

海南东部沿岸河流和潟湖中溶存甲烷的分布及通量*

韩玉, 张桂玲, 赵玉川

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: 甲烷(CH_4)作为大气中重要的温室气体, 直接或间接地影响全球气候变化。于 2009 年 3 月 27 日至 4 月 15 日对海南东部河流(文昌河、文教河、万泉河)、潟湖(八门湾、博鳌、小海和老爷海)等进行了调查, 采集了表层和部分底层水样, 对溶解 CH_4 浓度进行了测定并初步估算了其水-气交换通量。结果表明, 文昌河、文教河受人为活动影响较大, 表层 CH_4 饱和度较高, 分别为 $(60664 \pm 25118)\%$ 、 $(38582 \pm 26339)\%$, 污水输入、红树林输入和现场产生是其 CH_4 的主要来源。万泉河表层 CH_4 饱和度为 $(9472 \pm 5594)\%$, 现场产生是其水体溶存 CH_4 的主要源。八门湾、博鳌、小海和老爷海潟湖表层水体溶存 CH_4 均处于过饱和状态, 但其饱和度远小于入湖河流, 分别为 $(2471 \pm 2937)\%$ 、 $(5692 \pm 3435)\%$ 、 $(546 \pm 251)\%$ 和 $(6878 \pm 4635)\%$, 其中河流输入、地下水和红树林间隙水输入、现场产生是潟湖中 CH_4 的主要来源, 水体中 CH_4 的氧化和水-气交换是潟湖中 CH_4 的主要汇。初步估算出文昌河和万泉河 CH_4 的水-气交换通量分别为 5967.0 ± 5142.1 和 $496.2 \pm 335.9 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 八门湾、博鳌、小海和老爷海潟湖的水-气交换通量分别为 528.7 ± 625.0 、 441.7 ± 473.3 、 26.6 ± 21.6 和 $1287.8 \pm 1453.3 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。海南东部河流、潟湖是近岸水体及大气 CH_4 的净源。

关键词: 甲烷; 分布; 水-气交换通量; 河流; 潟湖

中图分类号: P734.4 文献标识码: A 文章编号: 1009-5470(2012)02-0087-09

Distribution and fluxes of methane in tropical rivers and lagoons of eastern Hainan

HAN Yu, ZHANG Gui-ling, ZHAO Yu-chuan

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: Methane (CH_4) is an important greenhouse gas, which can influence the Earth's climate change both directly and indirectly. Distributions and fluxes of CH_4 in rivers and lagoons of eastern Hainan were obtained during the survey from March 27th to April 15th in 2009. Surface waters of the three rivers (Wenchang, Wenjiao and Wanquan rivers) were over-saturated in CH_4 with respect to atmospheric equilibrium [$(60664 \pm 25118)\%$, $(38582 \pm 26339)\%$ and $(9472 \pm 5594)\%$, respectively]. Surface waters of the lagoons were also over-saturated in CH_4 , but at much lower levels than those in the rivers. The dissolved CH_4 in the lagoons mainly come from riverine input, inputs from groundwater and fringing mangrove forest, and in-situ production; the main sinks of methane in the lagoons were oxidation and outgassing. The estimated air-water CH_4 fluxes using the RC01 formula of Wenchang and Wanquan rivers were 5967.0 ± 5142.1 and $496.2 \pm 335.9 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, respectively. Air-water CH_4 fluxes of the lagoons were 528.7 ± 625.0 , 441.7 ± 473.3 , 26.6 ± 21.6 , and $1287.8 \pm 1453.3 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ for Bamen bay, Bo'ao, Xiaohai, and Laoyehai, respectively. Estuaries and lagoons in eastern Hainan are persistently supersaturated in CH_4 , which indicates that they are net sources of atmospheric CH_4 .

Key words: methane; distribution; water-to-air flux; river; lagoon

收稿日期: 2010-11-30; 修订日期: 2011-02-26。卢冰编辑; 林强校对

基金项目: 科技部国际合作项目(2007DFB20380); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-08-0507)

作者简介: 韩玉(1987—), 女, 山东省济宁市人, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋环境科学。E-mail: 1985jianqiang@163.com

通信作者: 张桂玲。E-mail: guilingzhang@ouc.edu.cn

*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。

甲烷(CH_4)是大气中重要的温室气体,其分子吸收红外辐射的能力是 CO_2 的 200 倍^[1],并且参与大气中的许多化学反应,影响大气的化学成分,从而直接或间接影响全球气候。2005 年大气中 CH_4 的体积分数约为 1.774×10^{-6} ,并且每年以 0.5%—1% 的速度增长^[2],显示了 CH_4 源和汇的不平衡。

海洋作为大气中 CH_4 重要的自然源,每年向大气输送 5×10^6 — 50×10^6 t CH_4 ,约占全球释放总量的 1%—10%^[3-4]。海洋中 CH_4 的来源包括富甲烷河流水的输入、沉积物释放、现场产生、海底油气资源的泄漏等^[5]。 CH_4 在海洋中分布不均匀,开阔大洋中 CH_4 浓度一般为 2 — $3 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,处于轻微过饱和或接近饱和状态。陆架区和河口区面积虽然仅占海洋总面积的 15.2%和 0.4%,但所释放的 CH_4 量占海洋释放总量的 68%和 7.4%^[4,6]。潟湖是位于海岸与滨岸坝之间,有水道与外海相通的浅水区,约占总海岸线的 13%^[7]。河流、河口以及潟湖中溶存 CH_4 的饱和度较高,是大气中 CH_4 的重要源。张桂玲^[8]等研究表明,长江河口段溶存 CH_4 浓度为 16.2 — $126.2 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,长江口溶存甲烷浓度为 2.71 — $89.2 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。周怀阳^[1]等对珠江口进行了观测,结果显示珠江口 CH_4 浓度为 6.9 — $173.7 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,饱和度为 239%—7896%。Bange^[9]等报道欧洲沿岸河口区 CH_4 饱和度为 $(3643 \pm 2814)\%$,陆架区 CH_4 饱和度仅为 $(224 \pm 142)\%$ 。Kone 等^[10]对非洲西部 3 个河口和 5 个潟湖进行了观测,发现河口 CH_4 的过饱和度为 2221%—38719%,潟湖 CH_4 过饱和度为 1496%—51843%。然而,目前对于河口和潟湖水体溶存 CH_4 浓度、分布特征及水-气通量研究相对较少^[10-14],且不同区域有很大的时空差异性,因此很难在全球尺度上就河口与潟湖对大气 CH_4 的贡献进行准确的估算。

