

# 长江中溶存甲烷的分布与释放

赵静<sup>1</sup>, 张桂玲<sup>1\*</sup>, 吴莹<sup>2</sup>, 杨晶<sup>1</sup>

(1. 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; 2. 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室, 上海 200062)

**摘要:** 2008 年 1 月和 9 月对长江的中、下游和长江口进行了调查, 2007 年 9 月 ~ 2008 年 8 月每月在长江徐六泾进行了调查, 用吹扫捕集-气相色谱法测定了长江各站水体中甲烷的浓度并用 Wanninkhof 公式估算向大气的甲烷释放通量. 结果表明, 2008 年 1 月长江中、下游表层水中甲烷平均浓度为  $(330.8 \pm 186.9) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 2008 年 9 月长江下游和河口表层水中甲烷平均浓度为  $(80.9 \pm 58.3) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 各站底层水体中甲烷浓度与表层基本一致. 长江中溶存甲烷均处于过饱和状态, 是大气中甲烷的净源. 长江向大气释放甲烷的平均通量为  $(385.1 \pm 278.0) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ . 长江徐六泾表层水中甲烷的年平均浓度为  $(167.5 \pm 91.4) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 高值出现在 2 月和 7 月, 向大气释放甲烷的年平均通量为  $(690.9 \pm 291.6) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ . 长江中溶存甲烷浓度的空间分布呈现自中游向下沿江逐渐增大的趋势, 最高值出现在鄱阳湖下游的孤山站, 然后向下游呈递减趋势. 支流及湖泊富甲烷水的输入对长江干流甲烷的浓度分布有明显的影 响. 长江口自徐六泾向外海方向, 表层水中甲烷浓度迅速减小. 本研究初步估算出长江每年向大气释放甲烷量为  $208 \text{ Gg} \cdot \text{a}^{-1}$ , 向东、黄海输入甲烷的量为  $112 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$ .

**关键词:** 长江; 甲烷 ( $\text{CH}_4$ ); 释放; 分布; 通量

中图分类号: X16 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)01-0018-08

## Distribution and Emission of Methane from the Changjiang

ZHAO Jing<sup>1</sup>, ZHANG Gui-ling<sup>1</sup>, WU Ying<sup>2</sup>, YANG Jing<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** Field surveys along the Changjiang were carried out in January 2008 and September 2008, persistently. Monthly survey at Xuliujing of the Changjiang Estuary was carried out from September 2007 to August 2008. Concentrations of methane in the Changjiang were measured by purge and trap-gas chromatography and the atmospheric methane fluxes were calculated according to the equation by Wanninkhof. The mean concentration in surface waters of the Changjiang was  $(330.8 \pm 186.9) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  in January 2008 and  $(80.9 \pm 58.3) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  in September 2008, persistently. Concentrations in bottom waters were consistent with those in surface waters. Supersaturated in methane with an average air-water flux of  $(385.1 \pm 278.0) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ . Besides, average methane concentration at Xuliujing was  $(167.5 \pm 91.4) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  with an average air-water flux  $(690.9 \pm 291.6) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ , the high values appeared in February and July. Along the middle reaches of the Yangtze River, methane concentrations were increased, and the lower reaches were reduced. In the estuary, methane concentrations decreased rapidly from Xuliujing to the sea, showed negative correlation with salinity. The input of  $\text{CH}_4$ -rich water from tributaries and lakes impacted the methane concentration trend of the Changjiang. The Changjiang was estimated to contribute  $208 \text{ Gg CH}_4$  to the atmosphere annually. However, the freshwater  $\text{CH}_4$  discharge to the East China Sea was  $112 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$  in the estuary.

**Key words:** Changjiang (Yangtze River); methane ( $\text{CH}_4$ ); emission; distribution; flux

甲烷是大气中仅次于二氧化碳的重要温室气体, 对温室效应的贡献达 20% 左右. 由于人类活动影响, 大气中甲烷的浓度已从 1750 年的  $715 \times 10^{-9}$  增长到 2005 年的  $1774 \times 10^{-9}$ <sup>[1]</sup>. 目前, 大气中甲烷的年平均增长速度约为 0.5%<sup>[2]</sup>, 显示其源汇的不平衡, 因此甲烷的释放源备受科学家的关注. 大气中甲烷的主要人为源有稻田、反刍动物、人类及动物的废物处理, 化石燃料渗漏, 生物质的燃烧以及垃圾的填埋等, 大气中甲烷的自然源有湿地、海洋等<sup>[3]</sup>. 研究表明, 水体系是大气中甲烷的主要来源, 约占全球甲烷来源的 50%<sup>[4,5]</sup>. 但大多数水体溶存和释放甲

烷的研究都集中在稻田、湿地、海洋和湖泊等<sup>[6-10]</sup>, 有关河流中甲烷的研究相对较少<sup>[11-19]</sup>, 尤其是缺乏一些有代表性的大型河流的结果.

