

桑沟湾春、秋季溶存 CH₄ 的分布及海-气交换通量

侯 静^{1,2}, 张桂玲^{1,2*}, 叶旺旺^{1,2}, 宋 达^{1,2}, 孙明爽^{1,2}

(1. 中国海洋大学, 山东 青岛 266100; 2. 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: 分析 2013-10、2014-05 和 2015-05 对桑沟湾 3 个航次的调查中采集的表、底层海水样品, 研究该海域海水中溶解 CH₄ 的分布特征及海-气交换通量。结果表明: 春、秋季桑沟湾水体中 CH₄ 浓度范围为 3.0~356.4 nmol · L⁻¹, 底层浓度高于表层。由于水温的季节变化和陆源输入的影响, 秋季表、底层平均 CH₄ 浓度是春季的 3~7 倍。受养殖活动的影响, 贝藻混养区表、底层 CH₄ 均高于其他养殖区和湾外。2013-10、2014-05 和 2015-05 桑沟湾表层海水 CH₄ 的平均饱和度分别为 (2 704 ± 2 532)%, (330 ± 276)% 和 (858 ± 417)%, 表现为秋季高于春季。根据 W2014 公式估算出桑沟湾春、秋季表层海水 CH₄ 海-气交换通量范围为 3.9~19.9 μmol · m⁻² · d⁻¹, 根据 N2000 公式估算出春、秋季表层海水 CH₄ 海-气交换通量范围为 5.5~20.6 μmol · m⁻² · d⁻¹, 表明春、秋季桑沟湾是大气 CH₄ 的源区。

关键词: 桑沟湾; 甲烷; 分布特征; 海-气交换通量

中图分类号: P734

文献标识码: A

文章编号: 1671-6647(2017)02-0267-11

doi: 10.3969/j.issn.1671-6647.2017.02.011

甲烷(CH₄)是大气中含量最丰富的有机气体, 作为一种强有力的温室气体, 它对地球大气层变暖有很重要作用。自工业革命以来, 大气中的 CH₄ 已经从 1750 年的 722 × 10⁻⁹ 增长到了 2011 年的 1 803 × 10⁻⁹, 增长了 1.5 倍^[2]。大气中 CH₄ 的变化, 表明了 CH₄ 源和汇的失衡。而海洋作为大气 CH₄ 自然源之一, 存在很大的时空差异性, 全球海洋所释放总量的 75% 主要来自于高生产力的海湾、河口和陆架等海域^[3-4]。普遍认为海湾区 CH₄ 的浓度会随着人类活动(例如密集的水产养殖活动)的增强而增加。近年来随着渔业产量连续下降, 为了满足日益增长海鲜需求, 水产养殖已经成为世界上发展最快的食品生产行业, 在过去的 50 a 里养殖海产品产量增加近 60 倍^[5]。由水产养殖业的快速发展带来了不可忽视的环境问题, 例如温室气体的释放。目前对于海水中 CH₄ 的研究主要集中在河口和陆架区, 对于浅海养殖区中溶存 CH₄ 的研究罕有报道。目前还没见有关桑沟湾甲烷的研究报道, 为此我们基于 2013-10、2014-05 和 2015-05 在桑沟湾海域的调查资料, 对该养殖区春、秋两季表、底层海水中溶存 CH₄ 的分布特征及其影响因素作了初步的探讨, 并估算了研究区春、秋季 CH₄ 的海-气交换通量。

1 材料与方法

1.1 研究海域

桑沟湾(图 1)地处山东半岛东端, 面临黄海, 是一个湾口朝东的半封闭型的海湾, 该湾水域总面积约为

收稿日期: 2016-03-16

资助项目: 国家重点基础研究发展规划项目——多重压力下近海生态系统的可持续产出与适应性管理的科学基础(2011CB409802)

作者简介: 侯 静(1990-), 女, 河北邯郸人, 硕士研究生, 主要从事海洋环境科学方面研究. E-mail: houjingjiayou@126.com

* **通讯作者:** 张桂玲(1972-), 女, 山东青岛人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事海洋生物地球化学方面研究. E-mail: guilingzhang@ouc.edu.cn

(高 峻 编辑)

144 km², 湾口宽 11.5 km, 岸线长 74.4 km, 湾内水深较浅, 平均水深 7~8 m, 最大水深 18 m^[6]。桑沟湾属于不规则半日潮, 最大潮差为 3.5 m。桑沟湾主要受黄海沿岸流的影响, 通常情况下, 方向由北向南, 海流经北岸进入, 沿南岸流出^[7]。入湾的河流主要有沽河、十里河、桑干河、巴河, 均属季节性雨源河流, 每逢雨季, 河流暴涨, 年平均径流量为 $(1.7\sim 2.3)\times 10^8\text{ m}^3$ ^[8]。其中, 沽河是径流量最大的河流, 占到总径流量的 70%。桑沟湾作为中国北方最大的水产养殖基地, 已经开展水产养殖超过 30 a, 全湾近 60% 的面积用来从事贝类和海带的养殖。目前桑沟湾海水养殖主要分为海带养殖区、贝类养殖区和海带贝类混养区三个部分, 主要养殖品种有栉孔扇贝(湿重约 $15\ 000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$)、太平洋牡蛎(约 $60\ 000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$)、皱纹盘鲍等经济贝类和海带(干重约 $84\ 500\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$)^[9]。在湾口外或水深较大、水流较急海域以养殖海带为主, 湾内水浅处以海带和贝类(扇贝、牡蛎等)间养或以贝类养殖为主^[10-11]。其中海带每年 11 月初下苗, 次年 7 月之前完成收获, 在海带生长期, 它们会与浮游植物竞争溶解无机氮(DIN)。而贝类的养殖周期是早春到 11 月, 在此期间, 它们会滤食和吸收颗粒物, 降解浮游植物, 尤其是牡蛎, 在 8 月的产卵期, 它们将要消耗更多的能量和储存物质^[12]。

1.2 调查站位

于 2013-10, 2014-05 和 2015-05 搭乘渔船对桑沟湾进行大面调查, 以研究密集水产养殖海湾中溶存 CH₄ 的时空变化。各航次的大面调查站位如图 1 所示, 其中 2014-05 只在每个养殖区的 1 或 2 个站位采集样品(鱼类养殖区: SG-13; 牡蛎养殖区: SG-11; 扇贝养殖区: SG-15; 贝藻混养区: SG-5, SG-6; 海带养殖区: SG-3, SG-4; 湾外: SG-4⁺), 由于海况限制, 2013-10 在靠近湾外的 4 个站位(包括 SG-1, SG-2, SG-2⁺, SG-4⁺)没有采底层样品。采样站位的水深为 5~18 m。

