

# 春季西北太平洋水体中甲烷和氧化亚氮的分布及海气交换通量\*

韩 玉 张桂玲<sup>①</sup>

(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 青岛 266100)

**摘要** 于 2010 年 5—6 月搭乘日本 KH10-1 航次,对西北太平洋两个不同深度站位甲烷(CH<sub>4</sub>)和氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)的垂直分布及海气交换通量进行了研究。结果显示:研究海域表层海水中 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 浓度分别为(2.55±0.22)nmol/L 和(7.50±1.11)nmol/L,饱和度分别为 126%和 116%,均处于轻度过饱和状态。在垂直方向上,CH<sub>4</sub> 浓度分布呈现次表层极大的特征,次表层以下 CH<sub>4</sub> 浓度随深度增加逐渐减小。CH<sub>4</sub> 次表层极大值可能是由于细菌利用甲基化合物进行好氧产生和在悬浮颗粒物、浮游动物或其他海洋生物肠道内厌氧微环境产生的综合作用造成的。N<sub>2</sub>O 浓度随深度的增加而增大,在跃层下部达到最大值,N<sub>2</sub>O 与溶解氧的垂直分布呈镜像关系。水体中 N<sub>2</sub>O 主要通过硝化过程产生。利用 LM86 和 W92 公式计算得到 CH<sub>4</sub> 的海气交换通量分别为(0.76±0.57)μmol/(m<sup>2</sup>·d)和(1.57±0.67)μmol/(m<sup>2</sup>·d),N<sub>2</sub>O 的海气交换通量分别为(1.96±0.24)μmol/(m<sup>2</sup>·d)和(3.08±0.38)μmol/(m<sup>2</sup>·d),因此西北太平洋是大气 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的净源。

**关键词** 甲烷(CH<sub>4</sub>); 氧化亚氮(N<sub>2</sub>O); 西北太平洋; 垂直分布; 海-气交换通量

**中图分类号** P734.4 **doi:** 10.11693/hyhz20140500143

甲烷(CH<sub>4</sub>)和氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)是大气中重要的温室气体,其单分子对全球变暖影响潜力分别是 CO<sub>2</sub> 的 25 倍和 300 倍,对温室效应的贡献分别高达 17% 和 6%(IPCC, 2013)。CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 在大气中的存留时间分别为 12.4 和 121.0 年,它们可以参与大气中一系列的化学反应,影响大气的化学成分,从而直接或间接影响全球气候的变化(IPCC, 2013)。2011 年大气中 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的体积浓度分别约为 1.803ppm 和 0.324ppm,分别比工业化革命前高了 150%和 20%,并以每年 0.4%和 0.25%的速度增长(IPCC, 2013),显示了 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 源、汇的不平衡。

海洋每年向大气输送~20Tg CH<sub>4</sub> 和 1.8—9.4Tg N-N<sub>2</sub>O,约占全球释放总量的 3%和 22%(IPCC, 2013),其中大洋约占全球海洋总面积的 84%,每年向大气

释放的 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 约占全球海洋释放总量的 25%和 39%(Bange *et al*, 1994; Naqvi *et al*, 1992),是大气 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的重要自然源。然而 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 在海洋中的分布及其释放通量存在很大的时空差异性,目前这些估算还存在很大的不确定性,因此还需要进一步加强 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 在不同海洋环境中的分布、源汇及其通量的研究。

海洋中 CH<sub>4</sub> 主要是在有机物降解过程中由产甲烷古菌驱动产生的(Cicerone *et al*, 1988; Ferry, 2010),虽然产甲烷菌是严格厌氧菌,但在大洋表层及次表层富氧海水中 CH<sub>4</sub> 通常也处于轻微过饱和状态,这种现象被称为“海洋甲烷悖论”(Reeburgh, 2007)。早期认为这种现象主要是由于产甲烷菌在生物排泄物、悬浮颗粒物、浮游动物或其他海洋生物肠道等厌氧微环

\* 科技部国际科技合作项目“西北太平洋近海与大洋生态系统对全球变化的响应”,2010DFA91350 号;国家自然科学基金创新研究群体科学基金“海洋有机生物地球化学”,41221004 号;高等学校学科创新引智计划项目“海洋化学创新引智基地”,B13030 号。韩玉,博士研究生, E-mail: 1985jianqiang@163.com

通讯作者:张桂玲,博士生导师,教授, E-mail: guilingzhang@ouc.edu.cn

收稿日期:2014-05-13,收修改稿日期:2014-07-31

境中产生  $\text{CH}_4$  造成的。近年来有研究报道了在营养盐限制的富氧海水中甲基化合物好氧代谢过程中也可以产生  $\text{CH}_4$ ，为解释海洋甲烷悖论提供了新的思路 (Karl *et al.*, 2008; Damm *et al.*, 2008, 2010)。

海洋中的  $\text{N}_2\text{O}$  主要通过硝化和反硝化过程产生 (Bange, 2008)。 $\text{N}_2\text{O}$  是硝化过程 ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ) 的第一步氨氧化的副产物。硝化反应是一个好氧过程，在低氧浓度条件下更有利于  $\text{N}_2\text{O}$  的生成。反硝化过程是在厌氧条件下将  $\text{NO}_3^-$  还原为  $\text{N}_2$  的多步反应， $\text{N}_2\text{O}$  是该过程的中间产物。目前一般认为在寡营养盐的大洋中  $\text{N}_2\text{O}$  产生以硝化作用为主，而在海水中  $\text{O}_2$  含量极低的特定区域，以反硝化为主 (Popp *et al.*, 2002)。

目前，国内科学家对海水中  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的研究主要集中在我国陆架海区域，而对大洋的研究很少有报道。本文基于 2010 年 5—6 月份的调查数据，研究了西北太平洋  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的垂直分布、通量及其影响因素。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样方法

