

# 夏季渤海溶解甲烷的分布与通量研究<sup>\*</sup>

李佩佩, 张桂玲<sup>\*</sup>, 赵玉川, 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 2008-08-26—09-11 对渤海海域进行了调查, 采集了 28 个站位表、底层和部分站位中层海水样品, 对溶解甲烷(CH<sub>4</sub>)浓度进行了测定。结果表明:夏季渤海各个站位表、底层海水中 CH<sub>4</sub>的浓度和饱和度变化幅度较大, 其中在秦皇岛沿岸海域出现高值, 体现了人为活动的影响。表层海水中 CH<sub>4</sub>的浓度和饱和度均低于底层的。估算出夏季渤海溶解 CH<sub>4</sub>的海-气交换通量为(3.1±1.6)~(8.1±4.2) μmol/(m<sup>2</sup>·d)。渤海海域表、底层海水中 CH<sub>4</sub>呈过饱和状态, 是大气中 CH<sub>4</sub>的净源。

**关键词:**渤海; 甲烷; 分布; 海气交换通量; 黄河

**中图分类号:** P734

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1671-6647(2010)04-0478-11

甲烷(CH<sub>4</sub>)是大气中具有辐射活性的重要微量气体, 其单分子吸收辐射的能力是 CO<sub>2</sub>的 20 倍, 对温室效应的贡献约为 20%<sup>[1]</sup>, 同时还参与控制对流层中 O<sub>3</sub>和 OH 自由基浓度的光化学反应和平流层中水的形成<sup>[2]</sup>。2005 年全球大气 CH<sub>4</sub>的体积分数约为 1 774×10<sup>-9</sup>, 且以每年 0.5%~1%的速度增长<sup>[1]</sup>。

海洋是大气中 CH<sub>4</sub>的重要自然排放源, 每年向大气净输送的 CH<sub>4</sub>占大气中年输入总量的 2%<sup>[3]</sup>。其中仅占海洋面积约 15.2%的陆架海的 CH<sub>4</sub>释放量占全球海洋 CH<sub>4</sub>释放总量的 68%<sup>[4]</sup>。CH<sub>4</sub>同时也是海洋中碳循环的重要产物, 因此国内外许多学者对其在部分大洋、海湾以及近岸海域中的产生、时空分布、季节变化和海-气交换通量等进行了广泛研究<sup>[5-8]</sup>。国内的研究涉及黄海<sup>[9,10]</sup>、东海<sup>[11,12]</sup>、南海<sup>[13]</sup>和一些典型海湾<sup>[14]</sup>、河口<sup>[15,16]</sup>等, 但对于渤海溶解 CH<sub>4</sub>的研究却未有报道。本研究利用 2008 年夏季渤海航次所得数据, 对渤海溶解 CH<sub>4</sub>的水平 and 垂直分布进行了初步探讨, 丰富了中国近海溶解 CH<sub>4</sub>分布和海-气交换通量的研究, 期望能为更准确估算中国近海对全球大气 CH<sub>4</sub>的区域性贡献提供科学依据。

渤海位于 37°07'~41°00'N, 117°35'~121°25'E, 南北长约 480 km, 东西最宽约 300 km, 面积 77 284 km<sup>2</sup>, 平均水深 18 m, 其三面为辽宁、河北、天津和山东, 仅东面有一狭窄的渤海海峡与黄海连通<sup>[17]</sup>。通常把渤海分为辽东湾、渤海湾、莱州湾、渤海中央区和渤海海峡区五部分<sup>[17]</sup>。渤海沿岸河流众多, 其中主要有黄河、海河、滦河和辽河等, 但近年来径流量都有较大减少, 如 2003—2007 年黄河平均入海径流量(195.3 亿 m<sup>3</sup>)已降至 20 世纪 50 年代的 30%, 入海泥沙通量(2.23 亿 t)仅为 50 年代的 15%。夏季渤海表层水温约为 24~26 °C, 盐度为 25~30<sup>[17-20]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样站位和时间

于 2008-08-26—09-11 对渤海海域进行了大面调查, 共设 28 个站位。调查区域及站位如图 1 所示, 所有

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2009-08-31

资助项目: 国家自然科学基金重点项目——渤海中南部底栖生物生产过程与生物多样性集成研究(40730847)

作者简介: 李佩佩(1986-), 女, 安徽宿州人, 硕士研究生, 主要从事海洋环境科学方面研究, E-mail: liwanzhao999@163.com.cn

<sup>\*</sup> 通讯作者, E-mail: guilingzhang@ouc.edu.cn

(高峻 编辑)

站位均采集了表、底层海水样品,部分站位加采中层水样,测定了其溶解  $\text{CH}_4$  浓度。

## 1.2 样品采集

不同深度的海水样品用 8 L Niskin 采水器采集,现场将乳胶管插入样品瓶底部注入自然海水,待水样溢出约瓶体积的一半后,缓慢抽出乳胶管,加入适量饱和  $\text{HgCl}_2$  溶液以抑制微生物活动,用带 PTFE 衬层的橡胶塞和铝帽将样品瓶密封,置于木箱中低温避光保存,返回陆地实验室后尽快测定(样品保存期约为 2 个月<sup>[21]</sup>)。现场海水温度、盐度等参数由 CTD 在海水采集时同步测定。

## 1.3 样品测定

水样采用气体抽提-气相色谱法测定<sup>[9]</sup>。用高纯  $\text{N}_2$  吹扫海水样品后经  $\text{K}_2\text{CO}_3$  干燥管和  $\text{CO}_2$  吸收管分别去除水汽和  $\text{CO}_2$ ,富集于内填有 Porapak-Q(80/100 目)并置于液氮中的不锈钢吸附管中,富集结束后将吸附管迅速加热到  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,被吸附的  $\text{CH}_4$  经解析后进入带有 FID 检测器的气相色谱仪(岛津 GC-14B)中测定。色谱柱为  $3\text{ m}\times 3\text{ mm}$  的不锈钢填充柱(内填 80/100 目的 Porapak-Q),柱温为  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,进样口温度为  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,检测器温度为  $175\text{ }^\circ\text{C}$ 。所用载气为高纯  $\text{N}_2$ ,流量是  $50\text{ mL/min}$ 。检测器信号采用体积分数为  $1.87\times 10^{-6}$  的  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  标气(国家标准物质中心)校正。因 FID 检测器的响应信号与  $\text{CH}_4$  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。该方法的精密度  $<3\%$ ,检测限约为  $0.1\text{ nmol/L}$ 。