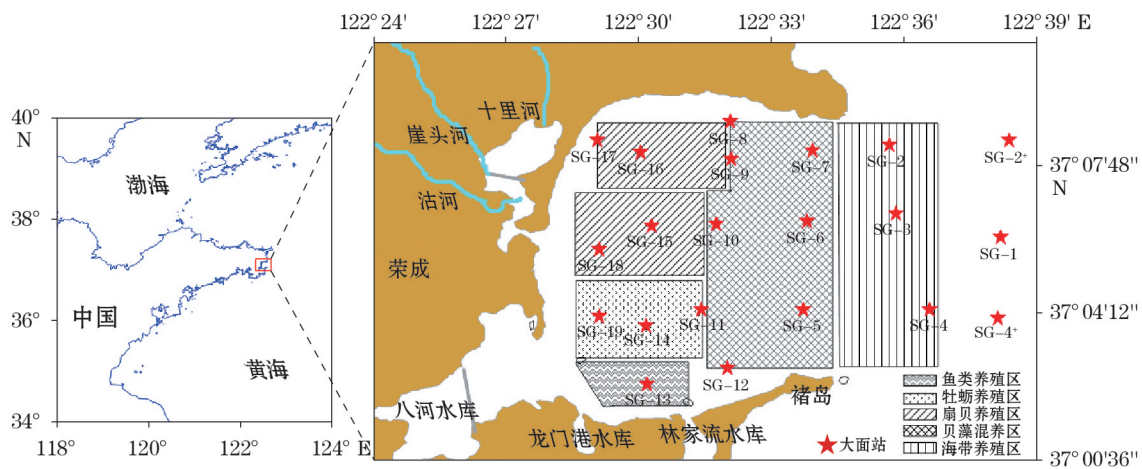


图 1 桑沟湾主要养殖活动和采样站位

Fig.1 Location of the Sanggou Bay, the main aquaculture practices and sampling locations

1.3 样品的采集及分析方法

1.3.1 海水样品采集

用 5 L 的有机玻璃采样器采取表、底层海水样品, 在采样前先用海水冲洗样品瓶 3 次, 然后用硅胶管将水样尽快转移至样品瓶(体积约为 116.5 mL)中, 注入速度要快, 但又不使瓶中产生气泡。当水样溢出瓶体积的一半时, 将硅胶管慢慢提出, 迅速加入 1 mL 饱和 HgCl₂ 溶液以抑制微生物活动。然后用带聚四氟乙烯内衬的橡胶塞和铝盖将瓶口密封, 将样品瓶上下颠倒几次, 以使 HgCl₂ 均匀分散开。每个采样深度样品均采双样, 并倒置于暗处常温保存^[13]。返回陆地后, 2 个月内完成测定^[14]。各层次的盐度、温度等参数由多参数水质分析仪(德国 WTW 公司 350i 型)现场测定; 风速、气温、气压等参数由手持式风速计(中国台湾衡欣

公司 AZ8909 型)测定。

1.3.2 海水中溶存 CH₄ 的测定

海水样品中溶存 CH₄ 采用吹扫捕集-气相色谱法测定^[11]。样品用高纯 N₂ 吹扫后首先进入装填有无水氯化钙(CaCl₂)的干燥管中除去水蒸汽,随后进入填有 Porapark-Q(80/100 目)填料并置于液氮中的不锈钢吸附管中富集 7 min,富集结束后,将吸附管迅速加热到 100 °C,被吸附的 CH₄ 经解析后,选用日本带有 FID 检测器的气相色谱(日本岛津公司 GC-14B 型)进行测定。色谱柱为 300 mm×3 mm 的不锈钢填充柱(内填 80/100 目的 porapark-Q 填充材料),柱温为 50 °C,进样口温度为 100 °C,检测器温度为 175 °C,所用载气为高纯 N₂,流量为 50 mL·min⁻¹。FID 的响应采用加入一定体积分数的 CH₄ 标气(2.05×10⁻⁶,4.02×10⁻⁶ 和 49.9×10⁻⁶,CH₄/N₂,国家标准物质中心)进行校正。因 FID 检测器的响应信号与 CH₄ 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 CH₄ 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,本方法^[3-4]的精密度<3%。

1.3.3 饱和度和海-气交换通量的计算

海水中溶存 CH₄ 的饱和度(R, %)和海-气交换通量(F, μmol·m⁻²·d⁻¹)的计算:

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

$$F = K_w (C_{\text{obs}} - C_{\text{eq}}), \quad (2)$$

式中,C_{obs}是海水中溶存 CH₄ 的观测值,C_{eq}是利用现场温度、盐度和溶解度数据^[15]计算的表层海水与大气达到平衡时溶解 CH₄ 的浓度。由于在这些航次中没有测定大气 CH₄ 的浓度,因此各个航次均采用 NOAA/ESRL 全球观测项目(<http://www.esrl.noaa.gov/gmd>)提供的数据^[16]来计算大气 CH₄ 的浓度。根据 LLN(中国台湾 鹿林)、TAP(韩国 Tae-ahn)和 SDZ(中国 上甸子)三个观测站的数据得到 2013-10,2014-05 和 2015-05 调查航次期间大气 CH₄ 的平均含量分别为 1.934×10⁻⁶,1.921×10⁻⁶,1.912×10⁻⁶。计算表明,大气 CH₄ 含量为(1.85~1.95)×10⁻⁶时,所计算得到的海-气交换通量的差异小于(±2)%,因此采用从监测网中所取得的年平均大气 CH₄ 浓度来计算海-气交换通量是可行的。K_w是气体交换速率(cm·h⁻¹),是风速和 Sc(水的动力黏度与待测气体分子扩散速率之比)的函数。K_w可以根据各种经验方程来获得,早期研究常用 1986 年 Liss 和 Merlivat 公式^[17]和 1992 年 Wanninkhof 公式^[18](分别简称 LM86 和 W92 公式),根据这 2 个公式计算的 K_w 值分别代表了海-气交换通量的较高和较低估计值。2000 年提出 N2000 气体交换模型来计算的近岸海域海-气交换通量结果^[20],介于 LM86 公式和 W92 公式所得结果之间^[21]。2014 年根据过去 20 a 的调查,改进方法并更新了气体交换和风速之间的关系得出 W2014 公式^[18-19],这个更新反映了在量化气体变化系数方面的进步。因此我们选用这 2 种方法(W2014 和 N2000)分别计算海-气交换通量:

$$K_w = 0.251U_{10}^2 (S_c/660)^{-1/2} \quad \text{短期风速} \quad (\text{W2014}), \quad (3)$$

$$K_w = (0.222U_{10}^2 + 0.333U_{10}) (S_c/660)^{-1/2} \quad (\text{N2000}), \quad (4)$$