于 2010 年 5 月 18 日—6 月 4 日参加日本 KH10-1 航次，搭乘“白凤丸”号科学考察船在北太平洋采集了两个站位 (Stn.2:  $29^\circ 59.25' \text{N}$ ,  $136^\circ 59.80' \text{E}$ , 2010 年 5 月 21 日采集; Stn.4:  $19^\circ 59.25' \text{N}$ ,  $136^\circ 59.70' \text{E}$ , 2010 年 5 月 25 日采集) 不同深度的海水样品 (图 1)。不同层次的海水用装有 36 个 12L Niskin 采样瓶和 CTD 的采水器采集。采样前先用海水涤荡样品瓶 2 遍，然后将硅胶管插入 116mL 或 56.5mL 的玻璃瓶底部，缓慢注入水样，注入时要注意避免产生气泡和漩涡，水样从瓶口溢流出约瓶体积的 1—2 倍时，缓慢抽出硅胶管，用注射器分别加入 0.8mL 和 0.4mL 的饱和氯化汞溶液以抑制微生物活动，然后用带聚四氟乙烯衬层的橡胶塞和铝盖将样品瓶密封。所有样品均为双样采集，采集后  $4^\circ\text{C}$  下避光保存了约 45 天后测定。车载 CTD 在采样时同步获取现场水温、盐度、溶解氧、叶绿素、海水密度等数据。风速由船上的自动气象站 (超音波风速温度计, Nippon Electric Instrument, Inc.) 现场测量。

### 1.2 样品分析方法

海水中的  $\text{CH}_4$  用吹扫捕集—气相色谱法测定 (Zhang *et al.*, 2004)。用高纯  $\text{N}_2$  (80mL/min) 吹扫水样，吹扫气体依次经过冰浴聚四氟乙烯管和无水  $\text{K}_2\text{CO}_3$  干燥管去除水蒸气，然后进入内填 Porapark-Q (80/100 目) 填料并置于液氮中的 U 形不锈钢吸附管中富

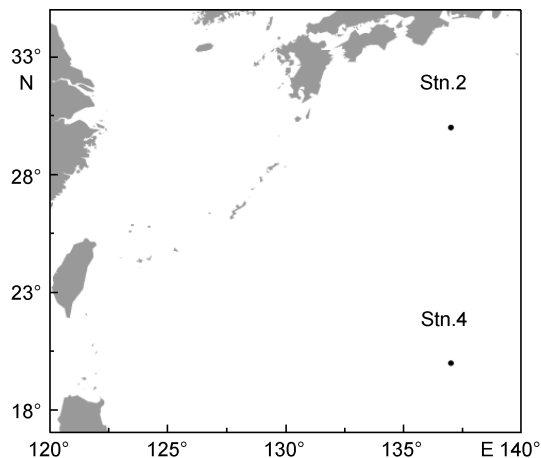


图 1 2010 年 5—6 月西北太平洋调查站位图  
Fig.1 Location of sampling stations in the northwestern Pacific

集 7min，富集结束后将 U 形管迅速加热到  $140^\circ\text{C}$ ，被吸附的  $\text{CH}_4$  经高温解析后进入气相色谱仪 (岛津 GC—14B) 测定。色谱柱为  $3\text{m} \times 3\text{mm}$  的不锈钢填充柱 (Porapark-Q, 80/100 目)，检测器为氢焰离子化检测器 (FID)。色谱柱温为  $50^\circ\text{C}$ ，进样口温度为  $100^\circ\text{C}$ ，检测器温度为  $175^\circ\text{C}$ 。所用载气为高纯  $\text{N}_2$  (>99.999%)，流量为 50mL/min。检测器信号采用一定体积分数的  $\text{CH}_4$  标准气体 ( $2.01 \times 10^{-6} \text{CH}_4/\text{N}_2$ ，国家标准物质中心) 进行校正。本方法的检出限为 0.06nmol/L，精密度 <3%。

$\text{N}_2\text{O}$  的测定采用静态顶空—气相色谱法 (Zhang *et al.*, 2010)。用气密性注射器刺透橡胶塞向样品瓶内注入 5.0mL 高纯氮气，同时排出等体积的水，形成顶空。在室温下用漩涡混合器振荡 3min，然后静置 3h 以上，使气液两相达到平衡，抽取一定体积的顶空气注入气相色谱仪 (岛津 GC—14B) 进行分离和测定。色谱柱为  $3\text{m} \times 3\text{mm}$  的不锈钢填充柱 (内填 80/100 目的 Porapark-Q)，检测器为电子捕获检测器 (ECD)。柱温为  $50^\circ\text{C}$ ，检测器温度为  $300^\circ\text{C}$ 。所用载气为高纯氮气，流量为 25mL/min。样品测定前使用 3 种不同浓度的标准气体 ( $0.286$ 、 $0.396$  和  $4.910 \times 10^{-6} \text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ ，国家标准物质中心) 进行校正，得出峰面积与标准气体浓度之间的线性关系。同时还需记录样品测定时的室温和气压，结合盐度和峰面积，利用 Weiss 等 (1980) 给出的公式，计算水样中溶解  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度。该方法的检测限为 1.0nmol/L，精密度约为 2%。

### 1.3 饱和度及海气交换通量的计算

水体中溶存  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的饱和度 ( $R$ ) 可由以下公式计算

$$R = C_{\text{obs}} / C_{\text{eq}}$$

其中,  $C_{\text{obs}}$  为表层海水中气体的实测浓度;  $C_{\text{eq}}$  为表层海水中  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  与大气达平衡时的浓度, 单位为  $\text{nmol/L}$ , 可根据现场水温、盐度, 分别利用 Wiesenburg 和 Guinasso 公式(1979)和 Weiss 公式(1980)计算得到。 $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  从表层海水释放到大气的通量 ( $F$ )通常采用 Liss 等(1986)提出的双层模型计算