本文基于 2009 年 3—4 月份对海南东部河流、河口和潟湖等不同水体的调查数据,初步研究了中国热带地区典型水体中溶存 CH_4 的分布特征,并估算了水体中溶存 CH_4 的水-气交换通量,为进一步估算全球河流、河口以及潟湖区域水体甲烷对大气的贡献提供了科学基础。

1 材料与方法

1.1 研究区域

海南东部沿岸北始于文昌北部的抱虎角,南至万宁的岭尾岭和西岭,海岸基本呈 NE-SW 走向,岸线较为平直,濒临辽阔的南海海域,地貌体系以沙

堤-潟湖为主。沿岸从北到南的岸段上分别形成了八门湾、博鳌、小海及老爷海等半封闭的潟湖水域^[15]。

八门湾位于文昌清澜地区,东西向为 11.0 km,南北向为 2.5—3.0 km。文教河和文昌河分别从潟湖东西两侧流入八门湾,经清澜港入海。文教河是文昌最大的河流,全长 56 km,流域面积 523 km^2 ,平均径流量为 $11.6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,河口发育有水下三角洲,水深约 1 m 以浅。文昌河全长 37 km,流域面积 381 km^2 ,上游建有 3 个水库,平均径流量为 $9.1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。潟湖的西侧,从文昌河至潟湖的北部是繁茂的红树林地带。潟湖中部水深也只有 1 m 左右,仅潟湖西部与清澜潮汐通道相连的局部水域水深约 2—3 m^[15]。

博鳌潟湖位于琼海市东南部,由沙美内海和万泉河口两部分水域汇合而成,九曲江(全长 49.7 km)和龙滚河(全长 50.9 km)分别从沙美内海西部和东南部注入。博鳌潟湖内淡水输入较大,波浪作用明显,潮汐为不正规日潮,多年平均潮差为 0.7—0.8 m。万泉河是海南岛的第三大河流,长约 163 km,流域面积 3628 km^2 ,多年平均流量为 $163.9 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,经嘉积至博鳌入南海^[16]。

小海是较典型的潟湖,面积约 43 km^2 ,大部分水深仅 1.0 m,平均水深约 0.8 m。小海沿岸有 8 条河流汇入,其中以太阳河、龙首河和龙尾河 3 条河流较长^[17]。小海潟湖位处弱潮的非正规日潮型海区,平均潮差仅有 1.0 m 左右,远离潮汐通道的潟湖水域基本不受潮汐影响^[15]。

老爷海是一个狭长的封闭水域,东西长 11 km,面积 6.6 km^2 ,水深大多处于 0.5 m 以浅,其西南侧岸段上的缺口成为它与外海水沟通的潮汐通道^[15],老爷海沿岸分布着较多养殖区,水质较差。

1.2 采样站位

于 2009 年 3 月 27 日至 4 月 15 日对海南东部河流(文昌河、文教河、万泉河)、潟湖(八门湾、博鳌、小海和老爷海潟湖)及其周围地下水、虾池、红树林等进行了调查,采集了表层和部分底层水样,具体采样时间及站位数见表 1,采样区域及站位分布见图 1。

1.3 采样方法

表层水样用 10 L 塑料桶采集,底层水样用 5 L 的 Niskin 采水器采集,分装样品前先用水涤荡样品瓶 2 遍,然后将虹吸管或乳胶管插入玻璃样品瓶底部注入水样,注入速度要快,但要保证避免产生气泡和漩涡,当水装满并且溢出体积约占瓶体积的一半时,缓慢抽出乳胶管,用注射器加入适量饱和

表 1 2009 年 3—4 月海南东部河流及潟湖等采样站位汇总
Tab. 1 Summary of sampling locations in eastern Hainan

调查区域	采样日期	站位数	盐度/‰	备注
河流	文昌河	2009-03-28	1	0
		2009-04-08	1	0
	文教河	2009-03-27	4	0
		2009-03-29	4	0
	万泉河	2009-03-30	2	0
		2009-04-01	2	0
		2009-04-03	2	0
潟湖及相关水域	八门湾潟湖	2009-03-28	6	3.9—30
		2009-04-08	24	7.2—26.9
		2009-03-27	2	— 潮汐通道内
	八门湾红树林	2009-04-07	3	— 潮汐通道内
		2009-04-11	3	— 潮汐通道内
		2009-04-10	2	— 八门湾西岸
	地下水	2009-04-01	7	0 八门湾附近饮用水
	虾池	2009-03-27	3	28.8—32.5 八门湾内
		2009-04-01	3	29.6—30.3 八门湾内
		2009-03-30	6	0.1—31.1
		2009-04-01	2	0
	博鳌潟湖	2009-04-03	2	0 采样前有强降雨
		2009-04-05	6	0
		2009-04-09	5	0—32 博鳌潟湖口门外
	小海潟湖	2009-04-03	6	1.8—7.8
	老爷海潟湖	2009-04-02	6	13.9—33.2
		2009-04-14	6	10.1—30.7