## 1.4 饱和度和通量的计算方法

渤海溶解  $\text{CH}_4$  的饱和度  $R(\%)$  和海-气交换通量  $F$  可由式 1 和 2 计算得出<sup>[22]</sup>:

$$R = c_{\text{obs}}/c_{\text{eq}} \quad (1)$$

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

式中,  $c_{\text{obs}}$  为溶存气体在表层海水中的实测浓度;  $c_{\text{eq}}$  为气体在表层海水中与大气达平衡时的浓度 ( $\text{nmol/L}$ ),可根据现场水温、盐度,利用公式计算得到。  $F$  的单位为  $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ;  $k_w$  为气体交换速率 ( $\text{cm/h}$ ),可根据经验公式<sup>[23]</sup> 计算得到(表 1)。

表 1 与风速有关的海洋气体交换常数计算公式

Table 1 Calculation formula of air-sea gas exchange constants related to wind speed

$k$ 计算公式	$U_{10}/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	参考文献
$k=0.17U_{10}(Sc/60)^{-2/3}$	$0 < U_{10} \leq 3.6$	
$k=(2.85 \times U_{10} - 9.65)(Sc/600)^{-1/2}$	$3.6 < U_{10} \leq 13$	Liss 和 Merlivat <sup>[22]</sup>
$k=(5.9 \times U_{10} - 49.3)(Sc/600)^{-1/2}$	$13 < U_{10}$	
$k=0.31U_{102}(Sc/660)^{-1/2}$	短期风速	Wanninkhof <sup>[24]</sup>
$k=0.39U_{102}(Sc/660)^{-1/2}$	长期风速	

注:  $k$  即为本文中定义的  $k_w$ ;  $U_{10}$  为水面上方 10 m 高度处的风速;  $\text{CH}_4$  的  $Sc$  数计算公式<sup>[24]</sup>;  $Sc = 2.039 \cdot 2 - 120.31t + 3.420 \cdot 9t^2 - 0.040 \cdot 437t^3$ , 其中  $t$  为表层海水摄氏温度