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

$F$  的单位为  $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ;  $k_w$  为气体交换速率, 单位是  $\text{cm/h}$ 。一般将  $k_w$  定义为风速和气体 Sc 数(Schmidt number)的函数 (Wiesenburg, 1979; Wanninkhof, 1992)。 $k_w$  主要受外力作用下的表层水体混合的影响, 通常使用 Liss 等(1986)公式和 Wanninkhof(1992)公式(以下简称 LM86 和 W92)计算。两公式分别代表了所估算的海-气交换通量的较低值与较高值, 计算公式见表 1。公式中 Sc 数为水的动力粘度与待测气体分子扩散速率之比, 利用 Wanninkhof(1992)给出的海水中  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  气体 Sc 数与水温的关系式计算。

表 1 与风速有关的海水中气体交换常数  $k$  的计算公式  
Tab.1 Equations of transfer velocity for wind-speed-dependent gas

参考文献	$k$ 计算公式	$U_{10}(\text{m/s})$
Liss <i>et al</i> (1986)	$k = 0.17 U_{10} (\text{Sc}/600)^{-2/3}$ $k = (2.85 \times U_{10} - 9.65) (\text{Sc}/600)^{-1/2}$ $k = (5.9 \times U_{10} - 49.3) (\text{Sc}/600)^{-1/2}$	$0 < U_{10} \leq 3.6$ $3.6 < U_{10} \leq 13$ $13 < U_{10}$
Wanninkhof (1992)	$k = 0.31 U_{10}^2 (\text{Sc}/660)^{-1/2}$ $k = 0.39 U_{10}^2 (\text{Sc}/660)^{-1/2}$	短期风速 长期风速

$U_{10}$  为水面上方 10m 高度处的风速

## 2 结果与讨论

### 2.1 西北太平洋 $\text{CH}_4$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 的垂直分布及其影响因素

图 2 给出了西北太平洋两采样站位各参数的垂直分布。两站位各参数随深度增加变化趋势基本一致。Stn.2 站在 0—400m 深度内温度和盐度均变化不大, 400m 以下温盐迅速降低, 温度在 1000m 以下虽有降低趋势但变化幅度不大, 而该站盐度在 800m 达到最低后随深度增加逐渐升高, 3000m 以下温度稳定在  $1.3^\circ\text{C}$  左右。Stn.4 站自表层向下温度迅速降低, 至 1000m 时温度降幅趋缓并与 Stn.2 站基本一致。Stn.4 站盐度自表层向下迅速降低, 在 600m 处达到最低, 然后随深度增加而逐渐增高。与 Stn.2 站( $30^\circ\text{N}$ )相比, Stn.4 站所处纬度更低( $20^\circ\text{N}$ ), 表层温度和盐度均比 Stn.2 站高, 层化更强烈, 其跃层相对较浅。Stn.2 和 Stn.4 站水体中溶解氧(DO)浓度变化范围为

1.86—7.30mg/L, 其垂直分布趋势与盐度类似, DO 最小值分别出现在 1000—1500m 之间和约 800m。表层大洋海水中叶绿素  $a$  (chl  $a$ )浓度很低, 随深度的增加逐渐增大, Stn.2 和 Stn.4 站分别在 70m 和 145m 左右出现 chl  $a$  最大值, 之后 chl  $a$  浓度迅速降低。Stn.2 站在 50—300m 深度范围内, Sigma- $\theta$  (海水条件密度, Sigma- $\theta = (\rho - 1) \times 1000$ ,  $\rho$  为海水密度)变化不大且明显高于 Stn.4 站, 之后随深度增大迅速增大, 1000m 以下 Sigma- $\theta$  变化不大, Stn.4 站在 0—1000m 间 Sigma- $\theta$  随深度增加逐渐增大, 1000m 以下与 Stn.2 站基本一致。

Stn.2 和 Stn.4 站水体中溶解  $\text{CH}_4$  浓度范围分别为 0.85—2.95nmol/L 和 0.68—2.81nmol/L, 其中 Stn.2 站  $\text{CH}_4$  浓度整体上要明显高于 Stn.4 站, 这与 Watanabe 等(1995)报道的高纬度站位  $\text{CH}_4$  浓度比低纬度高相一致。但是总的来说, 两站位  $\text{CH}_4$  浓度与已报道的世界大洋  $\text{CH}_4$  浓度范围 0.5—6.1nmol/L (Tilbrook *et al*, 1995; Watanabe *et al*, 1995; Bates *et al*, 1996; Oudot *et al*, 2002; Forster *et al*, 2009; Yoshida *et al*, 2011)基本一致。在垂直方向上, Stn.2 站自表层到 600m, 水体混合强烈,  $\text{CH}_4$  浓度分布相对比较均匀, 与温、盐变化基本一致, 600m 以下浓度迅速降低, 1000m 以下  $\text{CH}_4$  浓度开始趋于稳定( $\sim 0.9\text{nmol/L}$ )。Stn.4 站  $\text{CH}_4$  垂直分布出现次表层极大(300m, 3.47nmol/L), 300m 以下, 由于  $\text{CH}_4$  的氧化速率高于其产生速率, 因此其浓度逐渐降低并且处于不饱和状态, 至 1000m 达到一个稳定的状态, 表明  $\text{CH}_4$  从次表层向下扩散输送过程与其通过氧化消耗之间达到平衡(Oudot *et al*, 2002)。1000m 以深,  $\text{CH}_4$  浓度变化不大(0.68—0.99nmol/L), 表明在较老的深层海水中  $\text{CH}_4$  的消耗可能基本停止 (Holmes *et al*, 2000)。次表层极大是大洋中  $\text{CH}_4$  垂直分布的一个共同特征。如 Tilbrook 等(1995)在北太平洋观测到  $\text{CH}_4$  的次表层极大值在 150m, 浓度约为 5.42nmol/L 和 4.07nmol/L, 饱和度分别为 200%和 160%, 800m 以下直至底层  $\text{CH}_4$  浓度分布均匀, 约为 0.5nmol/L; Watanabe 等(1995)报道, 西北太平洋  $40^\circ\text{N}$ — $5^\circ\text{S}$  之间海域  $\text{CH}_4$  的次表层极大值(2.34—3.18nmol/L)出现在 50—100m 深度; Boontanon 等(2010)在南大洋调查发现  $\text{CH}_4$  浓度在 125m 有最大值( $\Delta\text{CH}_4$ : 2.94nmol/L, 饱和度: 200%); Bates 等(1996)报道在  $5^\circ\text{S}$  和  $5^\circ\text{N}$  之间赤道太平洋海域垂直分布上也存在  $\text{CH}_4$  次表层最大值, 约为 5.6nmol/L。次表层极大值出现的深度往往与密度跃层有关, 通常认为密度跃层在维持次表层极大值方面起着重要作用(Cynar

