分别为(7.34±6.23) nmol/L 和(14.07±8.64) nmol/L, 5C 站表层 CH<sub>4</sub> 浓度为 67.31 nmol/L。其表、底层 CH<sub>4</sub> 的浓度范围处于世界河口的范围之内(表 2), 而且底层海水中 CH<sub>4</sub> 的浓度明显高于表层, 约为表层的 2 倍。从图 2 中还可以看出, 夏季长江口海域 CH<sub>4</sub> 浓度的表、底层分布

特征大致相同: 由近岸向远海逐渐降低。表、底层溶解 CH<sub>4</sub> 的高值区主要出现在舟山群岛、杭州湾外和长江口附近, 以上特点表明长江口海域溶解 CH<sub>4</sub> 的分布受长江等陆地径流输入的显著影响, 而最高值出现舟山群岛、杭州湾附近, 非长江口附近, 主要和该海域出现的底层沉积再悬浮有关<sup>[16]</sup>。

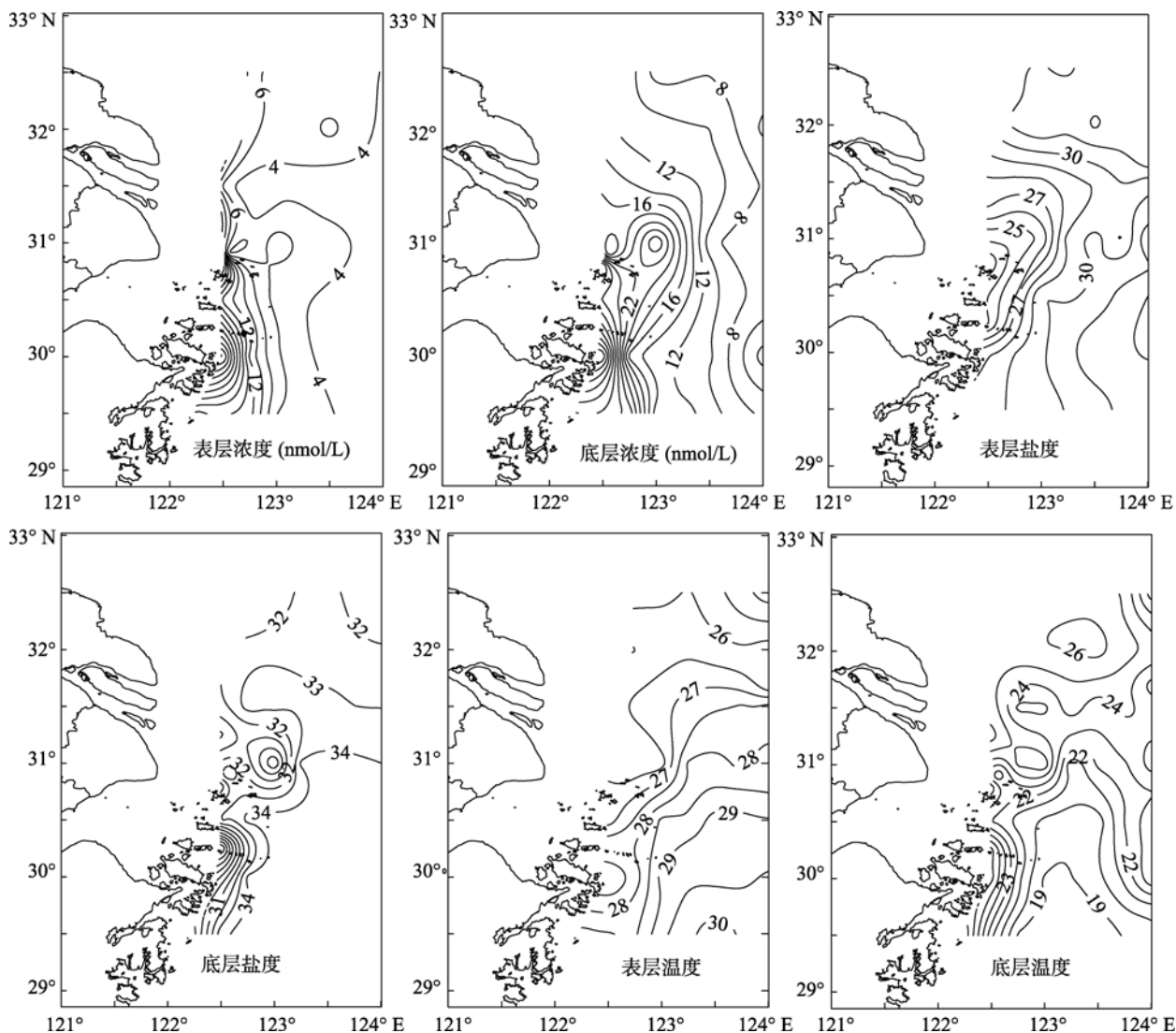


图 2 长江口邻近海域表、底层海水中 CH<sub>4</sub>、温度、盐度的水平分布

Fig. 2 Horizontal distributions of methane, temperature, and salinity in the surface and bottom waters of Changjiang (Yangtze River) Estuary

## 2.2 长江口邻近海域 CH<sub>4</sub> 的饱和度和海-气交换通量

2005 年全球大气甲烷平均浓度为 1774 ppbv<sup>[1]</sup>, 按照其在大气中的年增长速率为 0.5%~1.0%(取其平均值)计算, 可推算出 2009 年大气中甲烷的浓度