式中,U₁₀表示水面上方 10 m 处的风速(m·s⁻¹),CH₄的 S_c=2 039.2-120.31θ+4 209θ²-0.040 43θ³,θ 为表层海水的温度(0~30 °C)。

2 结果与讨论

2.1 桑沟湾海水中溶存 CH₄ 的浓度及与其他海区比较

2013-10,2014-05 和 2015-05 航次桑沟湾表、底层温度和盐度以及 CH₄ 浓度见表 1。春季(2014-05 和 2015-05)表、底层水温低于秋季(2013-10),而秋季表、底层盐度低于春季;秋季表、底层 CH₄ 浓度明显高于春季,并且秋季湾内 CH₄ 的平均浓度是春季的 3~7 倍,在春、秋季底层 CH₄ 浓度均高于表层,尤其在秋季表现得更为明显。2014-05 和 2015-05 虽然都在春季,温度和盐度差别不大,但甲烷浓度仍然存在差异,其中 2015-05 CH₄ 表层和底层浓度分别为(22.6±10.1) nmol·L⁻¹和(25.0±11.0) nmol·L⁻¹; 2014-05 表层和

底层分别为 $(9.3 \pm 7.9) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(12.5 \pm 8.4) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。2015-05 的 CH_4 浓度明显高于 2014-05 的。

中国北方的海湾、河口和陆架区 CH_4 浓度相比,桑沟湾内平均 CH_4 浓度均低于其他海湾相应季节的,如春季桑沟湾表层 CH_4 平均浓度 $(9.3 \pm 7.9) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2014-05)和 $(22.6 \pm 10.1) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2015-05),低于乳山湾的 $(59.9 \pm 7.8) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2007-05)^[22]和胶州湾表层 CH_4 平均浓度 $(41.4 \pm 51.1) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2003-05)^[23]。但是桑沟湾内平均 CH_4 浓度明显高于河口区 CH_4 平均浓度,如长江口 $(7.95 \pm 5.24) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2004-12)^[24]。与陆架区相比,桑沟湾内平均 CH_4 明显高于北黄海春季 $(6.43 \pm 2.52) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2007-04)和秋季 $(12.02 \pm 7.51) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2006-10)^[24]以及东、黄海秋季的 $(5.03 \pm 1.68) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2011-10)^[26]。

表 1 2013-10,2014-05 和 2015-05 桑沟湾表、底层温度($^{\circ}\text{C}$)、盐度以及 CH_4 浓度($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)的变化

Table 1 Water temperature, salinity, and CH_4 concentrations in surface and bottom waters of the Sanggou Bay during 2013-10,2014-05 and 2015-05

日期	站位数	位置	$\theta/^{\circ}\text{C}$	S	$c_{\text{CH}_4}/\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$
2013-10	21	表层	12.9~19.6 (18.6±1.4)	29.7~30.1 (30.0±0.15)	21.5~301.8 (63.8±59.5)
		底层	16.6~19.4 (18.6±0.9)	29.8~30.1 (29.9±0.12)	34.3~356.4 (99.6±81.4)
2014-05	10	表层	10.7~16.1 (13.8±2.2)	29.8~31.1 (30.8±0.4)	3.0~24.9 (9.3±7.9)
		底层	11.4~15.7 (14.1±1.1)	29.9~32.2 (30.5±0.7)	3.0~29.5 (12.5±8.4)
2015-05	21	表层	10.6~17.1 (14.2±2.4)	30.9~31.8 (31.5±0.2)	5.4~43.4 (22.6±10.1)
		底层	10.2~15.4 (12.6±1.80)	31.0~31.5 (31.4±0.1)	5.3~46.7 (25.0±11.0)

注:表中括号内及文中多个站位的平均结果均表示为平均值±标准偏差,由于数据变化范围较大,部分数据可能出现标准偏差大于平均值的现象(为统计学正常情况)

2.2 桑沟湾 CH_4 水平分布

各航次桑沟湾表、底层温度和盐度以及 CH_4 浓度的水平分布如图 2~图 4 所示。2014-05 和 2015-05 表、底层水温呈现相似的分布趋势,由海湾西部沿岸向湾口呈现逐渐降低的趋势,表现出沿岸水温高于外海的特征并呈现明显的梯度变化。秋季由于降温快,并且湾口处受到黄海暖水的影响,温度呈现与春季完全相反的变化趋势,表现为由海湾西部沿岸至湾口逐渐增大。2014-05 桑沟湾表、底层盐度分布特征比较明显,与水温呈现相反的变化趋势,表现为沿岸低于外海的特征;而 2015-05 湾内表、底层盐度分布较均匀,湾内表、底层 S 均为 31.3~31.5。进入秋季之后,随着降雨和陆源输入的影响,表、底层盐度表现为与温度相同的变化趋势,由海湾西部沿岸至湾口逐渐增大,但在海湾西部的大部分站位的 $S < 30$ 。春季表、底层甲烷分布呈现相似的变化趋势,其中 2014-05 表、底层 CH_4 呈现明显的梯度变化($4 \sim 20 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$),即最大值出现在贝藻混养区,分别向海湾西部和湾口方向呈现明显的递减趋势。另外,底层 CH_4 浓度值略高于表层,并且在底层的低温高盐区观察到了 CH_4 浓度的高值;然而在 2015-05 表、底层 CH_4 分布趋势与温度分布呈现相似的趋势,由海湾西部向湾口逐渐递减,海湾西部出现 CH_4 浓度的高值,整个湾口海域为低值区。2013-10 中旬的秋季航次中表、底层 CH_4 浓度呈现了相似的变化趋势,即最大值($>140 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)出现在湾的东北部分,向湾的西南方向逐渐减小。