HgCl₂ 溶液以抑制微生物活动，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。所有样品均为双样采集。红树林间隙水是直接在红树林中不同区域挖坑(30cm×30cm×30cm)，用如上方法采集渗出的间隙水。老爷海水体培养样品为用如上方法采集 8 瓶样品，采集后迅速用带 PTFE 衬层的橡胶塞和铝帽将样品瓶密封，然后分别在 0、6、12 和 18 或 24h 时取出 2 瓶水样，加入饱和 HgCl₂ 溶液，终止样品瓶内各反应过程。样品采集后置于箱中低温避光保存，待返回陆地实验室后尽快测定。采样现场水温、盐度、溶氧(dissolved oxygen, DO)、pH 等参数用多参数水质分析仪(YSI6920, 美国)测量，风速、大气压等参数用 AZ8910 风速计(台湾衡欣)测定。

1.4 样品分析方法

水样中 CH₄ 采用吹扫捕集-气相色谱法测定^[5]。用高纯 N₂(80mL·min⁻¹)吹扫水样，吹扫气体经冰浴聚四氟乙烯管和无水 K₂CO₃ 干燥管去除水蒸气，然

后再进入内填 Porapark-Q(80—100 目)的不锈钢吸附管，吸附管在液氮中富集 7 分钟，富集结束后将吸附管迅速置于加热到 100 的加热套中解析，被吸附的 CH₄ 经解析后进入气相色谱仪(岛津 GC-14B)中测定。检测器为 FID，色谱柱为 3m×3mm 的不锈钢填充柱(Porapark-Q, 80—100 目)，色谱柱温为 50，进样口温度为 100，检测器温度为 175。所用载气为高纯 N₂，流量为 50mL·min⁻¹。检测器信号采用一定体积分数的 CH₄ 标气(体积分数为 2.04 × 10⁻⁶、4.15 × 10⁻⁶ 和 50.7 × 10⁻⁶ 的 CH₄/N₂，国家标准物质中心)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。本方法的检出限为 0.06nmol·L⁻¹，精密度<3%^[18]。

1.5 饱和度及海气交换通量的计算

水体中溶存 CH₄ 的饱和度(R)及水-气交换通量

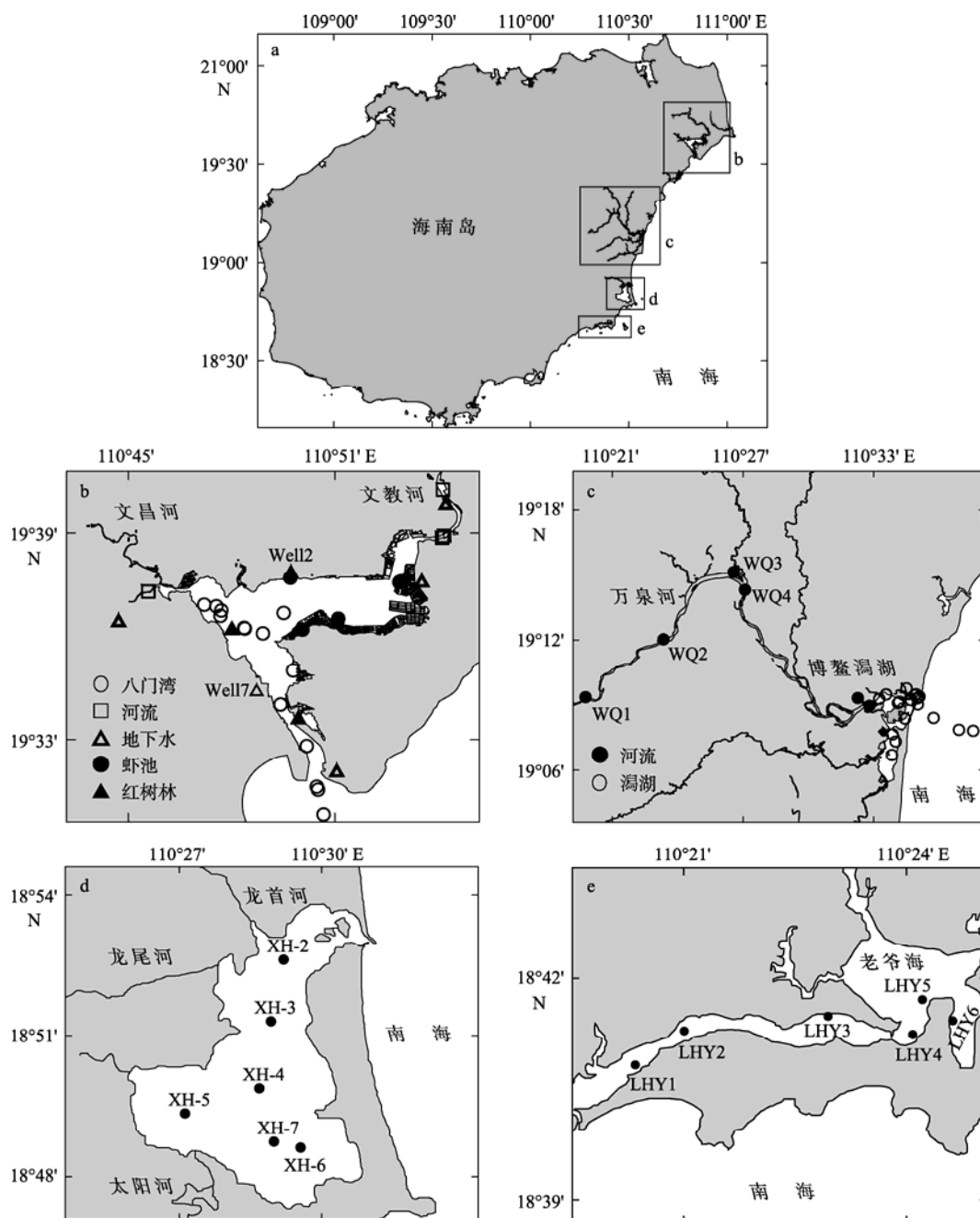


图 1 2009 年 3—4 月海南东部河流及潟湖采样区域及站位图

a. 海南岛 b. 文昌河、文教河及八门湾潟湖(阴影部分为鱼、虾池覆盖的水域) c. 万泉河及博鳌潟湖 d. 小海 e. 老爷海

Fig. 1 Sampling locations in the rivers and lagoons of eastern Hainan

(F)可由以下公式计算:

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

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

式中: C_{obs} 为溶存气体在表层水中的实测浓度; C_{eq} 为气体在表层水中与大气达到平衡时的浓度, 利用 Wiesenburg 和 Guinasso 公式^[17]计算得到; k 为气体交换速率, 单位是 $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 。本文采用了 RC01 公式^[20]计算不同河流、潟湖中 CH_4 的释放通量:

$$k_{600} = 0.19 \exp(0.35U_{10}) \quad (3)$$

$$\frac{U_1}{U_2} = \lg \left(\frac{Z_1}{Z_0} \right) \div \lg \left(\frac{Z_2}{Z_0} \right) \quad (4)$$

$$k_{\text{CH}_4} = k_{600} \left(\frac{Sc}{600} \right)^{-n} \quad (5)$$

$$Sc = 2039.2 - 120.31t + 3.4209t^2 - 0.040437t^3 \quad (6)$$

式中 k_{600} 是 20 条件下、 Sc 为 600 时 CO_2 的水-气交换速率, 单位是 $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$, U_{10} 为水面上方 10m 高度处的风速, 单位是 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, t 为表层海水摄氏温度。本文采样期间用风速仪实测得到瞬时风速数据, 利用

(4)式校正得到 10m 高度处的风速。(4)式中 Z_0 为有效粗糙高度(Effective roughness height), 假设为 0.001m, U_1 和 U_2 分别是高度为 Z_1 和 Z_2 时的风速, 结合现场风速采集情况, 本文取 Z_1 和 Z_2 分别为 10m 和 2m。式(5)是通过 k_{600} 来计算 CH_4 交换速率 k_{CH_4} , 其中 Sc 为 CH_4 的 Schmit 数, 计算方法见式(6), 本文假设 n 为 0.5^[21]。

2 结果与讨论

2.1 河流中 CH_4 的分布

文昌河、文教河表层水中溶存 CH_4 浓度分别为 $1492 \pm 541 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $973 \pm 641 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 饱和度分别为 $(60664 \pm 25118)\%$ 和 $(38582 \pm 26339)\%$ 。万泉河表层水中溶存 CH_4 浓度比文昌河、文教河低, 平均浓度为 $227 \pm 128 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 饱和度为 $(9472 \pm 5595)\%$ 。这主要是由于万泉河与文昌河、文教河受人为活动影响程度不同造成的。万泉河是海南的水源河, 水质较好; 文昌河、文教河污染较严重, 河道沿岸分布着大量养殖区, 两岸生活污水和养殖废水直接排放到河水中。2008 年海南省环境状况公报^[22]显示, 万泉河所有监测河段水质均符合或优于地表水 Ⅲ类标准, 达到Ⅲ级。文昌河和文教河劣于 Ⅲ类标准水质, 污染严重。另外, 文昌河、文教河河道两侧繁茂的红树林, 向河道输入大量的高浓度 CH_4 水和有机质, 也是文昌河、文教河溶存 CH_4 浓度较高的一个重要原因。

已报道的世界河流中甲烷浓度的时空变化较大, 范围为 $2.6\text{—}3900 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[8], 本次调查的结果在上述范围内, 但是文昌河、文教河 CH_4 浓度比已报道的大多数河流都高, 如比长江 ($16.2\text{—}126.2 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[8]、黄河 ($8.73\text{—}30.65 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[23] 和 Orinoco 河 ($160\text{—}190 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[24] 等大河中溶存 CH_4 浓度高 1—2 个数量级, 而万泉河中甲烷浓度与上述河流相当或略高。另外, Jones 等^[25]报道由于富 CH_4 地下水的渗透, 河流中的溶存 CH_4 浓度与河流流域面积大小呈正相关, 本文的研究结果与之不同。调查显示文昌河、文教河附近地下水浓度范围为 $4.98\text{—}22.69 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 远低于文昌河、文教河溶存 CH_4 浓度。因此, 文昌河、文教河溶存 CH_4 主要来源为污水的排放、红树林输入以及现场产生。

万泉河各站位溶存 CH_4 浓度与到口门距离的关系如图 2, 其中在距口门约 25km 的 WQ3 站位 CH_4 浓度明显比其他站位高, 这是由于该站位位于万泉河拐弯处, 且下游约 1.5km 处为万泉河大坝, 水流

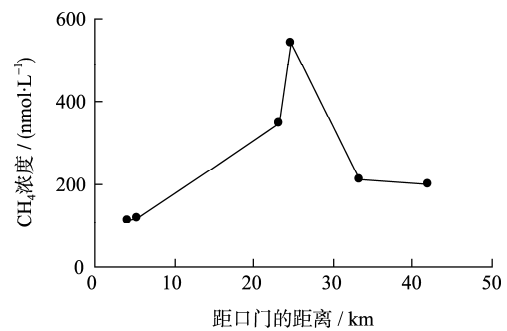


图 2 万泉河各站位 CH_4 浓度与到口门距离的关系

Fig. 2 CH_4 concentration in the Wankan River in terms of its distance to the river mouth