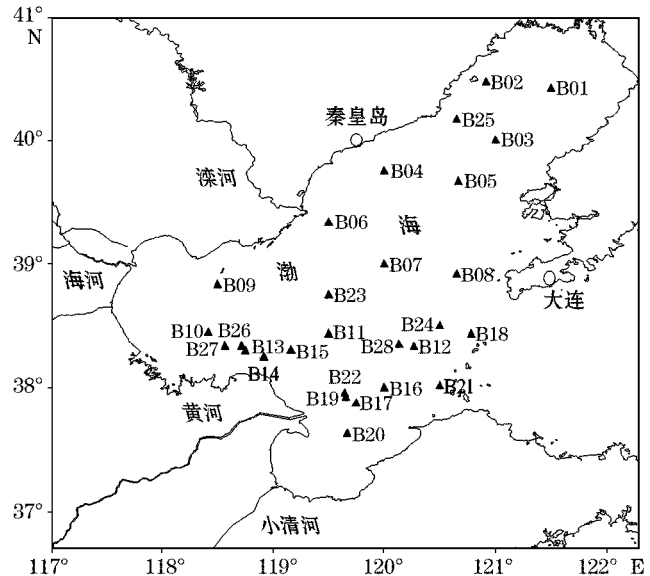


图 1 渤海调查站位分布图

Fig. 1 Locations of the survey stations in the Bohai Sea

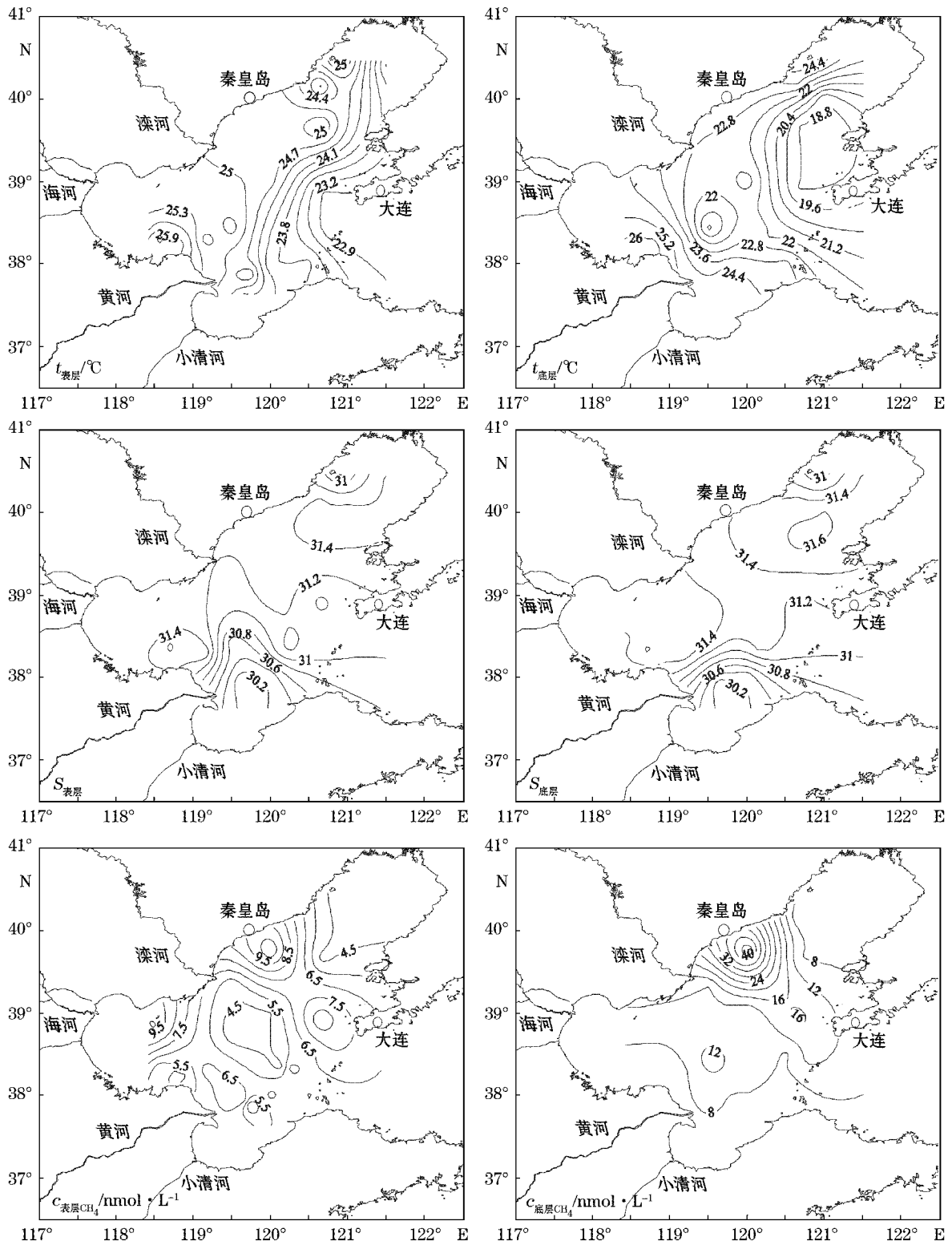


图2 夏季渤海表、底层海水中温度( $t$ )、盐度( $S$ )和 $CH_4$ 浓度水平分布

Fig. 2 Horizontal distribution of temperature, salinity, and  $CH_4$  concentration in the surface layer and bottom layer of the Bohai Sea in summer

## 2 结 果

### 2.1 夏季渤海表、底层海水中温度和盐度分布

夏季渤海表、底层海水温度、盐度和溶解  $\text{CH}_4$  浓度的水平分布见图 2。温度和盐度在表、底层分布特征大致相同。水温在渤海中部和西部沿岸高,东部低,湾口附近温度高于渤海中央和渤海海峡区域。表、底层盐度变化范围不大,在 30~32 波动。渤海湾口和辽东湾中部盐度较高,莱州湾口附近出现盐度最低值,并向四周逐渐升高,这主要是受黄河冲淡水的影响。研究表明黄河冲淡水入海后在渤海环流的作用下,主要向东偏南进入莱州湾与海水混合<sup>[25]</sup>。

### 2.2 夏季渤海表、底层海水中溶解 $\text{CH}_4$ 的浓度和饱和度分布

夏季渤海各个站位表、底层海水中溶解  $\text{CH}_4$  的浓度范围和平均浓度分别为 3.37~11.46 nmol/L, (5.87 ± 2.02) nmol/L 和 4.38~47.77 nmol/L, (9.55 ± 8.17) nmol/L, 其中 B04 站表、底层海水中溶解  $\text{CH}_4$  浓度远高于其余站位,且其底层海水中  $\text{CH}_4$  浓度 (47.77 nmol/L) 远高于表层 (11.46 nmol/L), 约是其 4 倍, 约是其余站位底层平均浓度的 5.9 倍, 表明此处底层可能存在一个  $\text{CH}_4$  的强源。所有站位底层海水溶解  $\text{CH}_4$  浓度均明显高于表层且变化幅度也更大, 对采集了表、中、底三层水样的站位作其溶解  $\text{CH}_4$  浓度的垂直分布图 (图 3), 可看出除个别站位中层海水中溶解  $\text{CH}_4$  浓度小于表层浓度外, 其余站位  $\text{CH}_4$  浓度随深度的增加而增大, 至底层达到最大值, 表明底层水体或沉积物中存在  $\text{CH}_4$  的源。这些站位表、中、底层水的盐度均在 31 左右, 无显著变化, 温度的变化趋势与  $\text{CH}_4$  浓度的变化趋势一致但范围较小。

夏季渤海表、底层海水中溶解  $\text{CH}_4$  浓度分布特征有差异 (图 2)。表层  $\text{CH}_4$  浓度出现 3 个高值区, 分别位于秦皇岛沿岸海域、渤海湾口西部沿岸和大连西部沿岸。其余区域如渤海中部及辽东湾口附近海域  $\text{CH}_4$  浓度较低。底层  $\text{CH}_4$  浓度分布较表层单一, 只在秦皇岛沿岸海域出现浓度高值, 以此区域为中心向四周逐渐降低。

根据 2005 年全球大气  $\text{CH}_4$  的平均体积分数为  $1.774 \times 10^{-9}$  和年增长率 0.5%~1%<sup>[1]</sup>, 可推算出 2008 年全球大气中  $\text{CH}_4$  的平均体积分数为约  $1.814 \times 10^{-6}$ , 结合现场测定的表、底层海水温度和盐度数据, 计算得到各个站位表、底层海水中溶解  $\text{CH}_4$  饱和度。渤海表、底层海水中  $\text{CH}_4$  饱和度范围和平均值分别为 (164~560)%, (288 ± 99)% 和 (212~2 228)%, (448 ± 390)%。夏季渤海各个站位  $\text{CH}_4$  均处于过饱和状态, 是大气  $\text{CH}_4$  的源。

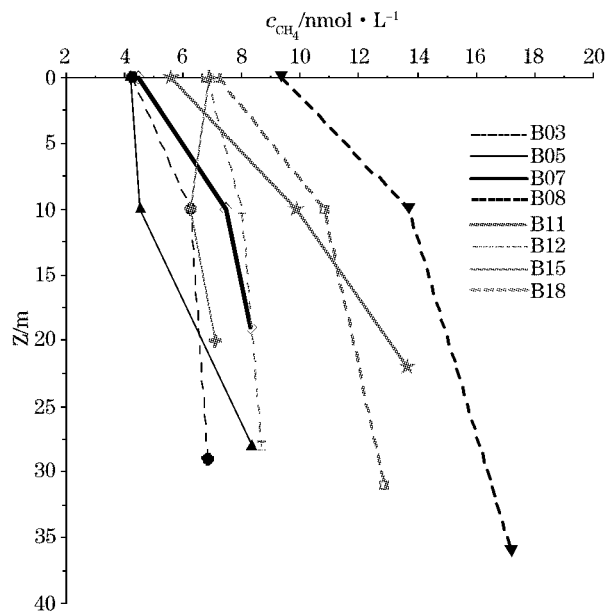


图 3 渤海部分站位  $\text{CH}_4$  浓度的垂直分布  
Fig. 3 Vertical distributions of  $\text{CH}_4$  at some stations  
in the Bohai Sea