约为 1 830 ppbv, 再根据公式(1)计算得到各站位表、底层海水中溶解 CH<sub>4</sub> 的饱和度, 并利用 Liss and Merlivat 公式<sup>[20]</sup>(LM86)、Wanninkhof 公式<sup>[19]</sup>(W92)和 Raymond and Cole<sup>[22]</sup>(RC01)分别计算了各站位的 CH<sub>4</sub> 海-气交换通量。由图 3 可以看出, 表、底层海水中的溶解 CH<sub>4</sub> 均呈过饱和状态, 是大气

CH<sub>4</sub>的源,其中位于长江口门处的5C站表层的饱和度为2934%,为所测站中的最高值,赵静等<sup>[23]</sup>在2008年9月测的长江下游甲烷的饱和度高达4308%,显然该站的高值是由于受到了长江径流影响。其余站位表、底层CH<sub>4</sub>饱和度的平均值分别为(365±303)%和(664±417)%。在CK-34、CK-36、CK-38站,其底层的饱和度值约为表层的3倍多。

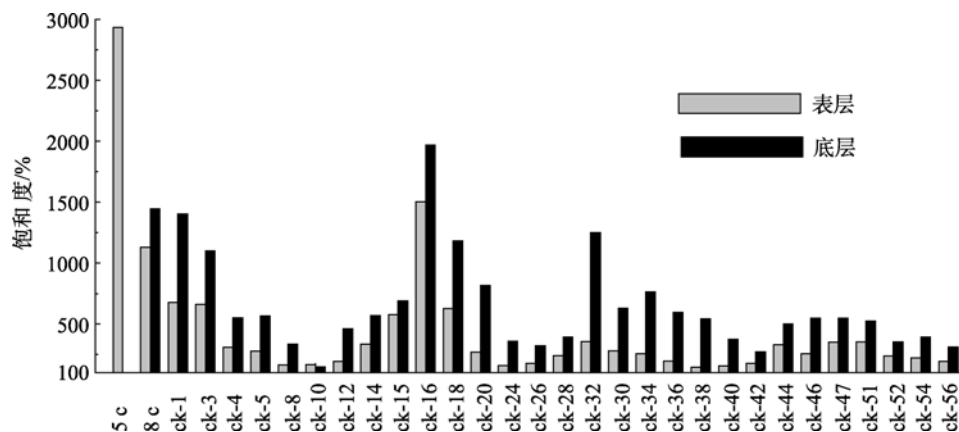


图3 长江口海域表、底层海水中溶解甲烷的饱和度

Fig. 3 Saturations of CH<sub>4</sub> in surface and bottom waters of Changjiang (Yangtze River) Estuary