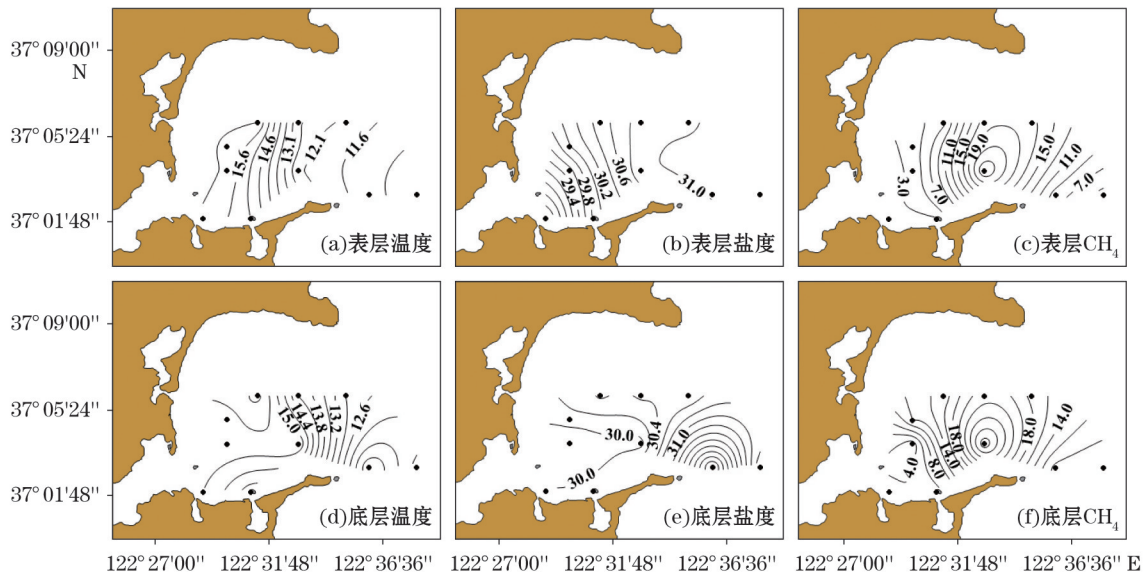


图 2 2014-05 桑沟湾表、底层温度(°C)、盐度及 CH₄ 浓度(nmol · L⁻¹)水平分布

Fig.2 Horizontal distribution of water temperature (°C), salinity and CH₄ concentration (nmol · L⁻¹) in surface and bottom waters of Sanggou Bay during 2014-05

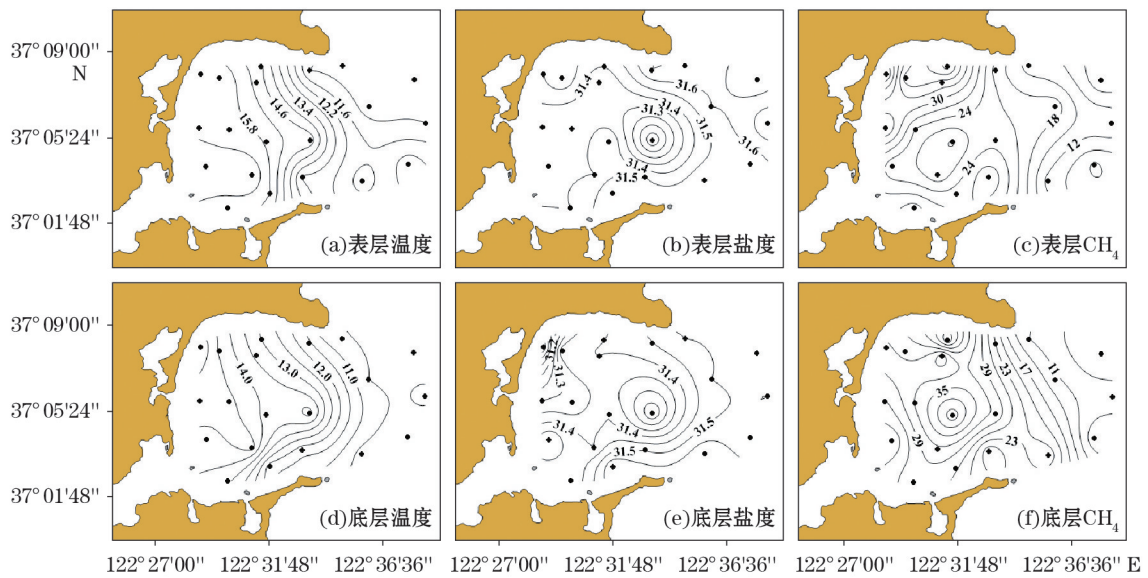


图 3 2015-05 桑沟湾表、底层温度(°C)、盐度及 CH₄ 浓度(nmol · L⁻¹)水平分布

Fig.3 Horizontal distribution of water temperature(°C), salinity and CH₄ concentration(nmol · L⁻¹) in surface and bottom waters of Sanggou Bay during 2015-05

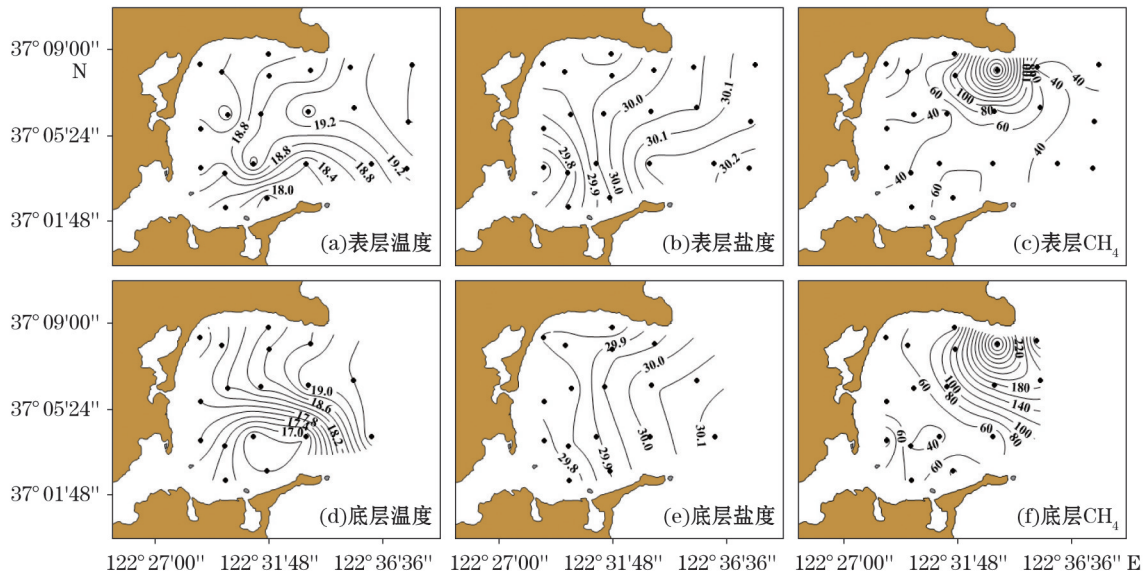


图4 2013-10 桑沟湾表、底层温度(°C)、盐度及CH₄浓度(nmol · L⁻¹)水平分布

Fig.4 Horizontal distribution of water temperature(°C), salinity and CH₄ concentration(nmol · L⁻¹) in surface and bottom waters of Sanggou Bay during 2013-10