### 3 讨论

#### 3.1 夏季渤海表层海水中溶解 CH<sub>4</sub> 的海-气交换通量

渤海夏季 6—8 月平均风速变化不大,一般为 4~5 m/s<sup>[17]</sup>,根据日瞬时风速,假设采样期间平均风速为 4.5 m/s,根据 CTD 测定的现场海水温度和盐度、实验测得的气体浓度、估算得到的大气中 CH<sub>4</sub> 的浓度,分别利用气体交换速率公式 Liss and Merlivat<sup>[22]</sup>(以下简称 LM86)和 Wanninkhof<sup>[24]</sup>(以下简称 W92)公式计算了各站位 CH<sub>4</sub> 的海-气交换通量(图 4),利用 LM86 和 W92 公式计算得到的 CH<sub>4</sub> 海-气交换通量范围和平均值分别为(1.1~7.6) μmol/(m<sup>2</sup>·d)和(3.1±1.6) μmol/(m<sup>2</sup>·d),(2.8~19.8) μmol/(m<sup>2</sup>·d)和(8.1±4.2) μmol/(m<sup>2</sup>·d),使用 W92 公式估算的结果约是使用 LM86 公式的 2.6 倍。

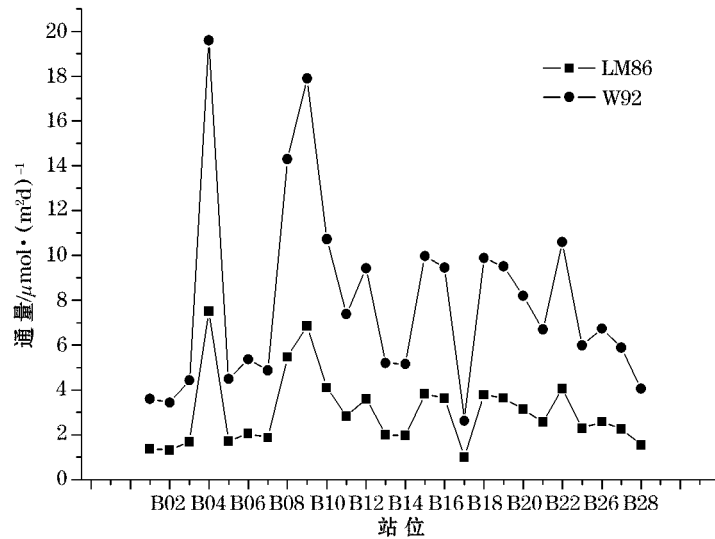


图 4 夏季渤海各个站位 CH<sub>4</sub> 的海-气交换通量

Fig. 4 CH<sub>4</sub> air-sea flux at all the stations in the Bohai Sea in summer

世界部分海域表层海水中溶解 CH<sub>4</sub> 的海-气交换通量列于表 2 中。从中可看出,不同海域不同季节溶解 CH<sub>4</sub> 的海-气交换通量变化范围为(0.41~470) μmol/(m<sup>2</sup>·d),差异很大,这与不同研究者采样时的方法和时空差异、风速和上升流等物理过程、计算通量时采用的不同模型和气体交换速率公式等因素有关。但总体上,CH<sub>4</sub> 的海-气交换通量为河口海湾区>近岸陆架区>大洋区。夏季渤海 CH<sub>4</sub> 的海-气交换通量小于同季节的北黄海和东海,北黄海约是其 3 倍多,东海是其 5~6 倍。根据渤海面积,估算出渤海 CH<sub>4</sub> 的夏季释放量为(3.6~9.3)×10<sup>8</sup> g。

#### 3.2 中国近海不同区域海水中 CH<sub>4</sub> 浓度和饱和度比较

中国近海夏季溶解 CH<sub>4</sub> 浓度见表 3。从中可看出,除个别站位外,夏季渤海表、底层溶解 CH<sub>4</sub> 浓度分布比较集中,平均值远小于同季节的北黄海和东海。夏季北黄海和东海表层 CH<sub>4</sub> 浓度和饱和度分别是渤海的 2 倍和 1.6 倍左右。陆架海溶解 CH<sub>4</sub> 的浓度多在 3~15 nmol/L,处于中度过饱和状态<sup>[21,34]</sup>,渤海溶解 CH<sub>4</sub> 的浓度在此范围之内。

表 2 部分海域表层海水中 CH<sub>4</sub> 的海-气交换通量Table 2 CH<sub>4</sub> air-sea fluxes from the surface waters of different sea areas

海域	站位数	采样时间	通量/ $\mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	参考文献	
河口、海湾区	多瑙河河口	35	1995-07—1995-8	(260) <sup>a</sup> ; (470) <sup>b</sup>	[7]
	Pulicat 湖	52	2000-12	(54) <sup>a</sup> ; (280) <sup>b</sup>	[26]
	长江口	35	2005-08	(55.4±52.6) <sup>a</sup> ; (108.9±103.4) <sup>b</sup>	[15]
	维哥湾	40	2003-04	350	[27]
近岸、陆架区	阿拉伯海	19	1995-07—1995-08	(5.02±4.59) <sup>a</sup>	[28]
	黄海	14	2001-03—2001-04	(0.81±0.50) <sup>a</sup> ; (1.33±0.76) <sup>b</sup>	[21]
	北海	117	1992-09	(2.16±1.99) <sup>a</sup>	[4]
	南爱琴海	约 30	1993-07	(1.90) <sup>a</sup>	[29]
	北黄海	59	2006-08	(11.8±10.2) <sup>a</sup> ; (21.1±16.4) <sup>b</sup>	[30]
	东海	29	2003-09	(20.9±54.8) <sup>a</sup> ; (36.3±95.7) <sup>b</sup>	[11]
	黑海西北部	80	1995-07—1995-08	(32) <sup>a</sup> ; (53) <sup>b</sup>	[7]
大洋区	赤道大西洋 (7.5°N~4.5°S)	46	1993-01—1993-03	1.2 <sup>a</sup> ; 2.0 <sup>b</sup>	[31]
	热带太平洋 (80°~160°W, 5°~25°N)	6	2005-05—2006-06	2.30	[32]
	热带大西洋 (15°~25°W, 15°~35°N)	连续走航	2005-03, 2007-02	0.6 <sup>a</sup> , 1.0 <sup>b</sup>	[33]
	中国东海黑潮大洋区	14	1994-09—1994-10	1.42	[12]