本次调查期间各站的瞬时风速范围为0.6~17.9 m/s,平均风速为(7.3±4.3) m/s,利用平均瞬时风速和LM86公式计算出所有站位的CH<sub>4</sub>的海-气交换通量范围为2.7~204.2 μmol/(m<sup>2</sup>·d),平均值为(22.1±38.4) μmol/(m<sup>2</sup>·d),利用W92公式计算出CH<sub>4</sub>海-气交换通量范围为4.2~317.1 μmol/(m<sup>2</sup>·d),平均值为(34.3±59.6) μmol/(m<sup>2</sup>·d),约是利用LM86公式计算结果的1.5倍,两者分别代表了CH<sub>4</sub>海-气交换通量估算的较低值和较高值<sup>[25]</sup>,而利用RC01公式计算出CH<sub>4</sub>的海-气交换通量范围为5.9~449.9 μmol/(m<sup>2</sup>·d),平均值为(48.6±84.5) μmol/(m<sup>2</sup>·d),该值明显高于前两公式的计算结果。由此可见在估算通量时采用不同的风速和模型对结果有一定的影响。由表2可知,用前两个公式计算的海-气交换通量结果明显高于Cadiz bay<sup>[26]</sup>,低于Danube河口<sup>[27]</sup>和珠江口的平均值<sup>[28]</sup>(约63.5 μmol/(m<sup>2</sup>·d))(表2)。

本研究发现在该海域多年观测的同期长期平均风速为7.6 m/s<sup>[29]</sup>,与本次调查的各站的平均瞬时风速(7.3 m/s)相差不大。张桂玲等<sup>[16]</sup>以盐度等于30为界,将长江口海域盐度<30的区域划为河口区,盐度>30的区域为河口邻近海域,为了方便比较,本文也按此来计算海气-交换通量,风速采用本航次的平均瞬时风速7.3 m/s,结果见表3。本次调查期间的甲烷

在2006年的8月份长江口航次中,张莹莹<sup>[24]</sup>报道在此处附近由于受台湾暖流的侵入,极大地限制了表层水与下层水的交换,使DO含量分层非常明显,本次航次中同样DO分层也很明显(图5)。底层的低氧有利于水体和沉积物中甲烷的产生,造成甲烷在底层水体中的积累,因而底层CH<sub>4</sub>的饱和度明显大于表层。

海-气交换通量略低于2005年8月的结果,但两次调查的基本规律是一致的,即河口区甲烷海-气交换通量明显高于邻近海域,前者约是后者的4倍。由表3还可以看出长江口海域溶解CH<sub>4</sub>呈明显季节变化,一般春季较低,夏、秋季较高。

### 2.3 长江口海域对全球海洋CH<sub>4</sub>释放的区域性贡献

根据本次研究区域的面积(河口区约为 $2.6 \times 10^4$  km<sup>2</sup>、河口邻近海域约为 $2.1 \times 10^4$  km<sup>2</sup>)和表3中使用长期风速计算的长江口甲烷海气交换通量的年平均结果,初步估算出河口区CH<sub>4</sub>的年释放量约为 $5.4 \times 10^{-3}$  Tg、 $10.2 \times 10^{-3}$  Tg和 $11.9 \times 10^{-3}$  Tg,而河口邻近海域为 $1.4 \times 10^{-3}$  Tg、 $2.6 \times 10^{-3}$  Tg、 $3.1 \times 10^{-3}$  Tg,其值分别是根据LM86公式、W92公式和RC01公式估算所得。结果表明,长江口及邻近海域只占全球海洋总面积的约0.01%,但其每年向大气释放的总量( $12.8 \times 10^{-3}$  Tg/a,按W92公式计算的河口和河口邻近海域计算的结果之和)占全球海洋年释放量(18 Tg/a,该值是根据W92公式估算的结果)<sup>[8]</sup>的0.07%。虽然由于缺少冬季的结果,此次估算还有一定的不确定性,但本文的结果仍表明河口作为大气甲烷源的强度要远高于近岸和大洋等。由表2可以看出,由于世

界不同河口的差异较大, 其甲烷海气交换通量也表现出较大的时空差异, 因此在今后的研究中应该对

更多有代表性的大型河口进行研究, 才能准确估算出全球河口对大气甲烷的贡献。

表 2 世界上不同河口中 CH<sub>4</sub> 的浓度、饱和度及海-气交换通量

Tab. 2 Methane concentrations, saturations, and sea-to-air fluxes at various estuaries over the world