速减缓, 有利于有机物的沉降和溶氧的消耗(溶氧含量比上游两站位低), 因而有利于 CH_4 的产生。水体经过大坝后, 水流变急, 溶解氧含量增加, 溶存 CH_4 发生氧化因而浓度迅速降低。另外, 为观测降雨对水体溶存 CH_4 浓度的影响, 在中游两站位(WQ3、WQ4)分别于强降雨前(3月29日)、后(4月1日和3日)采样, 结果显示 CH_4 浓度与流量呈较好的负相关(分别为 $y = -1.39x + 550.25$, $R^2 = 0.65$ 和 $y = -0.93x + 368.04$, $R^2 = 0.79$)。这表明万泉河溶存 CH_4 主要来源于现场产生, 而短期内的大量降雨稀释了河流中 CH_4 。

2.2 潟湖水体中 CH_4 的分布及影响因素

2.2.1 八门湾潟湖

八门湾潟湖经潮汐通道至高隆湾入海口, CH_4 浓度从 $120.73 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐减小到 $12.67 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $34.86 \pm 14.90 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 饱和度范围为 $14106\%\text{—}688\%$, 远低于文昌河、文教河。因此, 文昌河、文教河径流输入是八门湾水体溶存 CH_4 重要的源。文昌河河口经八门湾至入海口, 水体溶存 CH_4 浓度随盐度变化呈非线性降低(图 3)。由河口至八门湾内 CH_4 浓度迅速降低, 说明文昌河淡水在向潟湖输入过程中存在 CH_4 氧化以及向大气的释放^[13]。另外, 在盐度 $10\%\text{—}30\%$ 之间有明显的外部 CH_4 输入(图 3), 这主要是由养殖废水排放、特别是周边富 CH_4 地下水渗透以及红树林间隙水输入造成的。

对八门湾附近的虾池、红树林以及周围地下水进行了采样调查(图 1b)。虾池水均是将海水引入池塘进行水产品养殖, 盐度一般在 $9.6\%\text{—}32.5\%$, 会不定期向湾内及潮汐通道内排放。所采虾池水中溶存 CH_4 浓度范围是 $10.65\text{—}53.94 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $35.96 \pm 18.47 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 比八门湾水体溶存 CH_4 浓度略高。受虾苗处于养殖周期中不同时间段的影响, 不同虾池溶存 CH_4 浓度有一定差别, 总体而言, 虾

池中溶存 CH_4 的浓度随养殖时间的增长而增大, 可能是由于在养殖过程中饲料投放、虾苗排泄以及尸体分解等都会引入大量的有机物质, 从而有利于甲烷菌分解利用产生大量 CH_4 。

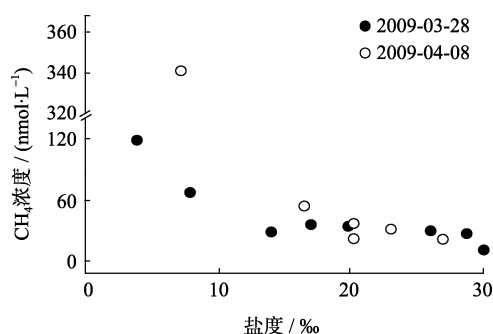


图3 八门湾潟湖 CH_4 浓度与盐度关系

Fig. 3 Relationship between surface methane and salinity in the Bamen Bay

八门湾红树林间隙水中溶存 CH_4 浓度为 $1375\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 红树林外低潮滩间隙水中溶存 CH_4 浓度为 $583\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。清澜港外侧红树林间隙水中溶存 CH_4 平均浓度为 $1231\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 红树林外河道水中溶存 CH_4 平均浓度为 $623\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 均远大于八门湾及其潮汐通道中溶存 CH_4 浓度。

本文所采地下水(图 1b)盐度基本为 0, 溶氧含量较低($1.63\text{—}4.97\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 溶存 CH_4 的浓度差异较大, 范围为 $2.70\text{—}1045\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中最低值出现在位于八门湾北部的站位(Well2), 最高值位于八门湾南部潮汐通道西侧的清澜海陆村(Well7)。其分布规律与赵静等^[26]2008 年夏季调查结果一致, 地下水中溶存 CH_4 浓度的差异归因于地理分布的差异。总的来说, 河流、养殖废水、红树林间隙水以及地下水, 都是八门湾潟湖中溶存 CH_4 的源。

2.2.2 博鳌潟湖

图 4 为采样期间万泉河流量(加积站)变化图, 由图可见采样期间降雨量较大。洪峰前, 受潮汐作用的影响, 从万泉河下游河口及沙美内海经博鳌潟湖至入海口, 盐度范围为 $0\text{‰—}31\text{‰}$, 呈递增趋势, CH_4 浓度随盐度的增加而降低(图 5), 河口混合过程并非严格的物理混合, 其中还伴随着甲烷的氧化和向大气的释放。由于降雨的影响, 3 月 30 日以后在入海口内博鳌潟湖表层水体采集的样品盐度均为 0。3 月 30 日万泉河下游及博鳌潟湖内 CH_4 浓度范围为 $7.45\text{—}118.01\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $67.70\pm 44.30\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 4 月 5 日采集的万泉河下游及博鳌潟湖样品 CH_4 浓度范围为 $116.54\text{—}184.58\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平

均浓度为 $147.0\pm 30.60\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 明显比降雨前大, 可能是由于降水, 万泉河以及沙美内海大浓度 CH_4 水输入潟湖所致。