注: a 表示使用 LM36 公式, b 表示使用 W92 公式, 未标注为使用其他公式

表 3 中国海区溶解 CH<sub>4</sub> 的浓度和饱和度Table 3 Concentrations and saturation degrees of dissolved CH<sub>4</sub> in the Chinese seawaters

海域	站位	表层浓度/ $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$		底层浓度/ $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$		时间	参考文献
		饱和度/%		饱和度/%			
		范围	平均值	范围	平均值		
北黄海	59	5.12~39.73	12.02±5.71	/	/	2006-08	[30]
		233.1~1679.7	515.2±231.5				
东海	21	2.75~49.0	9.49±11.00	/	/	2003-09	[11]
		148~2490	487±555				
南海北部	22	2.80~22.0	7.9±4.7	/	/	2008-08—2008-09	[35]
		/	426±257				
渤海	28	3.37~11.46	5.87±2.02	4.38~47.77	9.55±8.17	2008-08	本文
		164~560	288±99	212~2228	448±390		

注“/”表示文中没有数据

### 3.3 影响夏季渤海溶解 CH<sub>4</sub> 分布的因素

研究表明, 河流中溶解 CH<sub>4</sub> 处于高度过饱和状态, 浓度为 5~153 000 nmol/L<sup>[36-39]</sup>, 富 CH<sub>4</sub> 河水的输入是陆架海 CH<sub>4</sub> 的重要源<sup>[40-42]</sup>。渤海沿岸河流众多, 主要有黄河、海河、滦河等, 年平均径流量在 650 亿 m<sup>3</sup>/a 以上, 其中黄河的多年平均径流量达 338.5 亿 m<sup>3</sup>/a<sup>[43]</sup>。为考察河流输入对渤海溶解 CH<sub>4</sub> 的影响, 选取径流量最大的黄河为研究对象, 于 2008-11—2009-12 每月在黄河下游垦利定点观测了黄河溶解 CH<sub>4</sub> 的浓度, 同时收集与垦利直线距离约 29 km(沿黄河距离约 34.2 km)处利津站的黄河流量数据<sup>[44]</sup>。黄河溶解 CH<sub>4</sub> 浓度

和流量的月变化见图 5。

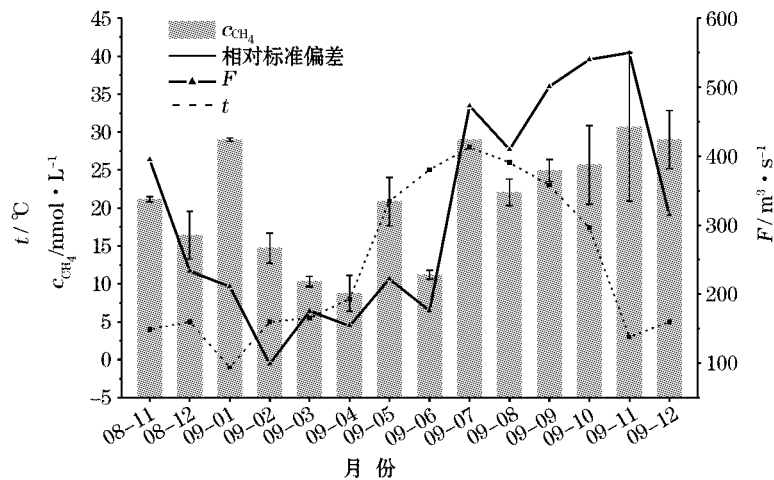


图 5 黄河垦利溶解甲烷浓度和黄河利津站径流量的年变化

Fig. 5 Annual variations of the dissolved methane concentrations at Kenli and the river discharge measured at Station Lijin in the Yellow River

黄河溶解  $\text{CH}_4$  浓度具有明显的季节变化,其在 1 月和 7 月最高,4 月最低,2008 年 11 月和 2009 年 5 月的浓度基本一致,整个观测期间  $\text{CH}_4$  浓度变化范围为  $8.7\sim 30.7\text{ nmol/L}$ ,平均浓度为  $21.0\text{ nmol/L}$ 。图 5 显示,除少数月份(1 月、2 月)外,黄河水中溶解  $\text{CH}_4$  浓度( $c_{\text{CH}_4}$ )和径流量( $F$ )具有较为一致的变化趋势( $c_{\text{CH}_4}=0.044F+4.71, r^2=0.85, n=11$ )。1 和 2 月溶解  $\text{CH}_4$  浓度明显更多受到水温的影响:水体中  $\text{CH}_4$  的溶解度随温度的降低而升高<sup>[45]</sup>,1 月水温最低,黄河水面上布满了冰凌,故其溶解  $\text{CH}_4$  浓度为最高值。而温度也影响  $\text{CH}_4$  的产生速率,因此沉积物的产生和释放可能是导致 2009 年 7 月的溶解  $\text{CH}_4$  浓度较高的原因,另外 7 月  $\text{CH}_4$  采样时间在黄河调沙后,调沙期间漫滩河水携带的高浓度  $\text{CH}_4$  可能会对其产生影响。4 月黄河水处于干涸状态,采样地点的黄河有大半露出泥土,月径流量只有约  $154\text{ m}^3/\text{s}$ ,高于 2 月,远低于除 6 月(径流量约为  $174\text{ m}^3/\text{s}$ )外的其它月份,其溶解  $\text{CH}_4$  的浓度也最低。研究黄河径流量和水温与黄河溶解  $\text{CH}_4$  浓度的准确关系,需要对黄河进行长期的月采样。