研究区域	采样时间 (年-月)	表 CH <sub>4</sub> (nmol/L)	底 CH <sub>4</sub> (nmol/L)	表层 R(%)	盐度	通量 (μmol/(m <sup>2</sup> ·d))	文献
Cadiz Bay	2006-06	8.40~14.94	5.68~18.97	370~690	35.9~36.4	(1.3) <sup>a</sup> (19.7) <sup>b</sup>	[26]
	2006-11	4.73~10.97	5.41~12.12	200~440	33.8~36.4	(3.2) <sup>a</sup> (6.2) <sup>b</sup>	
	2007-01,2007-02	2.46~18.55	2.83~10.21	95~690	34.5~36.4	(3.6) <sup>a</sup> (6.2) <sup>b</sup>	
	2007-05	1.64~8.73	2.48~28.61	70~365	35.7~36.1	(0.8) <sup>a</sup> (1.7) <sup>b</sup>	
Tomales Bay	1990-11~1991-11	8~100	13~30				[30]
黄河口	2009-06,2009-07	2.4~13.3	3.7~37.8	126~1 164			[31]
珠江口	2006-09	6.9~173.7		329~7 896	0~28	(3-114) <sup>a</sup> (6-240) <sup>b</sup>	[28]
Danube 河口	1995-07,1995-08	131±42		5 340	0~35.1	(260) <sup>a</sup> (470) <sup>b</sup>	[27]
Humbe 河口	1996-03	10.5~237		304~6 854	0.2~20		[11]
	1996-04	3.8~588			0.2~32		
	1996-06	14.9~431		609~16 691	0.2~31		
	1996-10	15.5~666		566~21 048	0.2~31		
	1996-12	13.7~520		372~13 711	0.2~28		
Elbe 河口	1997-04	4.2~111		130~2 980	0.4~29.3		[32]
Rhine 河口	1996-10~1998-11	4.1~1026		140~49 700	0~33.8		
Scheldt 河口	1996-06~1998-10	20~485		380~20 400	0.4~33.3		
Gironde 河口	1996-10~1998-02	3.7~559		70~13 400	0~35.1		
长江口	2005-08	3.46~88.7	5.39~89.2	177~3 841			[16]
长江口	2009-08,2009-09	2.89~67.31	3.05~40.11	145~2 934	0.2-32.2	(24.65) <sup>a</sup> (42.62) <sup>b</sup>	本文

注: a 表示使用 LM86 公式, b 表示使用 W92 公式

### 3 影响长江口海域表、底层海水中溶解 CH<sub>4</sub> 分布的因素

#### 3.1 陆源输入

研究表明, 河流中溶解的 CH<sub>4</sub> 处于高度的过饱和和状态<sup>[11, 12, 32, 33]</sup>, 富甲烷河水的输入是陆架海甲烷的重要源<sup>[16, 34, 35]</sup>。为了考察长江输入对长江口海域甲烷的影响, 于 2009 年 7 月到 2010 年 6 月间每月在长江下游徐六泾(121°2'E, 31°46'N)取样, 定点观测了长江溶解 CH<sub>4</sub> 的浓度, 同时收集在徐六泾上游大约 600 km 处的大通水文站的长江流量数据<sup>[36]</sup>。长江溶解 CH<sub>4</sub> 的浓度和流量的月变化如图 4, 从图 4 中可以看出, 长江溶解 CH<sub>4</sub> 浓度呈现出明显的月际变化, 其中 2009 年 12 月和 2010 年 1 月的浓度最高, 而 2009 年 11 月最低。整个观测期间 CH<sub>4</sub> 的浓度变化为 46.44~261.83 nmol/L, 其平均值为 (131.41±66.89) nmol/L, 比长江口邻近海域溶解 CH<sub>4</sub> 浓度高一个数