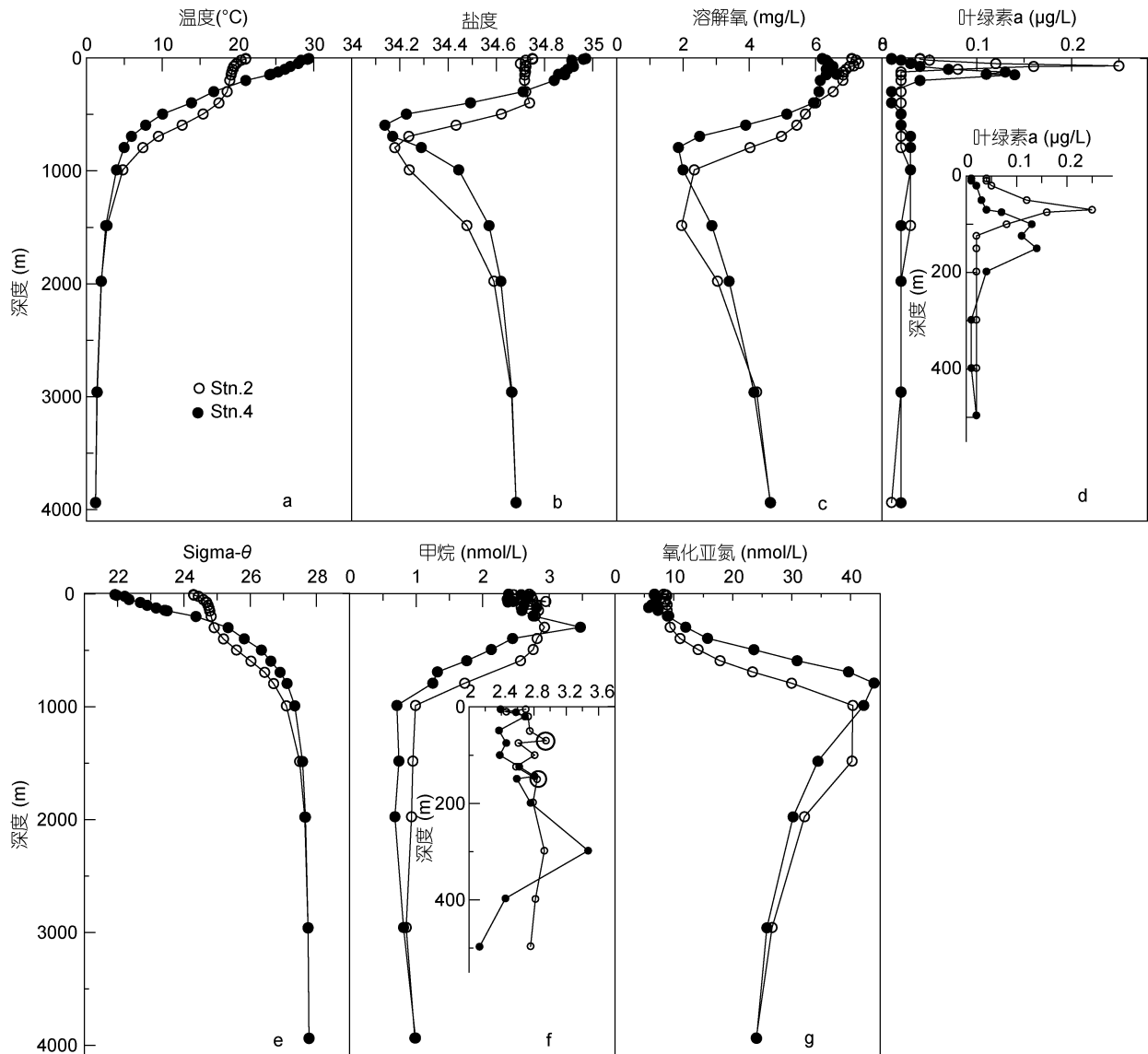


图 2 西北太平洋 stn2 和 stn4 站各参数垂直分布

Fig.2 Vertical profiles in various parameters at stations stn2 and stn4 in the northwestern Pacific  
图 2f 中小图的大圆圈代表两站位 chl a 最大值深度对应的甲烷值; Sigma- $\theta$ : 海水条件密度

*et al*, 1992; Ward, 1992; 臧家业, 1998)。本文中 Stn.4 站次表层水体  $\text{CH}_4$  浓度与 Sigma- $\theta$  显著相关 ( $[\text{CH}_4]=0.24[\text{Sigma-}\theta]-2.97, n=11, R^2=0.67$ )。  $\text{CH}_4$  和 chl a 浓度在次表层(50—300m)海水中都较高, 说明  $\text{CH}_4$  的产生可能与生物活动有关(Watanabe *et al*, 1995)。有研究表明次表层海水中  $\text{CH}_4$  浓度与 chl a 有明显的相关性, 认为在次表层好氧水体中  $\text{CH}_4$  主要是由产甲烷细菌在悬浮颗粒物、粪便小球或其他海洋生物肠道内的厌氧微环境中产生的(Owens *et al*, 1991; Oudot *et al*, 2002)。本研究中  $\text{CH}_4$  与 chl a 无明显相关性,  $\text{CH}_4$  的次表层极大值约在 300m 左右, 在 chl a 极大值的下方。尽管如此, 在两站位 chl a 最大