根据所测  $\text{CH}_4$  浓度和利津站月平均流量,估算出黄河向渤海的  $\text{CH}_4$  总输入量为  $2.22\times 10^5\text{ mol/a}$ 。研究表明,水体中  $\text{CH}_4$  浓度与悬浮颗粒物呈负相关关系,悬浮颗粒物的存在会促进  $\text{CH}_4$  的氧化,使  $\text{CH}_4$  的溶解度大大降低<sup>[45]</sup>。黄河是世界上泥沙含量最高的河流,利津站输沙量多年(1950—2004)平均值高达  $8.023\times 10^8\text{ t}^{[46]}$ ,其年径流量为长江的 6.1%,输沙量却为长江的 3.5 倍<sup>[47]</sup>。受泥沙含量高的影响,黄河溶解  $\text{CH}_4$  浓度比长江等河流低的多,如长江溶解  $\text{CH}_4$  的浓度范围为  $16.2\sim 126.2\text{ nmol/L}$ ,平均值为  $(71.6\pm 36.3)\text{ nmol/L}^{[15]}$ ,是黄河的 4 倍多,同时近年来黄河径流量较小,因此黄河输入对渤海  $\text{CH}_4$  分布的影响不如长江对东海的影响明显。可以推测渤海周边其它河流的溶解  $\text{CH}_4$  浓度比黄河要高,因此河流输入对渤海溶解  $\text{CH}_4$  的分布有重要影响。

除了河流输入外,渤海沿岸还分布着 90 多个排污口、许多重要港口和养殖区<sup>[48]</sup>,富含 COD 的工业污水和生活废水的输入对渤海溶解  $\text{CH}_4$  的分布产生一定的影响。在胶州湾进行的研究表明:胶州湾周边各个污水处理厂排放废水中溶解  $\text{CH}_4$  的浓度高达  $317\sim 421\text{ nmol/L}$ ,而胶州湾内溶解  $\text{CH}_4$  的浓度范围一般为  $5\sim 40\text{ nmol/L}^{[14]}$ ,污水对胶州湾溶解  $\text{CH}_4$  的贡献达到  $26.0\times 10^3\text{ mol/a}$ 。在排污比较多的河口区还发现甲烷浓度和 COD 含量显著相关,因此污水排放对于近海溶解  $\text{CH}_4$  的影响是不可忽视的。资料显示近年来,大连排放的 COD 入海通量约为  $14.0\text{ 万 t/a}$ ,秦皇岛和唐山排放的 COD 入海通量约为  $19.8\text{ 万 t/a}^{[43]}$ 。因此河北近岸海域、大连西部近岸海域表层溶解  $\text{CH}_4$  浓度出现高值可能与城市和港口的污水排放有一定的关系。据有

关资料,秦皇岛市有 2 个 A 级污染入海排污口<sup>[49]</sup>,排入的污水和其它工业废水致使 2008 年夏、秋季秦皇岛沿岸海域在所本文调查的海域内污染最为严重。此外,2008 年 7 月秦皇岛沿岸海域发生了油污染事故<sup>[50]</sup>,对其溶解 CH<sub>4</sub> 浓度呈现高值可能有一定影响。

CH<sub>4</sub> 可以由细菌作用在富含有机物的缺氧沉积物中产生并通过沉积物-水界面交换扩散至底层海水中<sup>[51,52]</sup>,其产生速率有较大的时空变化,范围为(48~2 600) μmol/(m<sup>2</sup>·d)<sup>[53]</sup>,且很大程度上取决于可降解的有机质的量。如,1995 年黑海西北近岸沉积物 CH<sub>4</sub> 的释放通量为(90.5~271) μmol/(m<sup>2</sup>·d)<sup>[54]</sup>,2002 年 4 月长江口 CH<sub>4</sub> 的沉积物释放通量为(1.91~2.42) μmol/(m<sup>2</sup>·d)<sup>[21]</sup>。我们所测得夏季渤海底层海水中溶解 CH<sub>4</sub> 浓度明显高于表层,可能与沉积物中甲烷的产生和释放有关。如,夏季渤海表、底层海水溶解 CH<sub>4</sub> 浓度高值均出现在秦皇岛近岸海域,且正位于此处的 B04 站底层 CH<sub>4</sub> 浓度出现异常高值。2000 年以后秦皇岛废水排放总量在 1 亿 t/a 以上,其中含有大量 COD<sup>[43]</sup>,有机物进入渤海后在分解过程中大量消耗海水中的溶解氧,且此区域底层沉积物以粘土质软泥为主,易造成不透气的厌氧环境,有利于有机质的保存<sup>[55]</sup>,从而导致 B04 站底层有大量缺氧沉积物,产甲烷菌可能在此沉积物中产生大量 CH<sub>4</sub> 并扩散至表层。大连西岸表、底层海水中较高浓度的 CH<sub>4</sub> 也可能与沉积物释放有关。

另外,温度也是影响渤海溶解 CH<sub>4</sub> 的因素,在本次调查中除去 B04 站异常高值外,底层 CH<sub>4</sub> 浓度与温度有一定的相关性( $c=0.12t^2-7.16t+107.37, r^2=0.665$ )。研究证明温度对产生甲烷的微生物活动有影响:温度每升高 10 °C,CH<sub>4</sub> 的产生速率升高(2.4±1.0)mmol/(m<sup>2</sup>·d)<sup>[56]</sup>。

渤海是一个半封闭型海湾,水浅、水动力活跃,受陆源因素影响强烈,故其溶解 CH<sub>4</sub> 的产生和分布受众多因素的影响,较为复杂,且表层甚于底层。鉴于渤海不同区域不同的沉积物类型和水深,今后可分区域分季节讨论其溶解 CH<sub>4</sub> 的产生和分布,以期更准确地研究和估算渤海海域对于全球 CH<sub>4</sub> 释放的贡献。

## 4 结 论

1) 夏季渤海底层海水溶解 CH<sub>4</sub> 浓度普遍高于表层且变化幅度较表层大,但 CH<sub>4</sub> 浓度分布较表层单一。在秦皇岛近岸海域底层出现 CH<sub>4</sub> 浓度异常高值,有 CH<sub>4</sub> 的强源,反映出城市排污对于渤海溶解 CH<sub>4</sub> 的影响。其余 CH<sub>4</sub> 浓度较高值大多出现在近岸和湾口处。

2) 夏季渤海表、底层海水中溶解 CH<sub>4</sub> 的分布明显受陆源输入和沉积物释放的影响。根据黄河溶解 CH<sub>4</sub> 浓度和河水径流量估算得到采样期间黄河向渤海的输入 CH<sub>4</sub> 量约为 1.73×10<sup>5</sup> mol。