长江全长 6 300 km, 多年平均入海径流量达  $9 \times 10^{11} \text{ m}^3$ <sup>[20]</sup>. 长江自湖北宜昌到江西湖口为中游江段, 湖口以下为下游. 长江中、下游的河道坡降小, 水流平缓, 与众多大小湖泊及支流相连, 沿江两岸均建

收稿日期: 2010-01-04; 修订日期: 2010-07-30

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2006CB400601); 上海市科委重大科技攻关项目 (062512076)

作者简介: 赵静 (1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生物地球环境化学, E-mail: zjgoes@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: guilingzhang@ouc.edu.cn

有堤坝并分布着一批大中城市及农业基地<sup>[21,22]</sup>. 长江自位于南、北支分流处、盐淡水锋面端部上游的徐六泾进入河口区,年平均流量为 $29\,300\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ,主要由降水补给,5~10月为洪季<sup>[22]</sup>. 长江口潮滩以粉砂淤泥质为主<sup>[23]</sup>.

本研究调查区域属长江中、下游及河口,从空间和时间尺度上较全面地对长江溶存甲烷的分布及其释放通量进行了探讨,以期为认识大型河流溶存甲烷的分布特征、对大气甲烷的区域性贡献以及河流中碳的生物地球化学循环提供科学基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域

2008年1月13~25日,搭乘“水文306”船,对长江中、下游的宜昌( $111^{\circ}21'32.70''\text{E}$ ,  $30^{\circ}37'10.17''\text{N}$ )到长江口的徐六泾( $121^{\circ}2'25.38''\text{E}$ ,  $31^{\circ}45'43.44''\text{N}$ )段进行了调查,干流共设置18个采样站位,包括宜昌、枝城、沙市、监利、城陵矶(2个站)、嘉鱼、武汉、鄂州、武穴、湖口、孤山、安庆、大通、芜湖、南京、镇江和徐六泾;支流或湖泊的入江口共设置7个站位,包括清江、汉江(2个站)、洞庭湖(2个站)、鄱阳湖(2个站),见图1. 2008年9月1~28日,搭乘“水文306”船,对长江下游(1~7号站位)和长江口(8~15号站位)段进行了调查(图1),其中2号站位为鄱阳湖入江口. 另外,2007年9月~2008年8月每月的中旬在徐六泾进行了采样观测.

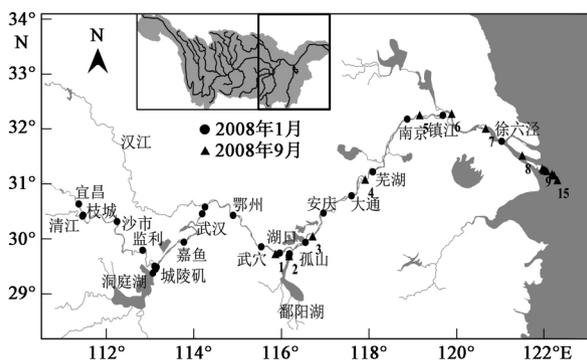


图1 长江采样站位示意

Fig. 1 Map of the sampling stations in the Changjiang

### 1.2 采样和分析方法

在江心用 Niskin 采水器(1010, 美国)分别采集表、底层河水. 通过乳胶管将水样缓慢注入 50 mL 玻璃样品瓶中,避免气泡产生,并使水样溢出约瓶体积的一半. 加入 0.6 mL 饱和  $\text{HgCl}_2$  以抑制微生物活动,用带聚四氟乙烯内衬的橡胶塞和铝盖将瓶口密

封. 样品低温避光保存,返回陆地实验室后在 30 d 内完成测定. 在采样现场用多参数水质分析仪 (YSI6920, 美国)测量河水溶解氧 (DO)、温度、pH 值等参数.

河水中溶解的甲烷采用吹扫捕集-气相色谱法测定<sup>[24]</sup>. 载气和吹扫气为高纯氮气,调节吹扫气流速到  $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,通过气提室底部的玻璃砂芯可以将水样中溶解的气体充分吹扫出来,进入冰浴聚四氟乙烯管和无水  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的干燥管以除去水蒸气,接着进入填有 20~30 目 Ascsrite (II) 的吸附管以除去  $\text{CO}_2$ . 最后进入装有 80/100 目 Porapark-Q 的吸附管,吸附管浸在冷阱(液氮)中吸附 7 min. 然后将吸附管从冷阱中取出,转动六通阀并将吸附管在温度为  $140^{\circ}\text{C}$  的加热装置中加热解吸,随流速为  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  载气进入色谱柱分离. 色谱柱为  $3\text{ m}\times 3\text{ mm}$  的不锈钢填充柱(内填 80/100 目 Porapark-Q),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  $175^{\circ}\text{C}$ . 用氢火焰离子化检测器 (FID) 检测,甲烷的出峰时间约为 2 min. 检测器信号采用不同体积的  $49.3\times 10^{-6}$  的甲烷/ $\text{N}_2$  标准气体(国家标准物质研究中心)校正,标准气体的测定方法同上. 该方法的检出限为  $0.06\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,精密度约为 3%.