值处(Stn.2: 70m; Stn.4: 144m, 图 2f)  $\text{CH}_4$  浓度也存在相对高值。研究表明, 海洋透光层通过浮游植物光合作用可固定  $50 \times 10^{15} \text{g C/yr}$ , 其中 20% 的初级生产以粪便颗粒的形式从表层沉降到深层海水中(Dunne, 2005; Reeburgh, 2007), 而在 100m 以下颗粒碳通量指数式迅速降低。这些复杂聚合物在沉降过程中分解为单体, 最终分解为乙酸和其它挥发性的脂肪酸(Reeburgh, 2007)。另外, 这些颗粒物中不仅含无机或有机物质, 同时还寄居一些微生物群落, 如细菌、各种原生动物以及藻类细胞等(Fenchel *et al*, 1998; Boontanon *et al*, 2010), 而这些都有利于海水中  $\text{CH}_4$  的现场产生。Watanabe 等(1995)研究发现西

北太平洋  $\text{CH}_4$  次表层极大现象与光合作用无直接关系, 而是与该深度的异养过程有关。Kawasaki 等(2011)在北太平洋 ALOHA(22°45'N, 158°W)站观测发现颗粒有机物(POM)在 300m 浓度较大, 300m 以下浓度迅速降低, 这与北太平洋  $\text{CH}_4$  极大值深度一致。另外, Zindler 等(2013)认为源于藻类的二甲基磺酸丙酯(DMSP)和二甲基亚砷(DMSO)是西太平洋  $\text{CH}_4$  产生的重要甲基前体, 其研究海域与本文基本一致。综上所述, 利用甲基化合物进行的好氧产生和在悬浮颗粒物、浮游动物或其他海洋生物肠道内厌氧微环境产生的综合作用可能是造成  $\text{CH}_4$  次表层极大的重要原因。

Stn.2 和 Stn.4 站水体中溶解  $\text{N}_2\text{O}$  浓度范围分别为 8.46—40.36nmol/L 和 5.72—43.96nmol/L, 在已报道的世界大洋  $\text{N}_2\text{O}$  浓度范围内(4.9—70nmol/L), (Ostrom *et al.*, 2000; Popp *et al.*, 2002; Nevison *et al.*, 2003; Yamagishi *et al.*, 2005; Charpentier *et al.*, 2007)。在垂直分布上, Stn.2 和 Stn.4 站分布规律基本一致, 与溶解氧的分布呈镜像关系。具体的, 在 0—100m 内  $\text{N}_2\text{O}$  浓度混合均匀, 100m 以下随深度增加而增大, 分别在跃层底部(1000—1500m 和 800m)达到最大值。本文调查结果与在其他大洋观测到的  $\text{N}_2\text{O}$  浓度分布特征基本一致。如 Popp 等(2002)在北太平洋调查发现  $\text{N}_2\text{O}$  浓度最大值(~50nmol/L)出现在 700—800m 的跃层处, 并认为在 100—300m 的次表层海水中 70%—75% 的  $\text{N}_2\text{O}$  是通过硝化作用现场产生的(Popp *et al.*, 2002)。Toyoda 等(2002)在西北太平洋调查发现  $\text{N}_2\text{O}$  浓度最大值(~44nmol/L)出现在 500—600m。Ostrom 等(2000)观测到北太平洋海区  $\text{N}_2\text{O}$  浓度最大值(~60nmol/L)出现在 800m 处。Yamagishi 等(2005)在东北太平洋 800m 处观测到  $\text{N}_2\text{O}$  的最大值(~50nmol/L)。Charpentier 等(2007)报道南太平洋中部和东部副热带环流区  $\text{N}_2\text{O}$  浓度最大值(50nmol/L)出现在约 600m 处。 $\text{N}_2\text{O}$  在大洋水体中的分布特征明显, 并且硝化作用是水体中  $\text{N}_2\text{O}$  产生的主要过程(Dore *et al.*, 1998; Ostrom *et al.*, 2000; Popp *et al.*, 2002; Charpentier *et al.*, 2007)。但对于大洋的缺氧海区,  $\text{N}_2\text{O}$  随深度的分布要复杂的多。如 Yamagishi 等(2007)报道东北太平洋加利福尼亚湾的缺氧区,  $\text{N}_2\text{O}$  在 60—80m 的溶解氧跃层出现一个峰值(85nmol/L), 主要是通过硝化作用产生的, 在 800m 低氧区出现另一个  $\text{N}_2\text{O}$  的峰值(56.5nmol/L), 在该区域  $\text{N}_2\text{O}$  主要通过硝化和反硝化过程产生, 同时反硝化过程也消耗  $\text{N}_2\text{O}$ 。

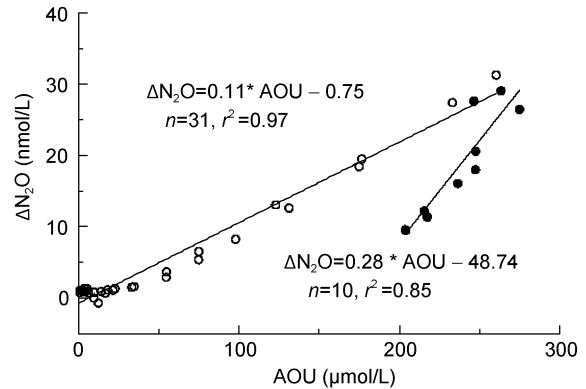


图3 stn2 和 stn4 站跃层上下部分  $\Delta\text{N}_2\text{O}$  与 AOU 的关系  
Fig.3  $\Delta\text{N}_2\text{O}$  versus AOU in northwestern Pacific  
o 代表跃层以上数据, • 代表跃层以下的数据;  $\Delta\text{N}_2\text{O}$ :  $\text{N}_2\text{O}$  的过饱和度; AOU: 表观耗氧量