3) 夏季渤海各个站位 CH<sub>4</sub> 均呈过饱和状态,是大气的净源。根据渤海的面积,估算出夏季渤海 CH<sub>4</sub> 的释放量为(3.6~9.3)×10<sup>8</sup> g。

### 参考文献 (References):

- [1] IPCC. Summary for policymakers[C]//SOLOMON S, QIN D, MANNING M, et al. Climate change 2007: the physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007: 1-18.
- [2] CRUTZEN P J. Methane's sinks and sources [J]. Nature, 1991, 350(6317): 380-381.
- [3] 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.
- [4] BANGE H W, BARTELL U H, RAPSOMNIKIS 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(4): 465-480.
- [5] REEBURGH W S. Oceanic Methane Biogeochemistry[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2): 486-513.
- [6] HASHIMOTO S, GOJO K, HTKOTA S. Nitrous oxide emissions from costal waters of Tokyo Bay[J]. Marine Environmental Research, 1999, 47(3): 213-223.
- [7] AMUOROUX 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.
- [8] HOLMES M E, SANSONE F J, RUST T M, et al. Methane Production, Consumption, and air-sea exchange in the open ocean; an evaluation based on carbon isotopic ratios[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(1): 1-10.
- [9] 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, doi:10.1029/2004JC002268.
- [10] ZHANG F. The distributions and air-sea exchange fluxes of methane and nitrous oxide in Yellow Sea and the Yangtze River Estuary [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2007: 13-31. 张峰. 黄海及长江口海域溶存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, 2007: 13-31.
- [11] 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.
- [12] ZANG J Y. Dissolved methane in sea water of the East China Sea[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1998, 20(2): 52-59. 臧家业. 东海海水中的溶存甲烷[J]. *海洋学报*, 1998, 20(2): 52-59.
- [13] XU J. Studies on distributions and sea-to-air fluxes of dissolved nitrous oxide and methane in the South China Sea, Yellow Sea and Yangtze River Estuary[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2006: 12-26. 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: 12-26.
- [14] ZHANG G L, ZHANG J, XU J, et al. Distributions, land-source input and atmospheric fluxes of methane in Jiaozhou Bay [J]. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 2007, (6): 645-654. DOI:10.1007/s11267-007-9126-x.
- [15] BANGE H W, DAHLKE S, RAMESH R, et al. Seasonal study of methane and nitrous oxide in the coastal waters of the southern Baltic Sea[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1998, 47(6): 807-817.
- [16] CHEN C T A, WANG S L, LIU X X, et al. Hydrogeochemistry and greenhouse gases of the Pearl River, its estuary and beyond[J]. *Quaternary International*, 2008, 186(1): 79-90.
- [17] SHEN W Z. Geographic space in China's coastal waters[M]. Beijing: Ocean Press, 2006. 沈文周. 中国近海空间地理[M]. 北京: 海洋出版社, 2006.
- [18] SUN S P. China's coastal marine area[M]. Beijing: Ocean Press, 2006. 孙湘平. 中国近海区域海洋[M]. 北京: 海洋出版社, 2006.
- [19] SU J L. China's coastal hydrology[M]. Beijing: Ocean Press, 2005. 苏纪兰. 中国近海水文[M]. 北京: 海洋出版社, 2005.
- [20] SONG J M. China's coastal biogeochemistry[M]. Jinan: Shandong Science & Technology Press, 2004. 宋金明. 中国近海生物地球化学[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 2004.
- [21] ZHANG G L. Studies on biogeochemistry of dissolved methane and nitrous oxide in the coastal waters of China[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2004, 40-41. 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, 40-41.
- [22] LISS P S, MERLIVAT L G. Air-sea gas exchange rates; 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.
- [23] WIESENBURG D A, GUINASSO N L Jr. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide and hydrogen in water and seawater [J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 1979, 24(4): 356-360.
- [24] WANNINKHOF R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97 (C5): 7373-7382.
- [25] ZHANG L J, ZHANG Y. The distribution of partial pressure of CO<sub>2</sub> in the Bohai Sea in summer[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2008, 38(4): 635-639. 张龙军, 张云. 夏季渤海表层海水 pCO<sub>2</sub> 分布特征[J]. *中国海洋大学学报*, 2008, 38(4): 635-639.
- [26] SHALINI A, RAMESH R, PURVAJAR, et al. Spatial and temporal distribution of methane in an extensive shallow estuary, South India[J]. *Journal of Earth System Science*, 2006, 115(4): 451-460.
- [27] KITIDIS V, TIZZARD L, UHER G, et al. The biogeochemical cycling of methane in Ria de Vigo, NW Spain; Sediment processing and sea-air exchange[J]. *Journal of Marine Systems*, 2007, 66(1-4): 258-271.
- [28] PATRA P K, LAL S, VENKATARAMANI S, et al. Seasonal variability in distribution and fluxes of methane in the Arabian Sea[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103(C1): 1167-1176.
- [29] BANGE H W, RAPSOMANIKIS S, ANDREAE M O. The Aegean sea as a source of atmospheric nitrous oxide and methane[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 53(1): 41-49.
- [30] YANG J, ZHANG G L, ZHENG L X, et al. Seasonal variation of fluxes and distributions of dissolved methane in the North Yellow Sea [J]. *Continental Shelf Research*, 2010, 30: 187-192
- [31] OUDOT C, JEAN-BAPTISTE P, FOURRE E, et al. Transatlantic equatorial distribution of nitrous oxide and methane[J]. *Deep-Sea Research*, 2002, 49(7): 1175-1193.