量级。显然长江对长江口邻近海域 CH<sub>4</sub> 的分布有极其重要的影响。通过做长江口溶解甲烷浓度与盐度的关系图可知, 甲烷与盐度有良好的负相关性 ( $y=-0.41x+32.33$ ,  $r^2=0.88$ ), 这与张桂玲等<sup>[37]</sup>在 2003 年夏季长江口海域甲烷与盐度的关系 ( $y=-1.28x+47.3$ ,  $r^2=0.88$ ) 相一致, 也表明陆地径流输入是海域溶解甲烷的重要源。这一规律也与文献报道的其他河口相一致<sup>[27, 38, 39]</sup>, 即在河口中溶解的甲烷的浓度一般随盐度的增加而降低。

#### 3.2 沉积物的释放

CH<sub>4</sub> 细菌是严格的厌氧菌, 可以在富含有机物的缺氧沉积物中产生, 并且通过沉积物-水界面交换扩散至底层海水中<sup>[40, 41]</sup>, 而且沉积物中甲烷的产生速率在很大程度上取决于可降解有机质的量<sup>[42]</sup>。在长江口海域, 由于长江径流携带大量悬浮物和有机物的沉积, 使该海域沉积物中有机碳含量较高, 而且夏秋季底层水体时常会出现低氧状态<sup>[23, 43-45]</sup>, 这

些都为甲烷的生物产生提供了有利条件。曾有研究报告, 2002 年 5 月在长江口海域沉积物中甲烷的释放通量为 1.73~2.21  $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , 并指出长江口沉积物是水体中溶解甲烷的重要源<sup>[16]</sup>。本次研究发现, 在

CK-20、CK-30、CK-32、CK-34、CK-36、CK-38 这些站位中, 底层溶解甲烷的浓度约为表层的 3~4 倍, 表明这些站位的底层极有可能存在甲烷的强释放源。

表 3 不同季节长江口  $\text{CH}_4$  海-气交换通量结果比较

Tab. 3 Sea-to-air  $\text{CH}_4$  fluxes from Changjiang (Yangtze River) Estuary in different seasons

区域	站位数	时间 (年/月)	风速 (m/s)	F(LM86) ( $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ )	F(W92) ( $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ )	F(RC01) ( $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ )	参考文献	
河口区	10	2002/05 春季	6.7	21.1±9.6	41.1±18.7	44.6±20.3	[16]	
S<30	11	2006/10	7.2	67.0±67.9	130.6±132.4	146.3±148.2	本文	
	18	2002/11	7.6	12.7±3.6	25.0±18.9	28.9±21.8		
		秋季平均		40.0	77.8	87.6		
	3	2006/06	6.8	22.2±22.9	43.2±44.4	47.2±48.5		
	35	2005/08	7.6	55.4±52.6	108.9±103.4	125.9±119.6		
河口邻 近海域	16	2009/08	7.3	35.4±50.3	55.0±78.2	78.1±111.9	本文	
		夏季平均		37.6	75.6	86.4		
		年平均		35.6	67.3	78.5		
河口邻 近海域	18	2002/05 春季	6.7	5.4±4.7	10.5±9.2	11.5±11.0	[16]	
	S>30	24	2006/10	7.2	13.9±10.0	27.0±19.5		30.3±21.8
	12	2002/11	7.6	3.7±1.9	7.3±3.8	8.4±4.4		
		秋季平均		8.8	17.2	19.4		
	10	2006/06	6.8	9.3±8.8	18.1±17.1	19.7±18.6		
	5	2005/08	7.6	13.3±11.8	26.2±23.1	35.0±26.4		
河口邻 近海域	15	2009/08	7.3	7.8±4.0	12.1±6.2	17.2±8.7	本文	
		夏季平均		10.3	20.3	24.6		
		年平均		8.9	16.9	20.4		

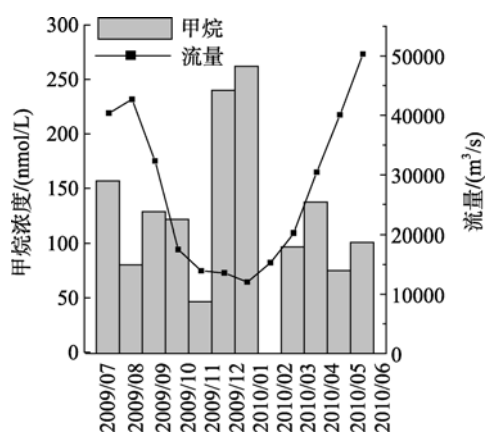


图 4 长江徐六泾表层水中溶解甲烷浓度和平均径流量的月际变化

Fig. 4 Monthly variation of methane concentrations at Xuliujing and discharges at Station Datong in the Changjiang (Yangtze River)