通常, 根据  $\text{N}_2\text{O}$  的过饱和度( $\Delta\text{N}_2\text{O}$ )与表观耗氧量(AOU)和  $\text{NO}_3^-$  的关系可以判断海水中  $\text{N}_2\text{O}$  的产生机制, 虽然本文缺乏  $\text{NO}_3^-$  的数据, 但是本文中  $\text{N}_2\text{O}$  与 DO 的垂直分布与 Toyoda 等(2002)报道的西北太平洋(44°N, 155°E)  $\text{N}_2\text{O}$  与 DO 的垂直分布基本相同, 其  $\text{NO}_3^-$  的垂直分布与  $\text{N}_2\text{O}$  的一致, 显著相关。本文中  $\Delta\text{N}_2\text{O}$  与 AOU 呈显著相关(图 2), 表明研究海域内  $\text{N}_2\text{O}$  主要通过硝化过程产生。值得注意的是, 将两站跃层以上和跃层以下(跃层深度: Stn.2, 1000m; Stn.4, 800m)的  $\Delta\text{N}_2\text{O}$  与 AOU 分别作线性回归, 发现后者斜率(0.283)要比前者(0.113)高一倍多, 即深层水体  $\text{N}_2\text{O}$  产生速率要比跃层上方高, 但深层水中  $\text{N}_2\text{O}$  是降低趋势, 说明深层水中除了硝化作用产生  $\text{N}_2\text{O}$  外, 还存在反硝化过程同时消耗  $\text{N}_2\text{O}$ 。本文给出的  $\Delta\text{N}_2\text{O}$ -AOU 斜率在已报道的世界大洋范围内 0.01—0.3nmol/ $\mu\text{mol}$  (Oudot *et al.*, 2002; Nevison *et al.*, 2003; Forster *et al.*, 2009), 如 Butler(1989)等报道的西太平洋的  $\Delta\text{N}_2\text{O}$ -AOU 斜率为(0.125+0.0093t)nmol/ $\mu\text{mol}$ , t 为水温; Oudot 等(2002)报道赤道大西洋的  $\Delta\text{N}_2\text{O}$ -AOU 斜率为 0.190—0.272nmol/ $\mu\text{mol}$ ; Forster 等(2009)报道 5 月和 9 月大西洋混合层中  $\Delta\text{N}_2\text{O}$ -AOU 斜率分别为 0.121nmol/ $\mu\text{mol}$  和 0.106nmol/ $\mu\text{mol}$ 。

## 2.2 $\text{CH}_4$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 的海-气交换通量

2010 年 5 月西北太平洋 Stn.2 和 Stn.4 站表层海水  $\text{CH}_4$  浓度分别为 2.70nmol 和 2.39nmol, 饱和度分别为 124%和 128%, 处于轻微过饱状态。用 LM86 和 W92 计算得到海-气交换通量分别为: (0.76±0.57) $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 和(1.57±0.67) $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , 是大气  $\text{CH}_4$  的净源。本文研究结果与已报道的世界大洋  $\text{CH}_4$  海-气交换通

量相当。如 Tilbrook(1995)等报道的太平洋  $\text{CH}_4$  通量为  $0.9\text{—}3.5\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ; Bates(1996)等报道太平洋调查海域  $\text{CH}_4$  海-气交换通量为范围为  $-0.1\text{—}0.4\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ; Holmes(2000)等报道北太平洋  $\text{CH}_4$  海-气交换通量为  $1.4\text{—}1.7\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , 北大西洋  $\text{CH}_4$  海-气交换通量为  $1.6\text{—}4.4\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ; Oudot (2002)等报道赤道大西洋  $\text{CH}_4$  海-气交换通量为  $1.2\text{—}2.0\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ; Forster(2009)等报道大西洋  $50^\circ\text{N}$  到  $52^\circ\text{S}$  之间海域  $\text{CH}_4$  海-气交换通量为  $0.46\text{—}9.69\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ; Boontanon(2010)等报道夏季南大洋  $\text{CH}_4$  平均海-气交换通量为  $0.32\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。另外, 本文中  $\text{CH}_4$  从次表层向上输送通量为  $0.0082\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , 比其海-气交换通量低两个数量级, 这说明表层海水  $\text{CH}_4$  浓过饱和状态及较高的海-气交换通量主要是由其现场产生来维持的(Tilbrook *et al*, 1995; Holmes *et al*, 2000; Oudot *et al*, 2002; Boontanon *et al*, 2010)。Holmes(2000)等报道上层 300m 水柱里的  $\text{CH}_4$  通过微生物氧化和涡流扩散向下传输消耗分别约占 2%和 6%, 绝大部分是通过海-气界面扩散到大气中。

Stn.2 和 Stn.4 站表层海水  $\text{N}_2\text{O}$  浓度分别为  $8.28\text{nmol/L}$  和  $6.71\text{nmol/L}$ , 饱和度分别为 113%和 118%, 与 Popp 等(2002)报道的北太平洋表层  $\text{N}_2\text{O}$  浓度相当( $6.8\text{nmol/L}$ ), 略高于全球开阔大洋表层水中  $\text{N}_2\text{O}$  的平均饱和度 103.5%(Nevison *et al*, 1995)。总的来说调查海域表层  $\text{N}_2\text{O}$  处于轻微过饱和状态, 是大气  $\text{N}_2\text{O}$  的净源。用 LM86 和 W92 计算的海-气交换通量分别为  $(1.96\pm 0.24)\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  和  $(3.08\pm 0.38)\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , 显示西北太平洋为大气  $\text{N}_2\text{O}$  的净源。本文的研究结果比已报道的世界大洋  $\text{N}_2\text{O}$  海-气交换通量略高, 如 Popp(2002)报道北太平洋  $\text{N}_2\text{O}$  海-气通量为  $(1.1\pm 0.7)\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ; Oudot(2002)报道赤道大西洋  $\text{N}_2\text{O}$  海-气通量为  $1\text{—}1.8\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ; Forster(2009)等报道大西洋  $50^\circ\text{N}$  到  $52^\circ\text{S}$  之间海域  $\text{N}_2\text{O}$  海-气交换通量为  $-0.002\text{—}2.13\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。因此, 大气  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的源、汇估算上还存在很大的不确定性, 需要进一步加强研究。