- [32] SANSON F J, POPP B N, GASC A, et al. Highly elevated methane in the Eastern Tropical North Pacific and associated isotopically enriched fluxes to be atmosphere[J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(24): 4567-4570.
- [33] KOCK A, GEBHARD T S, BANGE H W. Methane emissions from the upwelling area off Mauritawa (NW Africa)[J]. *Biogeosciences Discussions*, 2008, 5(1): 297-315.
- [34] JONES R. D. Carbon monoxide and methane distribution and consumption in the photic zone of the Sargasso sea[J]. *Deep-sea Research*, 1991, 38(6): 625-635.
- [35] ZHAO J. Methane and nitrous oxide in the Changjiang and typical Waters in eastern part of Hainan[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009. 赵静. 长江和海南东部典型水体中溶存甲烷和氧化亚氮的分布与释放[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [36] NIRMAL RAJKUMAR A, BARNES J, RAMESH R, et al. Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56(12): 2043-2051.
- [37] 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.
- [38] MIDDELBURG J J, NIEUWENHUIZE J, IVERSEN N, et al. Methane distribution in European tidal estuaries[J]. *Biogeochemistry*, 2002, 59(1-2): 95-119.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] ZHANG G L, ZHANG G 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.
- [42] 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.
- [43] WANG X L, CUI Z G, LI K Q, et al. Study on estimation of COD flux allocation capacity in Bohai [J]. *Marine Environmental Science*. 2009, 28(5): 497-500. 王修林, 崔正国, 李克强, 等. 渤海 COD 入海通量估算及其分配容量优化研究[J]. *海洋环境科学*, 2009, 28(5): 497-500.
- [44] The Bureau of Hydrology (Information Center of Water Resources). River and rainfall information-Yellow River Information [EB/OL]. [2009-03-01]. [http://xxfb.hydroinfo.gov.cn/nindex\\_dataList.jsp?type=1&divMode=2&strIndx=2](http://xxfb.hydroinfo.gov.cn/nindex_dataList.jsp?type=1&divMode=2&strIndx=2). 水利部水文局(水利信息中心). 全国水雨情信息-黄河实时水情[EB/OL]. [2009-03-01]. [http://xxfb.hydroinfo.gov.cn/nindex\\_dataList.jsp?type=1&divMode=2&strIndx=2](http://xxfb.hydroinfo.gov.cn/nindex_dataList.jsp?type=1&divMode=2&strIndx=2).
- [45] ABRIL G W, COMMARIEU M V, Guérin F. Enhanced methane oxidation in an estuarine turbidity maximum[J]. *Limnology and Oceanography*, 2007, 52(1): 470-475.
- [46] MA Y. Preliminary Study about the effect on the ecological environment of Yellow River Estuary and its adjacent area caused by the change of Yellow River runoff[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2006. 马媛. 黄河入海径流量变化对河口及临近海域生态环境影响研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006.
- [47] LI F, ZHANG X R. Impact of the variation of water and sediment fluxes on sustainable use of marine environment and resources in the Yellow River and adjacent sea I. Reason for the cut-off water flow and large decrease of runoff and developing trend of them[J]. *Studia Marine Sinica*, 2001, 4: 51-59. 李凡, 张秀荣. 黄河入海水、沙通量变化对黄河河口及临近海域环境资源可持续利用的影响 I. 黄河入海径流量锐减和断流的成因及其发展趋势[J]. *海洋科学集刊*, 2001, 4: 51-59.
- [48] National Marine Environmental Monitoring Center. 2008 the Marine Environment Quality Bulletin of China[EB/OL]. [2009-01-19]. <http://www.mem.gov.cn/ziliao/download/qualityBulletin/2008年中国海洋环境质量公报.pdf> 国家海洋环境监测中心. 2008年中国海洋环境质量公报[EB/OL]. [2009-01-19]. <http://www.mem.gov.cn/ziliao/download/qualityBulletin/2008年中国海洋环境质量公报.pdf>
- [49] Department for Land & Resources, Hebei Province. 2009 Environment Quality Bulletin of Hebei Province[EB/OL]. [2010-09-10]. <http://www.hebgt.gov.cn/apps/cms/docforward.do?id=4810>. 河北省国土资源厅. 2009年河北省海洋环境质量公报[EB/OL]. [2010-09-10]. <http://www.hebgt.gov.cn/apps/cms/docforward.do?id=4810>.
- [50] National Marine Data & Information Service. 2008 Environment Quality Bulletin of Bohai Sea[EB/OL]. [2009-09-10]. <http://www.coi.gov.cn/hygb/dfhjzl/2008/bh/>. 国家海洋信息中心. 2008年渤海环境质量公报[EB/OL]. [2009-09-10]. <http://www.coi.gov.cn/hygb/dfhjzl/2008/bh/>.
- [51] 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.

- [52] MARTENS C P, KLUMP J V. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin- I. Methane sediment-water exchange process [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 471-490.
- [53] SCRANTON M I, PARTRICLC C, ANGELIS P I, et al. The importance of episodic events in controlling the flux of methane from an anoxic basin[J]. *Global Geochemical Cycles*, 1993, 7: 491-507.
- [54] 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.
- [55] MA H B, SONG J M, MA X X, et al. Nitrogen forms and their functions in recycling of the Bohai Sea sediments[J]. *Geochimica*, 2003, 32(1): 48-54. 马红波, 宋金明, 吕晓霞, 等. 渤海沉积物中氮的形态及其在循环中的作用[J]. *地球化学*, 2003, 32(1): 48-54.
- [56] KELLY C A, CHYNOWETH D P. The contributions of temperature and of the input of organic matter in controlling rates of sediment methanogenesis[J]. *Limnology and Oceanography*, 1981, 26: 891-897.

## Study on Distributions and Flux of Methane Dissolved in the Bohai Sea in Summer

LI Pei-pei, ZHANG Gui-ling, ZHAO Yu-chuan, LIU Su-mei

(*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:** The survey was carried out in a large area of the Bohai Sea in the period from 26 August to 11 September 2008. Water samples were collected in the surface layer and bottom layer respectively at 28 stations and also in the intermediate layer at some stations to measure the dissolved methane ( $\text{CH}_4$  for short) concentration. It is shown in the results that saturation degree and concentration of  $\text{CH}_4$  in the surface and bottom layers vary in a large range. The highest value occurs in the area adjacent to Qinhuangdao, and it means that the human activities have an effect on the sea area. All the  $\text{CH}_4$  concentrations and saturation degrees measured in the bottom layer are higher than those in the surface layer. The estimated  $\text{CH}_4$  flux between air and sea varies between  $(3.1 \pm 1.6)$  and  $(8.1 \pm 4.2) \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ .  $\text{CH}_4$  is oversaturated in either the surface layer or the bottom layer. Therefore the Bohai Sea is a source of net  $\text{CH}_4$  to atmosphere.

**Key words:** the Bohai Sea; methane; distribution; air-sea exchange flux; the Yellow River

**Received:** August 31, 2009