### 1.3 水-气交换通量估算方法

长江甲烷的饱和度及水-气交换通量用以下公式计算<sup>[24]</sup>:

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

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

式(1)中,  $R$  为饱和度,  $c_{\text{obs}}$  为长江表层水中溶存甲烷的实测浓度,  $c_{\text{eq}}$  为与大气平衡时表层水中甲烷的浓度,经推算假设大气中甲烷浓度为  $1\,800\times 10^{-9}$ <sup>[1]</sup>, 根据现场温度、盐度及甲烷溶解度计算得到  $c_{\text{eq}}$  值<sup>[25]</sup>; 式(2)中,  $F$  是水-气交换通量,  $k$  是气体交换速率,  $c_{\text{obs}}$  和  $c_{\text{eq}}$  同式(1). 与湖泊和海洋不同, 河流及河口的  $k$  受到水流和风速的共同影响, 使水-气交换通量的估算有了较大的不确定性. 目前认为估算  $k$  的最好方法是气体示踪法, 而当水深  $> 10\text{ m}$  或风速  $> 8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  时, 河流及河口  $k$  主要受风速影响, Wanninkhof 公式用得较多<sup>[26]</sup>. 2008年1月长江调查各站位的平均水深达 16 m. 因此, 本研究选择用 Wanninkhof 公式<sup>[27]</sup> 估算长江甲烷的交换速率, 从而计算长江甲烷的水-气交换通量. Wanninkhof 根据 bomb- $^{14}\text{C}$  和 natural- $^{14}\text{C}$  向海洋中的长期输入速率, 经校正后得出了适于用短期风速或瞬时风速估算  $k$  值的公式[式(3)]<sup>[27]</sup>.

$$k = 0.31 \cdot U_{10}^2 \cdot (Sc/660)^{-1/2} \quad (3)$$

$$Sc = 2039.2 - 120.31t + 3.4209t^2 - 0.040437t^3 \quad (4)$$

式(3)中,  $U_{10}$ 为水面上方 10 m 高度处的风速,单位是  $m \cdot s^{-1}$ ,本研究使用采样时刻相对应的短期风速数据(<http://www.moc.gov.cn>),  $Sc$  数为水的动力黏度与待测气体分子扩散速率之比, Wanninkhof 给出了海水中甲烷气体  $Sc$  数与水温的关系式[式(4)],其中  $t$  为  $0 \sim 30^\circ C$  [27].

## 2 结果与讨论

### 2.1 长江溶存甲烷的分布

2008 年 1 月长江中、下游调查结果(图 2)显示:表层水中甲烷的浓度范围在  $51.0 \sim 689.7 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均浓度为  $(330.8 \pm 186.9) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 底层水体中甲烷的浓度范围在  $53.6 \sim 701.7 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均浓度为  $(363.2 \pm 173.8) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 长江表层与底层水中甲烷浓度基本一致, 仅鄱阳湖口底层水体甲烷的浓度出现异常高

值, 为  $1900 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 是表层甲烷浓度的 3.4 倍, 可能与沉积物中甲烷的产生以及释放有关. 长江干流甲烷浓度自中游向下沿江呈增大的趋势, 最高值出现在鄱阳湖下游的孤山站, 然后由孤山向下游呈递减趋势. 支流和湖泊中甲烷的浓度为鄱阳湖 > 汉江 > 洞庭湖 > 清江. 支流和湖泊入江口的甲烷浓度均高于干流邻近站位的浓度, 如: 清江入江口甲烷浓度 ( $75.9 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 高于其上游的宜昌站 ( $65.8 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和下游的枝城站 ( $62.9 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 洞庭湖入江口的甲烷浓度 ( $384.1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 高于上游的城陵矶站 ( $195.7 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和下游的城陵矶站 ( $216.4 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 汉江入江口的甲烷浓度 ( $680.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 高于上游的武汉 ( $346.7 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和下游的鄂州站 ( $445.0 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 鄱阳湖入江口的甲烷浓度 ( $695.7 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 高于上游的湖口 ( $379.3 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和下游的孤山站 ( $582.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). 受湖泊和支流输入的影响, 入江口邻近下游甲烷浓度均有明显升高.