### 3 结论

2010年5月西北太平洋两站位表层海水  $\text{CH}_4$  浓度分别为  $2.70\text{nmol/L}$  和  $2.39\text{nmol/L}$ , 处于轻度过饱和状态。在垂直分布上,  $\text{CH}_4$  分布呈现次表层极大的特征, 次表层以下随着深度的增加  $\text{CH}_4$  浓度逐渐减小。

利用甲基化合物进行的好氧产生和在悬浮颗粒物、浮游动物或其它海洋生物肠道内厌氧微环境产生的综合作用可能是造成  $\text{CH}_4$  次表层极大的重要原因。

Stn.2 和 Stn.4 站表层海水中  $\text{N}_2\text{O}$  浓度分别为  $7.19\text{nmol/L}$  和  $5.65\text{nmol/L}$ , 处于轻微的不饱和状态。在垂直分布上,  $\text{N}_2\text{O}$  浓度随深度的增加而增大, 在跃层底部达到最大值。 $\text{N}_2\text{O}$  的垂直分布与溶解氧的分布呈镜像关系。水体中  $\text{N}_2\text{O}$  主要通过硝化过程产生的。

西北太平洋  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  均处于轻微过饱和状态, 用 LM86 和 W92 计算  $\text{CH}_4$  的海气交换通量分别为  $(0.76\pm 0.57)\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  和  $(1.57\pm 0.67)\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  的海气交换通量分别为  $(1.96\pm 0.24)\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  和  $(3.08\pm 0.38)\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , 均表现为是大气  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的净源。

### 参 考 文 献

- Bange H W, Bartell U H, Rapsomanikis S *et al*, 1994. Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane. *Global Biogeochemical Cycles*, 8(4): 465—480
- Bange H W, 2008. Gaseous nitrogen compounds ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) in the ocean. *In*: Capone D G, Bronk D A, Mulholland M R *et al* eds. *Nitrogen in the Marine Environment*. San Diego, CA: Academic Press, 51—94
- Bates T S, Kelly K C, Johnson J E *et al*, 1996. A reevaluation of the open ocean source of methane to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 101(D3): 6953—6961
- Boontanon N, Watanabe S, Odate T *et al*, 2010. Methane production, consumption and its carbon isotope ratios in the Southern Ocean during the austral summer. *Biogeosciences Discussions*, 7(5): 7207—7225
- Butler J H, Elkins J W, Thompson T M *et al*, 1989. Tropospheric and dissolved  $\text{N}_2\text{O}$  of the West Pacific and East Indian Oceans during the El Niño southern oscillation event of 1987. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 94(D12): 14865—14877
- Charpentier J, Farias L, Yoshida N *et al*, 2007. Nitrous oxide distribution and its origin in the central and eastern South Pacific Subtropical Gyre. *Biogeosciences Discussions*, 4(3): 1673—1702
- Cicerone R J, Oremland R S, 1988. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochemical Cycles*, 2(4): 299—327
- Cynar F J, Yayanos A A, 1992. The distribution of methane in the upper waters of the southern California Bight. *Journal of Geophysical Research*, 97(C7): 11269—11285
- Damm E, Helmke E, Thoms S *et al*, 2010. Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic Ocean. *Biogeosciences*, 7(3): 1099—1108
- Damm E, Kiene R P, Schwarz J *et al*, 2008. Methane cycling in arctic shelf water and its relationship with phytoplankton biomass and DMSP. *Marine Chemistry*, 109(1—2): 45—59
- Dore J E, Popp B N, Karl D M *et al*, 1998. A large source of atmospheric nitrous oxide from subtropical North Pacific surface waters. *Nature*, 396: 63—66