2.3 桑沟湾表层 CH₄ 饱和度和海-气交换通量

桑沟湾表层海水中 CH₄ 饱和度变化范围很大(图5),其中2014-05,2015-05和2013-10平均CH₄饱和度分别为(329 ± 275)%,(857 ± 417)%和(2704 ± 2532)%,表现为秋季明显高于春季。该结果表明春季桑沟湾表层水体的平均CH₄饱和度均低于春季胶州湾表层水体平均CH₄饱和度值(1550 ± 1900)%(2003-05)^[23],而秋季表层水体CH₄饱和度值略高于大连湾表层水体CH₄饱和度值(2205.0 ± 2713.3)%(2007-05)^[27]。与陆架区相比,春、秋季桑沟湾表层水体CH₄饱和度值明显高于北黄海春季(200.0 ± 76.9)%(2007-04)和北黄海秋季(248.5 ± 151.9)%(2007-10)^[25],东海春季(141 ± 23.6)%(2001-04)^[14]。3个航次中桑沟湾表层海水中CH₄是过饱和的,表明春、秋季桑沟湾是大气CH₄的一个净源。

在计算海-气交换通量时,最大的不确定因素是气体交换速率,它是根据风速数据和经验方程给出。根据W2014公式估算出3个航次桑沟湾表层水体中CH₄的海-气交换通量分别为(19.9 ± 21.5) μmol · m⁻² · d⁻¹(2014-05),(3.9 ± 4.6) μmol · m⁻² · d⁻¹(2015-05)和(15.0 ± 26.7) μmol · m⁻² · d⁻¹(2013-10),根据N2000公式估算出的结果分别为(20.0 ± 21.6) μmol · m⁻² · d⁻¹(2014-05),(5.5 ± 5.8) μmol · m⁻² · d⁻¹(2015-05)和(20.6 ± 34.9) μmol · m⁻² · d⁻¹(2013-10)(图6)。2组数据对比可知,根据W2014公式所得出的CH₄海-气交换通量数值与根据N2000公式所得出的结果相差不大。虽然2014-05和2015-05桑沟湾甲烷饱和度相差不大,但是其海-气交换通量相差较大,其中前者是后者的4或5倍。这主要是由于风速的不同造成的,其中2014-05调查期间桑沟湾平均风速是(8.4 ± 1.0) m · s⁻¹,而2015-05是(1.4 ± 1.1) m · s⁻¹。

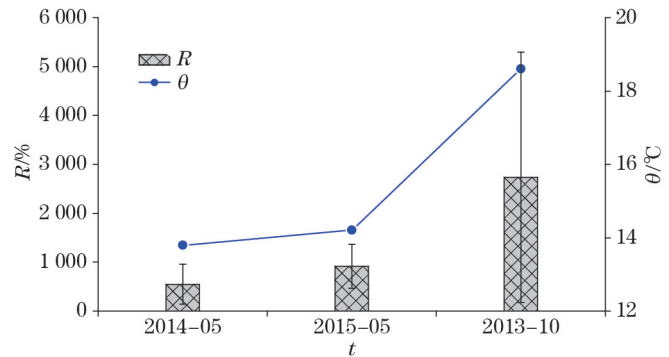


图5 2014-05,2015-05和2013-10桑沟湾表层水温(°C)、CH₄饱和度(%)

Fig.5 Average water temperature(°C), CH₄ saturation(%) in surface waters of Sanggou Bay during 2014-05, 2015-05 and 2013-10

2.4 影响桑沟湾 CH₄ 分布和通量时空变化的因素

桑沟湾水体中 CH₄ 的浓度和饱和度均呈现一定的时空变化,与水温密切相关。春、秋季桑沟湾表、底层水体中平均 CH₄ 浓度与水温呈现良好的相关性, $R(\text{CH}_4) = 12.2\theta - 147.9 (r^2 = 0.89, n = 6)$ 。不同季节的 CH₄ 饱和度和温度呈现良好的相关性, $R(\text{CH}_4) = 438.2\theta - 5407.2 (r^2 = 0.99, n = 3, p < 0.09)$ 。基本表现为随着温度升高, CH₄ 饱和度值逐渐增大。有研究报道,温度对微生物活性和 CH₄ 产生都有重要的影响。它主要是制约有机质的分解、调节参与 CH₄ 产生的微生物活性。并且甲烷排放变化与温度变化密切相关,温度的升高可以增强产甲烷菌的产甲烷过程,低温会导致产甲烷菌以及其他微生物活性降低,从而减少甲烷通量^[28]。

2015-05 桑沟湾底层 CH₄ 浓度与水温呈现良好的相关性, $R(\text{CH}_4) = 4.42\theta - 34.7 (r^2 = 0.89, n = 17)$, 并且春、秋季桑沟湾底层 CH₄ 浓度均高于表层 CH₄ 浓度,在秋季表现的更为明显,底层高值的 CH₄ 可能来源于沉积物的释放,这与专家发现在沉积物中 CH₄ 的产生速率在 0~30 °C 内会随着温度的升高而逐渐增大^[29-31] 是一致的。东海溶存 CH₄ 的分布具有明显的时空变化特征,温度可能是影响 CH₄ 季节性变化的主要因素^[32]。在多样化的生态系统中 CH₄ 的季节性变化特征,即随着季节性温度的升高, CH₄ 的释放量升高^[33]。在桑沟湾的调查结果与前人的研究结果是一致的,表明水温在调节桑沟湾水体中 CH₄ 的分布和季节变化方面有重要作用。