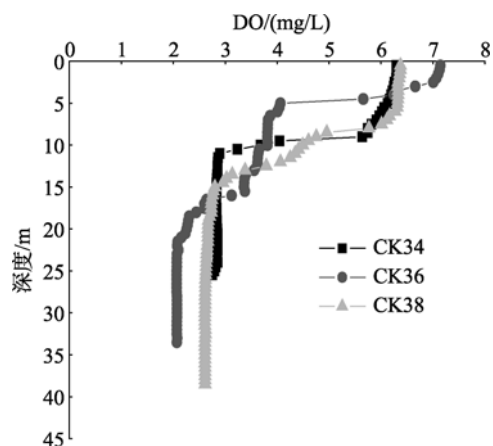


图 5 CK34、CK36、CK38 站位中 DO 的垂直分布

Fig. 5 The vertical distributions of DO at stations CK34, CK36, and CK38

### 3.3 其他影响因素

在本次调查中盐度为 0.2 的 5C 站, CH<sub>4</sub> 的浓度最高, 而后随着盐度的增加, 甲烷的浓度逐渐降低。据报道<sup>[11]</sup>在河口混合过程中的最初阶段, 通过海-气和生物氧化导致的 CH<sub>4</sub> 去除非常强烈, 可以达到河流输入甲烷总量的 90% 以上, 而且该去除过程在盐度达到 5 时基本已完成。据文献报道<sup>[46]</sup>, 在 2005 年夏季长江口海域中, 该过程在盐度达到 3 时已基本完成。在本航次中我们没有调查盐度为 1~20 的河口低盐度区, 因此无法清楚的了解该过程。通过做底层溶解甲烷与 chl-*a* 的相关性分析(CH<sub>4</sub>=1.91chl-*a*+10.21,  $r^2=0.39$ ,  $n=30$   $p<0.001$ )和与底层溶氧的相关分析( $y=2.73DO^2-17.58DO+39.28$ ,  $r^2=0.24$ ,  $n=30$   $p<0.01$ )知, 甲烷与 chl-*a* 和 DO 具有一定的相关性, 但并不显著, 这有可能是由于调查的区域有限, 而且影响该区域甲烷分布的因素较多(如现场生物产生和甲烷氧化、贫甲烷黑潮水的入侵、不同水团的交换、沉积物再悬浮等), 各种因素的影响互相叠加所致。因此, 为了更深入的认识长江口海域溶解甲烷分布的主控因素, 还需要进一步开展更多的研究工作。

## 4 结论

(1)夏季长江口海域表、底层溶解 CH<sub>4</sub> 的平均浓度均处于世界河口溶解甲烷浓度的范围之内, 底层甲烷浓度明显大于表层。该海域的表、层溶解 CH<sub>4</sub> 的分布趋势相同, 即浓度由近岸向远海逐渐减小。

(2)夏季长江口海域溶解 CH<sub>4</sub> 的分布明显受长江径流和沉积物释放的影响。

(3)长江口表层各个站位中的甲烷均呈过饱和状态, 是大气中甲烷的净源。结合文献数据, 估算出长江口海域年释放通量约为  $12.8 \times 10^{-3}$  Tg/a, 占全球海洋年释放总量的 0.07%, 远高于其占全球海洋的面积比。