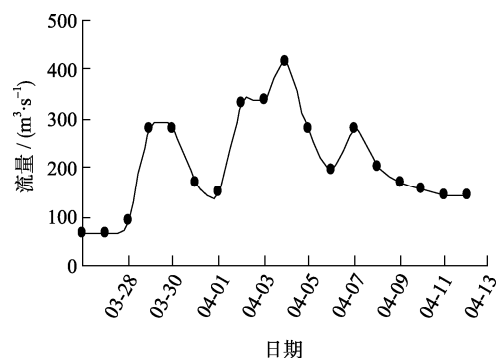


图4 2009 年采样期间万泉河(加积站)流量变化图

Fig. 4 Flow rates of Wanyuan River during the sampling period

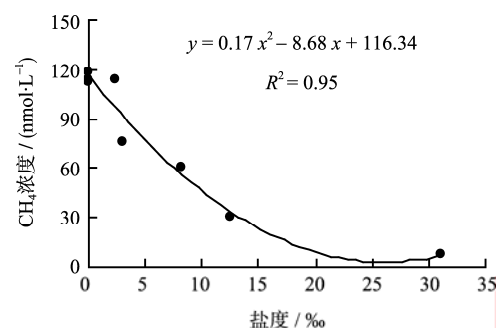


图5 2009 年 3 月 30 日博鳌潟湖 CH_4 浓度与盐度关系

Fig. 5 Relationship between surface methane and salinity in the Bo'ao Lagoon

4 月 9 日对博鳌潟湖口门外的海域进行取样调查, 由于冲淡水的影响, 从口门往外盐度从 0‰ 到 32‰ 递增, 表层水体 CH_4 浓度随之减小, 且与盐度呈较好的线性关系(图 6)。综上所述, 万泉河是博鳌潟湖水体溶存 CH_4 的重要源, 同时也是近岸水体溶存 CH_4 的重要输入源。

2.2.3 小海潟湖

小海表层水中溶存 CH_4 浓度范围为 6.57—

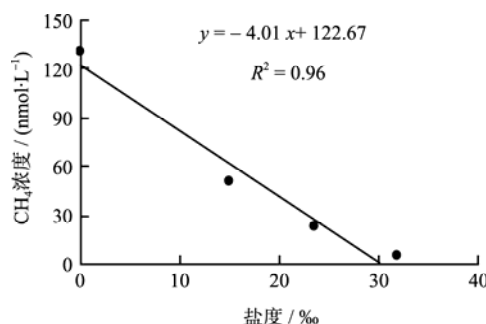


图6 博鳌潟湖口门外 CH_4 浓度与盐度的关系

Fig. 6 Relationship between CH_4 concentration and salinity beyond the mouth of the Bo'ao Lagoon

$22.57\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $13.18\pm 6.7\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其中, CH_4 浓度在 XH5 和 XH6 站位较高, 分别为 $20.20\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $22.57\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 约为其他站位的 2—3 倍。小海表层溶存 CH_4 浓度与其现场水温、盐度以及溶氧等参数无明显线性相关, 这可能是受采样前大量降雨的影响, 但与水体存留时间有较好的一致性。小海水体存留时间由入口沿潮汐通道向里逐渐增长, 在小海西南和东南部可高达 150—180d^[27], 与小海 CH_4 浓度较高区域相对应(图 7)。一方面这些区域底层水体和沉积物容易形成厌氧环境, 有利于 CH_4 的产生和释放, 另一方面水交换不畅有利于高浓度 CH_4 在这些区域积累。另外, XH5 站位盐度仅为 1.8‰, 明显低于其他站位 (5‰—8‰), 表明该站位表层高浓度的 CH_4 , 还可能受到西部和南部河流输入富 CH_4 河水的影响。

2.2.4 老爷海潟湖

4 月 2 日和 14 日两次调查期间老爷海表层溶存 CH_4 浓度范围分别为 $10.30\text{—}177.71\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15.80\text{—}308.90\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 $115.07\pm 67.51\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $180.85\pm 120.02\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 远高于小海中 CH_4 浓度, 且由口门向内呈逐渐增大趋势。由图 8a 可以看出在老爷海狭长的入海通道内(LYH1—4 之间区域)表层 CH_4 浓度与盐度、及距口门的距离呈较好的线性相关(图 8a、b), 而在 LYH4 站以内区域表层 CH_4 浓度与盐度、距离之间的关系出现了偏离, 说明在老爷

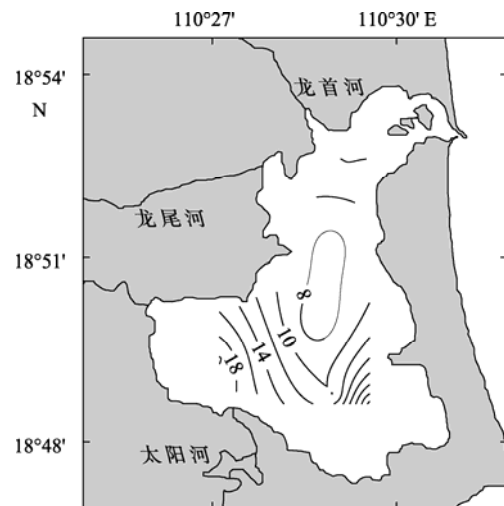


图 7 小海表层水体 CH_4 浓度 ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig. 7 Concentration of CH_4 in surface waters of Xiaohai

海入海通道内, 物理混合为影响表层 CH_4 浓度的主要因素。两次调查期间表层 CH_4 分布规律相似, 但 CH_4 浓度及相关参数有一定差别, 其中第二次调查各站位盐度均小于第一次调查, 溶氧均大于第一次调查(图 8d), 表明第二次调查老爷海表层 CH_4 浓度高于第一次主要是受降雨的影响, 降水冲刷陆地, 携带大量有机质输入潟湖, 有利于 CH_4 的现场产生, 另外陆地径流本身也含有高浓度的 CH_4 。