春、秋季桑沟湾盐度全年变化范围不大,但呈现一定的季节变化特征。3 个航次桑沟湾内 CH₄ 浓度与盐度呈现良好的负相关 ($y = -44.6x + 1417.3, r^2 = 0.93, n = 6$), 即随着盐度降低,湾内平均 CH₄ 浓度增大,表明陆源输入也是影响桑沟湾 CH₄ 季节变化的因素之一。盐度的降低与秋季降雨量增加,陆源输入量增大有关,一般入湾的河流中含有丰富的营养物质,能够提高湾内的初级生产力^[34], 因此河流也会直接携带高浓度的 CH₄ 流入湾内进而造成秋季湾内 CH₄ 水平明显高于春季。此外秋季在湾内的东北方向出现湾的高值,一方面因为桑沟湾北岸码头居住人口多,受人类活动及陆源输入影响较为明显;另一方面是受桑沟湾海流的影响,海流方向由湾北部双岛至褚岛嘴,从湾口到湾内流速逐渐减弱,并且存在季节变化,秋季比春季的流速大,底层沉积物再悬浮较剧烈,有利于沉积物释放 CH₄^[35]。

分析各个航次的 CH₄ 浓度数据,发现桑沟湾贝藻混养区水体中 CH₄ 浓度值普遍高于贝类和海带单养区,并且贝类单养区高于海带单养区(图 7),表明不同种类养殖活动可能影响湾内甲烷的产生和分布。在贝藻混养模式下,能够加强有机物和营养物质的循环,创造有利于 CH₄ 产生的条件。贝类(如生蚝和扇贝)能够摄取藻类、颗粒有机物、细菌和其他微生物,而大型藻类(如海带)能够吸收来自贝类排泄的营养盐、有机或者无机的废物^[36]。有研究表明, CH₄ 可以在沉降和悬浮颗粒物、浮游动物和鱼类肠道的厌氧微环境中产生^[37-38], 因此贝类肠道、排泄物中的厌氧微环境可以为 CH₄ 产生提供有利的环境条件。另一方面,来自贝类的排泄粪便和降解的海带残渣以及碎屑所产生的生物沉积,通过栉孔扇贝的生理活动将大量的有机物输送到底层的河床^[39-40]。扇贝和牡蛎养殖区由于多年的贝类养殖,使得其底质的性质和表层结构与海带养殖区相比有机物质含量更高,例如在有牡蛎养殖的区域有机碳的质量分数相比其他养殖区增长了 6 倍^[41-42]。这些有机物在底层的堆积使微生物活动加强,增加了底质对氧的需求,加速了营养物质的再溶出,例如桑沟湾养殖海域沉积物中颗粒有机碳、总氮和总磷的含量变化范围为 0.042%~1.350%,总的趋势是贝类养殖区的大于海带养殖区^[41],这些都为沉积物中甲烷的产生提供了有利的条件。在贝类养殖区和贝藻混养区,底层

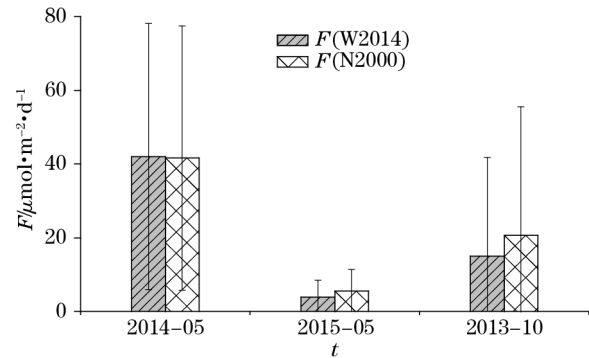


图 6 2014-05, 2015-05 和 2013-10 桑沟湾表层水体海-气交换通量

Fig.6 Average fluxes in surface waters of Sanggou Bay during 2014-05, 2015-05 and 2013-10

甲烷浓度明显高于表层的,显示了沉积物释放的可能影响。此外,由于桑沟湾水深较浅,受风浪的影响较大,这些生物沉积随时可能发生再悬浮,并且会释放大量的营养盐和颗粒有机物到水体中,有利于底层海水中 CH_4 的现场产生。而海带养殖区位于湾口处,桑沟湾湾口水域开阔,在潮汐作用下水交换作用强烈,海-气交换作用较湾内剧烈,并且水体中 CH_4 在与外海水的交换过程中去除的更为迅速,因此贝藻混养区和贝类单养区的 CH_4 明显地高于海带单养区。近年来陆续有研究报道了在富氧表层海水中可能存在甲烷产生的新机制^[43-44]。如,在磷酸盐充足且硝酸盐匮乏的条件下,微生物可以利用 DMSP(dimethylsulfoniopronate 二甲巯基丙酸内盐,一种重要的生源硫化物)作为碳源,而 CH_4 可以作为 DMSP 降解的副产物产生^[43]。来自藻类的 DMSO(dimethyl sulfoxide, 二甲亚砜,一种含硫化合物)也可以作为富氧条件下甲烷产生的前体^[45]。藻类能够产生 DMSP,并且在贝类的养殖条件下能够促进海带释放 DMSP^[46]。因此在桑沟湾贝藻混养的水体中可能含有更高水平的 DMSP 和 DMSO 等甲基化合物,有利于 CH_4 的好氧产生。

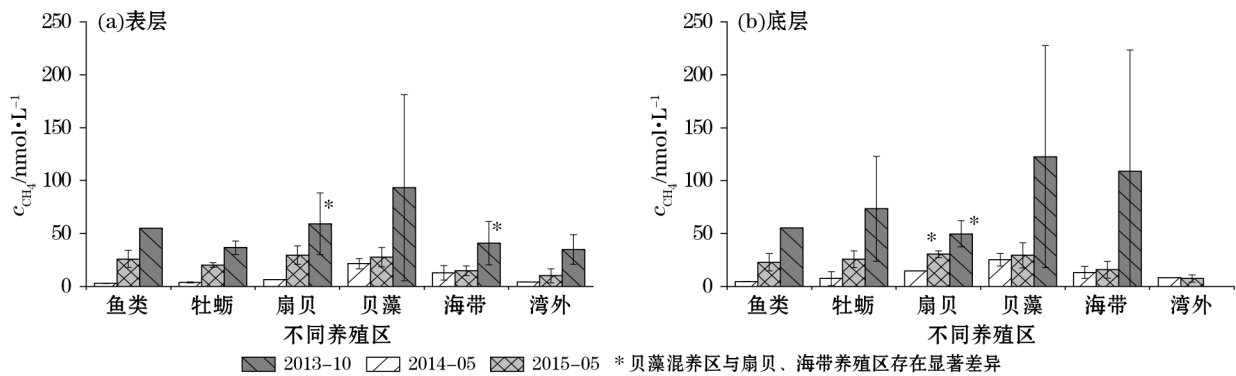


图 7 桑沟湾不同养殖区表、底层平均甲烷浓度($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)对比

Fig.7 Comparison of mean CH_4 concentrations ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$) at the surface and bottom of different culture areas of the Sanggou Bay