致谢: 感谢华东师范大学河口与海岸学国家重点实验室的老师和同学们在本航次中协助采样并提供水文和气象数据。

#### 参考文献:

- [1] IPCC. Climate Change 2007: The physical science basis[M]. New York: Cambridge University Press, 2007. 1-996.
- [2] Cicerone R J, Oremland R S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1988, 2(4): 299-327.
- [3] Crutzen P J. Methane's sinks and sources[J]. Nature, 1991, 350: 380-381.
- [4] Rasmussen R A, Khalil M A K. Atmospheric trace gases: trends and distributions over the last decade[J]. Science, 1986, 232: 1623-1624.
- [5] Steele L P, Dlugokencky E J, Lang P M, et al. Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980s[J]. Nature, 1992, 358: 313-316.
- [6] Chappellaz J, Blunier T, Raynaud D, et al. Synchronous changes in atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP[J]. Nature, 1993, 366: 443-445.
- [7] IPCC. Climate Change 2001: The physical science basis[M]. New York: Cambridge University Press, 2001: 1-881.
- [8] Bange H W, Bartell U H, Rapsomanikis S, et al. Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1994, 8: 465-465.
- [9] Bates T S, Kelly K C, Johnson J E, et al. A reevaluation of the open ocean source of methane to the atmosphere[J]. Journal of Geophysical Research, 1996, 101(D3): 6953-6961.
- [10] Bange H W. Nitrous oxide and methane in European coastal waters[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2006, 70(3): 361-374.
- [11] Upstill-Goddard R C, Barnes J, Frost T, et al. Methane in the southern North Sea: Low-salinity inputs, estuarine removal, and atmospheric flux[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2000, 14(4): 1205-1217.
- [12] De Angelis M A, Lilley M D. Methane in surface waters of Oregon estuaries and rivers[J]. Limnology and Oceanography, 1987, 32(3): 716-722.
- [13] De Angelis M A, Scranton M I. Fate of methane in the Hudson River and estuary[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1993, 7(3): 509-523.
- [14] 中国水利部. 中国河流泥沙公报(长江、黄河)[R]. 2009.
- [15] 钟霞芸, 杨鸿山. 长江口水域氮、磷的变化及其影响[J]. 中国水产科学, 1999, 6(5): 6-9.
- [16] Zhang G L, Zhang J, Liu S M, et al. Methane in the

- Changjiang (Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area: riverine input, sediment release and atmospheric fluxes[J]. *Biogeochemistry*, 2008, 91(1): 71-84.
- [17] 张桂玲. 中国近海部分海域溶解甲烷和氧化亚氮的生物地球化学研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2004.
- [18] Zhang G L, Zhang J, Kang Y B, et al. Distributions and fluxes of methane in the East China Sea and the Yellow Sea in spring[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109(C07011): 1-10.
- [19] Weiss R F, Price B A. Nitrous oxide solubility in water and seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1980, 8(4): 347-359.
- [20] Liss P S, Merlivat L. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis: Introduction and synthesis[C]//The role of air-sea exchange in geochemical cycling. New York: D. Reidel Publishing Company NATO ASI Series, 1986: 113-127.
- [21] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange[J]. *Journal of geophysical research*, 1992, 97(C5): 7373-7382.
- [22] Raymond P A, Cole J J. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity[J]. *Estuaries and Coasts*, 2001, 24(2): 312-317.
- [23] 赵静, 张桂玲, 吴莹, 等. 长江中溶存甲烷的分布与释放[J]. *环境科学*, 2011, 32(1): 18-25.
- [24] 张莹莹, 张经, 吴莹, 等. 长江口溶解氧的分布特征及影响因素研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(8): 1649-1654.
- [25] Oudot C, Jean-Baptiste P, Fourré E, et al. Transatlantic equatorial distribution of nitrous oxide and methane[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2002, 49(7): 1175-1193.
- [26] Ferrón S, Ortega T, M. Forja J. Temporal and spatial variability of methane in the north-eastern shelf of the Gulf of Cádiz (SW Iberian Peninsula)[J]. *Journal of Sea Research*, 2010, 64(3): 213-223.
- [27] Amouroux D, Roberts G, Rapsomanikis S, et al. Biogenic Gas (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, DMS) Emission to the Atmosphere from Near-shore and Shelf Waters of the North-western Black Sea[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002, 54(3): 575-587.
- [28] Zhou H Y, Yin X J, Yang, Q H, et al. Distribution, source and flux of methane in the western Pearl River Estuary and northern South China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 117(1-4): 21-31.
- [29] 徐家良. 长江口外海上风速的近似推算模式[J]. *东海海洋*, 1992, 10(3): 1-8.
- [30] Sansone F, Rust T, Smith S. Methane distribution and cycling in Tomales Bay, California[J]. *Estuaries and Coasts*, 1998, 21(1): 66-77.
- [31] 李佩佩. 黄河口及黄、渤海溶存甲烷和氧化亚氮的分布与释放通量[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [32] Middelburg J J, Nieuwenhuize J, Iversen N, et al. Methane distribution in European tidal estuaries[J]. *Biogeochemistry*, 2002, 59(1-2): 95-119.
- [33] Nirmal Rajkumar A, Barnes J, Ramesh R, et al. Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56(12): 2043-2051.
- [34] Scranton M I, McShane K. Methane fluxes in the southern North Sea: the role of European rivers[J]. *Continental Shelf Research*, 1991, 11(1): 37-52.
- [35] Bugna G C, Chanton J P, Cable J E, et al. The importance of groundwater discharge to the methane budgets of nearshore and continental shelf waters of the northeastern Gulf of Mexico[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(23): 4735-4746.
- [36] 全国水雨情信息网. <http://xxfb.hyb.hydroinfo.gov.cn/nindex.jsp>.
- [37] Zhang G L, Zhang J, Ren J L, et al. Distributions and sea-to-air fluxes of methane and nitrous oxide in the North East China Sea in summer[J]. *Marine Chemistry*, 2008, 110(1-2): 42-55.
- [38] Marty D G. Methanogenic bacteria in seawater[J]. *Limnology and Oceanography*, 1993, 38(2): 452-456.
- [39] Rehder G, Keir R S, Suess E, et al. The Multiple Sources and Patterns of Methane in North Sea Waters[J]. *Aquatic Geochemistry*, 1998, 4(3): 403-427.
- [40] Martens C S, Val Klump J. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin--I. Methane sediment-water exchange processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(3): 471-490.
- [41] Ivanov M V, Pimenov N V, Rusanov I I, et al. Microbial Processes of the Methane Cycle at the North-western Shelf of the Black Sea[J]. *Estuarine,*