还对 LYH1-6 和 LYH2-5 站位底层水进行了培养, CH_4 浓度随时间变化如图 9 所示, 其中 LYH1-6 底层

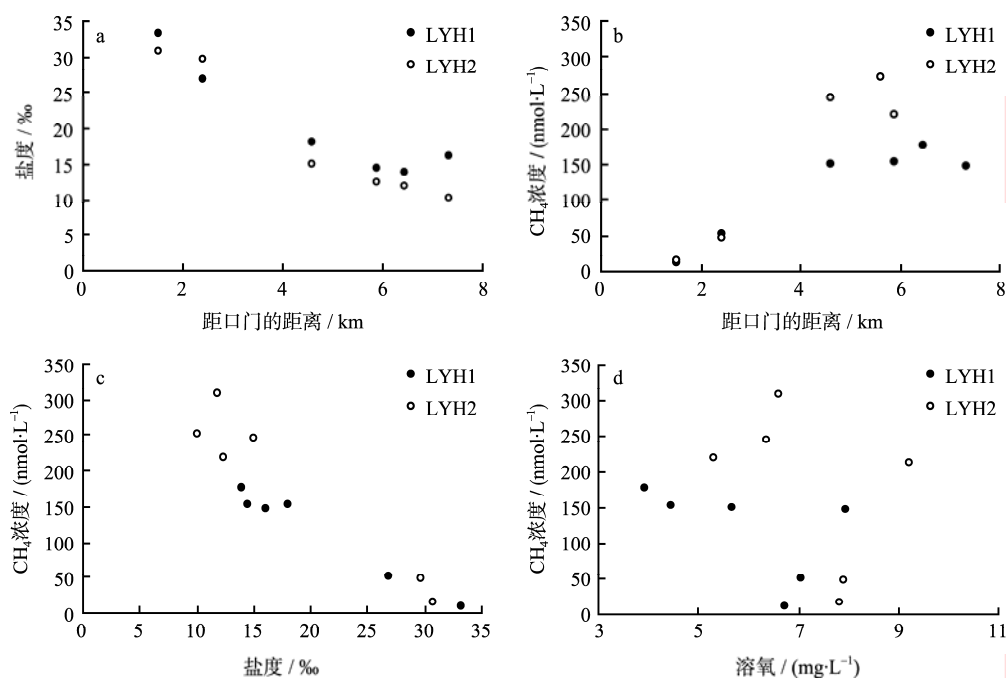


图 8 老爷海 CH_4 与各参数之间的关系

Fig. 8 Relationship between CH_4 concentration and various parameters in the Laoyehai Lagoon

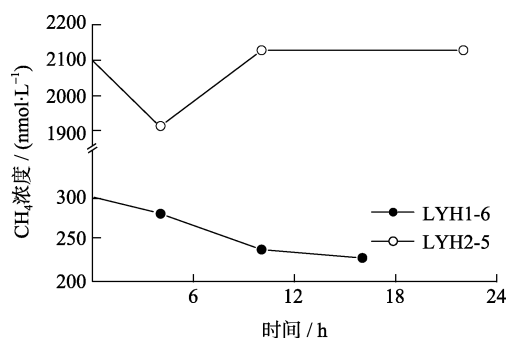


图9 老爷海底层水中CH₄浓度随培养时间的变化

Fig. 9 Bottom methane concentration versus incubation time in the Laoyehai Lagoon

水随培养时间的增加而逐渐降低,这是由于底层较高的溶解氧($5.97\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)导致发生CH₄氧化,随着溶氧的消耗,氧化速率降低。LYH2-5站底层水溶氧含量较低($0.6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),CH₄浓度高达 $2189.6\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$,在培养期间,由于CH₄被氧化浓度先降低,随着溶氧的消耗,甲烷菌开始在厌氧条件下产生CH₄,但由于样品中有机物质含量一定,CH₄浓度升高到一定程度后不再增加。总的来说,水体现场产生可能是老爷海CH₄的源,但富氧环境下的CH₄氧化也是老爷海水体中甲烷的汇。

表2 海南东部典型水体中CH₄的浓度、饱和度及通量

Tab. 2 Concentration, saturation and air-water fluxes of CH₄ in the rivers and lagoons of eastern Hainan

调查区域	站位数	浓度范围 ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	饱和度 /%	通量(RC01) ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)
河流	文昌河	2	1108.95—1874.54	60664±25118
	文教河	4	230.19—1716.51	38582±26339
	万泉河	10	111.24—538.29	9472±5594
	八门湾	6	10.65—342.57	2471±2937
潟湖	博鳌	24	7.45—229.80	5692±3435
	小海	6	6.70—22.57	546±251
	老爷海	12	10.30—308.96	6878±4635
				1287.8±1453.3

海南东部沿岸4个潟湖及其河流均是大气CH₄的净源,各潟湖CH₄通量平均值见表2。其中小海潟湖表层CH₄通量较小,仅为 $26.6\pm 21.6\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,远小于2008年夏季的 $411\pm 93\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[26],这可能是由于小海溶存CH₄的季节差异引起的。八门湾潟湖和老爷海潟湖CH₄水-气通量较大,远大于Bange等^[2,7]报道的温、热带河口CH₄通量($20\text{—}500\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)。另外,Kone等^[10]报道非洲西部Tendo、Aby、Ebrie'、Potou和Grand-Lahou等5个潟湖CH₄的水-气通量为 $20\text{—}2403\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,年平均值为 $367\pm 163\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 。Deborde等^[14]报

2.3 CH₄的饱和度和水-气交换通量

2005年全球大气CH₄平均体积分数为 1.774×10^{-6} ,大气CH₄的年增长率为0.5%—1%^[2],可推算出2009年大气中CH₄的平均体积分数约为 1.828×10^{-6} 。根据测定得到的表层水体中溶存CH₄的浓度、现场水温、盐度及风速(本文所用风速为采样时的瞬时风速),利用公式(2)计算了各站位CH₄饱和度和水-气交换通量。

海南东部河流和潟湖表层水体溶存CH₄均处于较高的过饱和状态(表2),其中河流的CH₄浓度和饱和度远高于潟湖,而潟湖中CH₄的浓度和饱和度又远高于近岸海域。如周怀阳^[3]等2007年8月在海南东部测得表层水体CH₄浓度约为 $2.9\text{—}5.0\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$,饱和度为134%—297%。赵静^[26]等测得08年夏季海南东部表层水体溶存CH₄台风前体溶存CH₄台风前和台风后的浓度分别为 $4.2\text{—}15.7\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.6\text{—}13.7\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度分别为 $7.6\pm 3.3\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5.1\pm 2.8\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$,饱和度分别为 $(406\pm 180)\%$ 和 $(277\pm 151)\%$,均远小于本文中海南东部河流及潟湖中溶存CH₄的浓度及饱和度,因此海南东部河流、潟湖是近岸海水中溶存CH₄的源。