3 结 论

通过对 2013-10, 2014-05 和 2015-05 桑沟湾表、底层海水中溶解 CH_4 的分布特征、海-气交换通量及其影响因素的分析, 得到 3 个结论:

1) 桑沟湾海水中溶存的 CH_4 浓度和饱和度存在一定的时空变化, 表现为秋季高于春季, 水温和陆源输入是影响其变化的主要因素。

2) 春、秋季桑沟湾表、底层水体中 CH_4 浓度呈现相似的空间分布, 并且因受养殖活动的影响, 表、底层 CH_4 浓度的高值均出现在贝藻混养区。

3) 春、秋季桑沟湾表层水中的 CH_4 浓度均处于过饱和状态, 因此桑沟湾是大气 CH_4 的净源, 其 CH_4 海-气交换通量为 $4\sim 20\ \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 。

参考文献(References):

- [1] KIRSCHKE S, BOUSQUET P, CIAIS P, et al. Three decades of global methane sources and sinks[J]. Nature Geoscience, 2013, 6(10): 813-823.
- [2] STOCKER T F, QIN D, PLATTNER G K, et al. Climate change 2013: The physical science basis (Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change)[M]. New York: Cambridge University Press, 2014.
- [3] 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(4): 465-480.

- [4] ANDERSON B, BARTLETT K B, FROLKING S, et al. Methane and nitrous oxide emissions from natural sources[R]. Washington, DC: Office of Atmospheric Programs, USEPA, 2010.
- [5] Fisheries and Aquaculture Department. The state of world fisheries and aquaculture, 2006[M]. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2007.
- [6] SUN P X, ZHANG Z H, HAO L H, et al. Analysis of nutrient distribution and potential eutrophication in seawater of the Sanggou Bay [J]. *Advances in Marine Science*, 2007, 25(4): 436-445. 孙丕喜, 张朝晖, 郝林华, 等. 桑沟湾海水中营养盐分布及潜在性富营养化分析 [J]. *海洋科学进展*, 2007, 25(4): 436-445.
- [7] Chinese Gulf Compilation Committee. Chinese Gulf: 3rd Vol.[M]. Beijing: Ocean Press, 1991: 377-424. 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志: 第三分册[M]. 北京: 海洋出版社, 1991: 377-424.
- [8] Bureau of Water Resources and Statistics in Rongcheng. The first water conservancy census bulletin in Rongcheng[EB/OL].[2013-09-22]. <http://www.rcs.gov.cn/subpages/default.asp?one=9&two=80&id=1228>. 荣成市水利局, 荣成市统计局. 荣成市第一次水利普查公报 [EB/OL].[2013-09-22]. <http://www.rcs.gov.cn/subpages/default.asp?one=9&two=80&id=1228>.
- [9] Rongcheng Fishery Technical Extension Station. Fishery of Rongcheng Technological Information Website[DB/OL].[2014-05-14]. <http://www.rcyyjs.com/message.asp>. 荣成市渔业技术推广站. 荣成市渔业科技信息网[DB/OL].[2014-05-14]. <http://www.rcyyjs.com/message.asp>.
- [10] JIANG Z J, FANG J G, MEN Q, et al. Studies on the interaction between shellfish long-line culture and environment in Sanggou Bay[J]. *South China Fisheries Science*, 2006, 2(1): 23-29. 蒋增杰, 方建光, 门强, 等. 桑沟湾贝类筏式养殖与环境相互作用研究[J]. *南方水产*, 2006, 2(1): 23-29.
- [11] JIANG Z J, LI J Q, QIAO X D, et al. The budget of dissolved inorganic carbon in the shellfish and seaweed integrated mariculture area of Sanggou Bay, Shandong, China[J]. *Aquaculture*, 2015, 446: 167-174.
- [12] MAO Y Z, YANG H S, ZHOU Y, et al. Potential of the seaweed *Gracilaria lemaneiformis* for integrated multi-trophic aquaculture with scallop *Chlamys farreri* in North China[J]. *Journal of Applied Phycology*, 2009, 21(6): 649-656.
- [13] 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): 42-55.
- [14] 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: Oceans*, 2004, 109(C7): C07011.
- [15] WIESENBERG D A, GUINASSO Jr N L. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1979, 24(4): 356-360.
- [16] U.S. Department of Commerce, National Oceanic & Atmospheric Administration. Global monitoring division [DB/OL].[2015-08-13]. http://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/data/?parameter_name=Methane.
- [17] LISS P S, MERLIVAT L. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis[M]// *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*. Netherlands: Springer, 1986: 113-127.
- [18] WANNINKHOF R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1992, 97(C5): 7373-7382.
- [19] WANNINKHOF R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited[J]. *Limnology Oceanography Methods*, 2014, 12(6): 351-362.
- [20] NIGHTINGALE P D, MALIN G, LAW C S, et al. In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(1): 373-387.
- [21] COCKENPOT S, CLAUDE C, RADA KOVITCH O. Estimation of air-water gas exchange coefficient in a shallow lagoon based on ^{222}Rn mass balance[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2015, 143: 58-69.
- [22] WANG J, QU K M, XU Y, et al. The distribution and releasing rate of methane in sediment of culture area in Rushan Bay[J]. *Marine Fisheries Research*, 2008, 29(6): 101-107. 王娟, 曲克明, 徐勇, 等. 乳山湾养殖区甲烷释放速率及其分布特征[J]. *海洋水产研究*, 2008, 29(6): 101-107.
- [23] 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, 7(6): 645-654.
- [24] 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.
- [25] YANG J, ZHANG G L, ZHENG L, et al. Seasonal variation of fluxes and distributions of dissolved methane in the North Yellow Sea [J]. *Continental Shelf Research*, 2010, 30(2): 187-192.
- [26] SUN M S, ZHANG G L, CAO X P, et al. Methane distribution, flux, and budget in the East China Sea and Yellow Sea[J]. *Biogeo-*