- Dunne J P, Armstrong R A, Gnanadesikan A *et al*, 2005. Empirical and mechanistic models for the particle export ratio. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4): GB4026, <http://dx.doi.org/10.1029/2004GB002390>
- Fenchel T, King G M, Blackburn T H, 1998. *Bacterial Biogeochemistry: The Ecophysiology of Mineral Cycling*. London, UK: Academic Press: 1—307
- Ferry J G, 2010. How to make a living by exhaling methane. *In: Gottesman S, Harwood C S eds. Annual Review of Microbiology*. Palo Alto, Calif.: Annual Reviews, 453—473
- Forster G, Upstill-Goddard R C, Gist N *et al*, 2009. Nitrous oxide and methane in the Atlantic Ocean between 50°N and 52°S: Latitudinal distribution and sea-to-air flux. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56(15): 964—976
- Holmes M E, Sansone F J, Rust T M *et al*, 2000. Methane production, consumption, and air-sea exchange in the open ocean: An evaluation based on carbon isotopic ratios. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(1): 1—10
- IPCC, 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. New York: Cambridge University Press, 1—1523
- Karl D M, Beversdorf L, Björkman K M *et al*, 2008. Aerobic production of methane in the sea. *Nature Geoscience*, 1(7): 473—478
- Karl D M, Tilbrook B D, 1994. Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter. *Nature*, 368(6473): 732—734
- Kawasaki N, Sohrin R, Ogawa H *et al*, 2011. Bacterial carbon content and the living and detrital bacterial contributions to suspended particulate organic carbon in the North Pacific Ocean. *Aquatic Microbial Ecology*, 62(2): 165—176
- Liss P S, Merlivat L, 1986. Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis in the role of air-sea exchange in geochemical cyclings. *NATO ASI Series*, 185: 113—127
- Naqvi S W A, Noronha R J, Shailaja M S, Somasundar K, Sen Gupta R, 1992. Some aspects of the nitrogen cycling in the Arabian Sea. *In: Desai B N ed. Oceanography of the Indian Ocean*. New Delhi: Oxford & IBH Publishing Company, 285—311
- Nevison C, Butler J H, Elkins J W, 2003. Global distribution of N<sub>2</sub>O and the ΔN<sub>2</sub>O-AOU yield in the subsurface ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(4): 1119, <http://dx.doi.org/10.1029/2003GB002068>
- Nevison C D, Weiss R F, Erickson D J, 1995. Global oceanic emissions of nitrous oxide. *Journal of Geophysical Research*, 100(C8): 15809—15820
- Ostrom N E, Russ M E, Popp B *et al*, 2000. Mechanisms of nitrous oxide production in the subtropical North Pacific based on determinations of the isotopic abundances of nitrous oxide and di-oxygen. *Chemosphere-Global Change Science*, 2(3—4): 281—290
- Oudot C, Jean-Baptiste P, Fourre E *et al*, 2002. Transatlantic equatorial distribution of nitrous oxide and methane. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(7): 1175—1193
- Owens N J P, Law C S, Mantoura R F C *et al*, 1991. Methane flux to the atmosphere from the Arabian Sea. *Nature*, 354(6351): 293—296
- Popp B N, Westley M B, Toyoda S *et al*, 2002. Nitrogen and oxygen isotopomeric constraints on the origins and sea-to-air flux of N<sub>2</sub>O in the oligotrophic subtropical North Pacific gyre. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4): 12-1—12-10
- Reeburgh W S, 2007. *Oceanic Methane Biogeochemistry*. *Chemical Reviews*, 107(2): 486—513
- Tallant T C, Krzycki J A, 1997. Methylthiol: Coenzyme M methyltransferase from *Methanosarcina barkeri*, an enzyme of methanogenesis from dimethylsulfide and methylmercaptopyruvate. *Journal of Bacteriology*, 179(2): 6902—6911
- Tilbrook B D, Karl D M, 1995. Methane sources, distributions and sinks from California coastal waters to the oligotrophic North Pacific gyre. *Marine Chemistry*, 49(1): 51—64
- Toyoda S, Yshida N, Miwa T *et al*, 2002. Production mechanism and global budget of N<sub>2</sub>O inferred from its isotopomers in the western North Pacific. *Geophysical Research Letters*, 29(3): 7-1—7-4, <http://dx.doi.org/10.1029/2001GL014311>
- Wanninkhof R, 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 97(C5): 7373—7382
- Ward B B, 1992. The subsurface methane maximum in the southern California Bight. *Continental Shelf Research*, 12(5—6): 735—752
- Watanabe S, Higashitani N, Tsurushima N *et al*, 1995. Methane in the Western North Pacific. *Journal of Oceanography*, 51(1): 39—60
- Weiss R F, Price B A, 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 8(4): 347—359
- Wiesenburg D A, Guinasso N L Jr, 1979. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 24(4): 356—360
- Yamagishi H, Westley M B, Popp B N *et al*, 2007. Role of nitrification and denitrification on the nitrous oxide cycle in the eastern tropical North Pacific and Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*, 112(G2), <http://dx.doi.org/10.1029/2006JG000227>
- Yamagishi H, Yoshida N, Toyoda S *et al*, 2005. Contributions of denitrification and mixing on the distribution of nitrous oxide in the North Pacific. *Geophysical Research Letters*, 32(4), <http://dx.doi.org/10.1029/2004GL021458>
- Yoshida O, Inoue H Y, Watanabe S *et al*, 2011. Dissolved methane distribution in the South Pacific and the Southern Ocean in austral summer. *Journal of Geophysical Research*, 116(C7): C07008, <http://dx.doi.org/10.1029/2009JC006089>
- Zhang G L, Zhang J, Kang Y B *et al*, 2004. Distributions and fluxes of dissolved methane in the East China Sea and the Yellow Sea in spring. *Journal of Geophysical Research*, 109(C7), <http://dx.doi.org/10.1029/2004JC002268>
- Zhang G L, Zhang J, Liu S M *et al*, 2010. Nitrous oxide in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area: Riverine input, sediment release and atmospheric fluxes. *Biogeosciences*, 7(11): 3505—3516
- Zindler C, Bracher A, Marandino C A *et al*, 2013. Sulphur compounds, methane, and phytoplankton: interactions along a north-south transit in the western Pacific Ocean. *Biogeosciences*, 10(5): 3297—3311

## DISTRIBUTION AND FLUXES OF METHANE AND NITROUS OXIDE IN THE WESTERN NORTH PACIFIC OCEAN IN SPRING

HAN Yu, ZHANG Gui-Ling

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

**Abstract** We investigated vertical profiles and atmospheric fluxes of methane ( $\text{CH}_4$ ) and nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) in two stations in the northwestern Pacific in May/June during *KH10-1* cruise in 2010.  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  concentrations in the surface waters were  $(2.55\pm 0.22)\text{nmol/L}$  and  $(7.50\pm 1.11)\text{nmol/L}$ , in saturation of 126% and 116%, respectively. On vertical profile,  $\text{CH}_4$  maximum occurred in the subsurface layer and then decreased with depth.  $\text{CH}_4$  maximum in the subsurface may be due to aerobic  $\text{CH}_4$  production as a byproduct of methylphosphonate decomposition and the anaerobic production by methanogenic bacteria in anaerobic microenvironments in suspended particles or the guts of zooplankton.  $\text{N}_2\text{O}$  concentrations increased with depth, and reached a broad maximum at the base of thermocline, which reflected the vertical profiles of dissolved oxygen.  $\text{N}_2\text{O}$  in the water column was mainly produced by nitrification. The air-sea  $\text{CH}_4$  fluxes estimated by the Equations of Liss and Merlivat in 1986 and Wanninkhof in 1992 were  $(0.76\pm 0.57)\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  and  $(1.57\pm 0.67)\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ; and  $\text{N}_2\text{O}$  fluxes  $(1.96\pm 0.24)\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  and  $(3.08\pm 0.38)\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , respectively. Therefore, the northwestern Pacific is a net source of atmospheric  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$ .

**Key words** methane; nitrous oxide; western North Pacific; vertical profile; air-sea flux