道法国Arcachon潟湖低潮时CH₄的水-气通量为 $283.2\text{—}868.8\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,与本文结果在数量级上基本一致。

3 结论

1) 海南东部河流中溶存CH₄浓度普遍较高,其中受人类活动影响较大的文昌河和文教河CH₄浓度远高于万泉河。万泉河外源输入较少,现场产生是河流中溶存CH₄的主要源。现场产生、废水排放以及红树林间隙水输入是文昌河和文教河中溶存CH₄的主要源。

2) 海南东部河口型潟湖中溶存 CH_4 浓度低于河流, 但远高于近岸海域中溶存 CH_4 浓度, 其中最高浓度出现在老爷海。河流输入、红树林间隙水输入、养殖废水排放、地下水渗透和现场产生等是潟湖溶存

CH_4 的主要源, CH_4 氧化和水-气交换是其主要的汇。物理混合和降雨等因素会影响潟湖 CH_4 的分布。

3) 海南东部河流、潟湖水体溶存 CH_4 均处于较高的过饱和状态, 是大气 CH_4 的重要源。

参考文献

- [1] IPCC. Climate Change 2001: The Scientific Basis [M]. New York: Cambridge University Press, 2001: 1-881.
- [2] IPCC. Climate Change 2007: The Physical Science Basis [M]. New York: Cambridge University Press, 2007: 1-996.
- [3] ZHOU HUAIYANG, YIN XIJIE, YANG QUNHUI, et al. Distribution, source and flux of methane in the western Pearl River Estuary and northern South China Sea[J]. Marine Chemistry, 2009, 117:21-31.
- [4] 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]. Glob Biogeochem Cycles, 1994, 8:465-480.
- [5] 张桂玲, 张经. 海洋中溶存甲烷的研究进展[J]. 地球科学进展, 2001, 16(6): 829-835.
- [6] MIDDELBURG J J, NIEUWENHUIZE J, IVERSEN N, et al. Methane distribution in European tidal estuaries[J]. Biogeochemistry, 2002, 59:95-119.
- [7] BARNES RSK. Coastal lagoons[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1980:1-7.
- [8] ZHANG GUILING L, ZHANG JING, LIU SUMIN, 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.
- [9] BANGE H W. Nitrous oxide and methane in European coastal waters[J]. Estuar Coast Shelf Sci, 2006, 70(3): 361-374.
- [10] KONÉ Y J M, ABRIL G, DELILLE B, et al. Seasonal variability of methane in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa)[J]. Biogeochemistry, 2010, 100:21-37.
- [11] BARTLETT K B, BARTLETT R C, HARRISS R C, et al. Methane emissions along a salt marsh salinity gradient[J]. Biogeochemistry, 1987, 4: 183-202.
- [12] HIROTA M, SENG A Y, SEIKE Y, et al. Fluxes of carbon dioxide, methane and nitrous oxide in two contrastive fringing zones of coastal lagoon, Lake Nakauimi, Japan[J]. Chemosphere, 2007, 68 (3):597-603.
- [13] MAGENHEIMER J F, MOORE T R, CHUMRA G L, et al. Methane and carbon dioxide flux from a macrotidal salt marsh, Bay of Fundy, New Brunswick[J]. Estuaries, 1996, 19 (1): 139-145.
- [14] DEBORDE J, ANSCHUTZ P, GUÉRIN F, et al. Methane sources, sinks and fluxes in a temperate tidal Lagoon: The Arcachon lagoon (SW France)[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2010, 89:256-266.
- [15] 王宝灿, 陈沈良, 龚文平, 等. 海南岛港湾海岸的形成与演变[M]. 北京: 海洋出版社, 2006: 75-112.
- [16] 陈国强, 高建华, 朱大奎. 海南岛万泉河口海岸动态及其整治对策[J]. 海洋通报, 2004, 23(4): 38-43.
- [17] 何为, 李春初, 沈汉堃, 等. 海南岛小海潟湖通道治理方案研究[J]. 人民珠江, 2005: 28-34.
- [18] 张桂玲. 中国近海部分海域溶存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: 38-40.
- [19] WIESENBURG D A, GUINASSO N L. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide and hydrogen in water and seawater[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1979, 24(4): 356-360.
- [20] RAYMOND P A, COLE J J. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity[J]. Estuaries, 2001, 24(2): 312-317.
- [21] WANNINKHOF R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. Journal of Geophysical Research, 1992, 97(C5): 7373-7382.
- [22] 海南省国土环境资源厅. 2008 年海南省环境状况公报 [EB/OL].(2009-06-05)[2010-3-10]. <http://www.hainan.gov.cn/data/news/2009/06/78814/>.
- [23] 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: 24-40.
- [24] SMITH L K, LEWIS W M, CHANTON J P, et al. Methane emissions from the Orinoco River floodplain, Venezuela[J]. Biogeochemistry, 2000, 51:113-140.
- [25] JONES J B, MULHOLLAND P J. Influence of drainage basin topography and elevation on carbon dioxide and methane supersaturation of stream water[J]. Biogeochemistry, 1998a, 40: 57-72.
- [26] 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, 2008: 49-62.
- [27] GONG WENPING, SHEN JIAN, JIA JIANJUN. The impact of human activities on the flushing properties of a semi-enclosed lagoon: Xiaohai, Hainan, China[J]. Marine Environmental Research, 2008, 65(1): 62-76.