- sciences Discussions, 2015, 12(17): 7017-7053.
- [27] WANG Q. The distribution and air-sea exchange fluxes of CO_2 , CH_4 and N_2O in the surface water of Dalian Bay[D].Dalian:Dalian Maritime University, 2010. 王芹. 大连湾海域 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 的分布及海-气交换通量研究[D].大连:大连海事大学, 2010.
- [28] THEBRATH B, ROTHFUSS F, WHITICAR M J, et al. Methane production in littoral sediment of Lake Constance[J].FEMS Microbiology Letters, 1993, 102(3-4): 279-289.
- [29] VAN HULZEN J B, SEGERS R, VAN BODEGOM P M, et al. Temperature effects on soil methane production: an explanation for observed variability[J].Soil Biology and Biochemistry, 1999, 31(14): 1919-1929.
- [30] LIIKANEN A, MURTONIEMI T, TANSKANEN H, et al. Effects of temperature and oxygen availability on greenhouse gas and nutrient dynamics in sediment of a eutrophic mid-boreal lake[J].Biogeochemistry, 2002, 59(3): 269-286.
- [31] GLISSMAN K, CHIN K, CASPER P, et al. Methanogenic pathway and archaeal community structure in the sediment of eutrophic Lake Dagow: effect of temperature[J].Microbial Ecology, 2004, 48(3): 389-399.
- [32] YE W W, ZHANG G L, ZHU Z Y, et al. Methane distribution and sea-to-air flux in the East China Sea during the summer of 2013: Impact of hypoxia[J].Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2016, 124: 74-83.
- [33] YVON-DUROCHER G, ALLEN A P, BASTVIKEN D, et al. Methane fluxes show consistent temperature dependence across microbial to ecosystem scales[J].Nature, 2014, 507(7493): 488-491.
- [34] STRIEGL R G, DORNBLASER M M, MCDONALD C P, et al. Carbon dioxide and methane emissions from the Yukon River system [J].Global Biogeochemical Cycles, 2012, 26(4):GB0E05.Doi:10.1029/2012GB004306.
- [35] ZHENG L X, ZHANG G L, LI J B. Distribution and sea to air fluxes of N_2O in Sanggou Bay[J].Marine Sciences, 2009, 33 (12): 18-23. 郑立晓,张桂玲,李建兵. 桑沟湾溶存 N_2O 的分布和海水交换通量的季节变化[J].海洋科学, 2009, 33(12): 18-23.
- [36] FANG J G, ZHANG A J. Study on the carrying capacity of Sanggou Bay for the culture of scallop *Chlamys farreri*[J].Marine Fisheries Research, 1996, 17(2): 18-31. 方建光,张爱君. 桑沟湾栉孔扇贝养殖容量的研究[J].海洋水产研究, 1996, 17(2): 18-31.
- [37] MARTY D G. Methanogenic bacteria in seawater[J].Limnology and Oceanography, 1993, 38(2): 452-456.
- [38] KARL D M, TILBROOK B D. Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter[J].Nature, 1994, 368: 732-734.
- [39] ZHANG J H, FANG J G, WANG W, et al. Growth and loss of mariculture kelp *Saccharina japonica* in Sanggou Bay, China[J].Journal of Applied Phycology, 2012, 24(5): 1209-1216.
- [40] ZHOU Y, YANG H, ZHANG T, et al. Influence of filtering and biodeposition by the cultured scallop *Chlamys farreri* on benthic-pelagic coupling in a eutrophic bay in China[J].Marine Ecology Progress Series, 2006, 317: 127-141.
- [41] NIZZOLI D, WELSH D T, FANO E A, et al. Impact of clam and mussel farming on benthic metabolism and nitrogen cycling, with emphasis on nitrate reduction pathways[J].Marine Ecology Progress Series, 2006, 315: 151-165.
- [42] WU J X, SUN Y, ZHANG Q Q, et al. Research on the exchange rates of TOC, TN, TP at the sediment-water interface in aquaculture water areas of Songo Bay[J].Marine Fisheries Research, 2005, 26(2): 62-67. 武晋宣,孙耀,张前前,等. 桑沟湾养殖水域沉积物中营养要素 (TOC, TN 和 TP) 溶出动力学特性[J].海洋水产研究, 2005,26(2): 62-67.
- [43] DAMM E, HELMKE E, THOMS S, et al. Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic Ocean[J].Biogeosciences, 2010, 7(3): 1099-1108.
- [44] ZINDLER J D, RODRIGUES G, HAASBEEK C J, et al. The clinical utility of prognostic scoring systems in patients with brain metastases treated with radiosurgery[J].Radiotherapy and Oncology, 2013, 106(3): 370-374.
- [45] ALTHOFF F, BENZING K, COMBA P, et al. Abiotic methanogenesis from organosulphur compounds under ambient conditions[J].Nature Communications, 2014,5;Doi:10.1038/ncomms5205.
- [46] SMIT A J, ROBERTSON-ANDERSSON D V, PEALL S, et al. Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) accumulation in abalone *Haliotis midae* (Mollusca: Prosobranchia) after consumption of various diets, and consequences for aquaculture[J].Aquaculture, 2007, 269(1-4): 377-389.

Methane Distribution and Air-sea Fluxes in the Sanggou Bay in Spring and Autumn

HOU Jing^{1,2}, ZHANG Gui-ling^{1,2}, YE Wang-wang^{1,2}, SONG Da^{1,2}, SUN Ming-shuang^{1,2}

(1. *Ocean University of China*, Qingdao 266100, China;

2. *Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education*, Qingdao 266100, China)

Abstract: Three cruises were carried out in Sanggou Bay in October 2013, May 2014, and May 2015 to investigate methane (CH₄) distribution, and air-sea fluxes. Results showed that CH₄ concentrations in the bay ranged between 3.0~356.4 nmol · L⁻¹, with bottom CH₄ usually higher than those in surface waters. CH₄ concentrations in autumn were 3~7 times of those in spring due to the influence of water temperature and land source input. Surface and bottom CH₄ in kelp and scallop polyculture zone was higher than those in other culture zones and outside the bay, suggesting the influence of aquaculture activities. Average CH₄ saturation in surface waters were (2 704 ± 2 532)%, (330 ± 276)% and (858 ± 417)% during October 2013, May 2014 and May 2015, respectively, demonstrating the CH₄ saturation was higher in autumn than in spring. Average CH₄ fluxes from Sanggou Bay ranged between 3.9~19.9 μmol · m⁻² · d⁻¹, and 5.5~20.6 μmol · m⁻² · d⁻¹ by using W2014 and N2000 relations respectively, suggesting the Sanggou Bay is a source for atmospheric CH₄ in spring and autumn.

Key words: Sanggou Bay; methane(CH₄); characteristics of distribution; Air-sea fluxes

Received: March 16, 2016