- Coastal and Shelf Science, 2002, 54(3): 589-599.
- [42] Cynar F J, Yayanos A A. Enrichment and characterization of a methanogenic bacterium from the oxic upper layer of the ocean[J]. *Current Microbiology*, 1991, 23(2): 89-96.
- [43] 李道季, 张经, 黄大吉, 等. 长江口外氧的亏损[J]. *中国科学: D 辑*, 2002, 32(8): 686-694.
- [44] Wei H, He Y C, Li Q J, et al. Summer hypoxia adjacent to the Changjiang Estuary[J]. *Journal of Marine Systems*, 2007, 67(3-4): 292-303.
- [45] 石晓勇, 陆茸, 张传松, 等. 长江口邻近海域溶解氧分布特征及主要影响因素[J]. *中国海洋大学学报*, 2006, 36(002): 287-290.
- [46] 许洁. 南海, 黄海及长江口海域溶解氧化亚氮和甲烷的分布及海-气交换通量研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006.

## Distribution and fluxes of methane at Changjiang(Yangtze River)Estuary at the end of August 2009

ZHAO Yu-chuan, ZHANG Gui-ling, LIU Su-mei

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Received:** Oct., 12, 2010

**Key words:** Changjiang (Yangtze River) estuary; methane; distribution; sea-to-air fluxes

**Abstract:** A survey was carried out at the Changjiang (Yangtze River) estuary from August 27 to September 2, 2009. Dissolved CH<sub>4</sub> was measured in both surface and bottom seawaters. The horizontal distribution of dissolved CH<sub>4</sub> decreased from the river mouth to the open sea. Dissolved CH<sub>4</sub> in the bottom waters was twice of that in the surface. Sea to air CH<sub>4</sub> fluxes were 22.1 μmol/(m<sup>2</sup>·d)±38.4 μmol/(m<sup>2</sup>·d), 34.3 μmol/(m<sup>2</sup>·d)±59.6 μmol/(m<sup>2</sup>·d), and 48.6 μmol/(m<sup>2</sup>·d)±84.5 μmol/(m<sup>2</sup>·d), respectively, calculated with Liss and Merlivat (LM86), Wanninkhof (W92), and Raymond and Cole (RC01) relationships and average in situ wind speed. Methane in the surface waters of Changjiang estuary was supersaturated in summer, making Changjiang estuary a net source of atmospheric methane.

(本文编辑: 康亦兼)