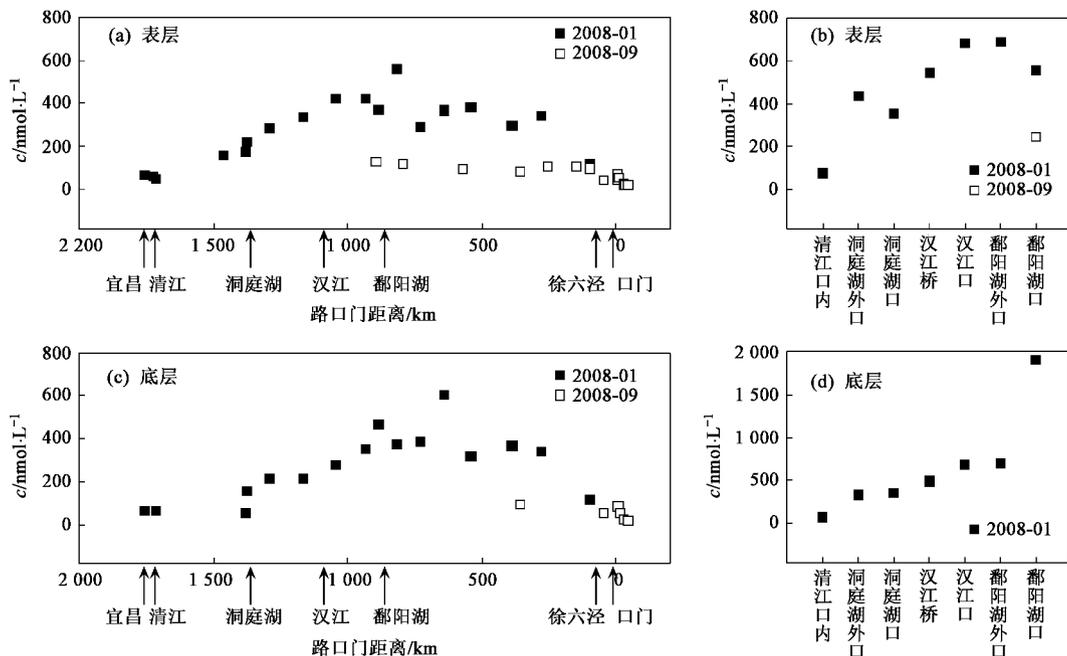


图 2 2008 年 1 月和 9 月长江各站位甲烷浓度

Fig. 2 Concentrations of  $CH_4$  at each station of the Changjiang in January and September of 2008

2008 年 9 月长江下游和河口的调查结果(图 2)表明:表层水中甲烷的浓度范围在  $19.5 \sim 244.7 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均浓度为  $(80.9 \pm 58.3) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 底层水中甲烷的浓度范围在  $19.7 \sim 94.8 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均浓度为  $(54.9 \pm 30.6) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 由图 2 可见各站位

表层与底层水中甲烷浓度基本一致. 2008 年 9 月长江下游自湖口到徐六泾甲烷浓度变化不大, 平均浓度为  $(107.0 \pm 17.4) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 明显低于 2008 年 1 月长江下游干流中甲烷的浓度, 其浓度差异与徐六泾季节变化相一致. 而鄱阳湖入江口的甲烷浓度

( $244.7 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 高于上游的湖口 ( $130.9 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和下游的孤山站 ( $121.1 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 这与 2008 年 1 月得到的湖泊高甲烷水的输入对邻近干流水体的影响相一致. 另外, 2008 年 9 月长江口从徐六泾向外海方向, 表层水中甲烷浓度迅速减小, 但仍然比与大气相平衡的浓度 ( $2.2 \sim 2.5 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 高得多. 长江口甲烷浓度与盐度关系如图 3 所示, 其淡水端甲烷浓度较高, 且变化范围较大, 而盐水端中甲烷的浓度随盐度增大而减小. 这与多数河口水体中甲烷的浓度随盐度的增大而减小的结论一致, 表明河流输入是河口水体中甲烷的主要来源, 同时甲烷还可以在河口通过海气交换和氧化而大量损失<sup>[18,19]</sup>.

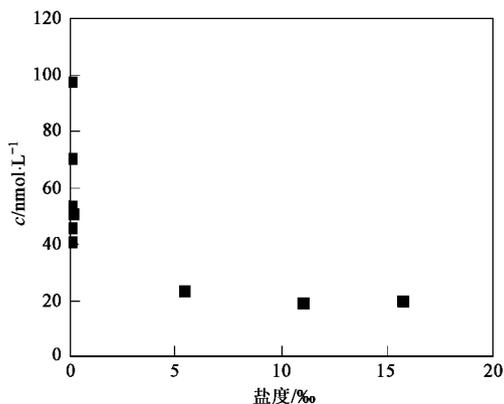


图 3 长江口甲烷的浓度与盐度的关系

Fig. 3 Distribution of  $\text{CH}_4$  concentrations as a function of salinity

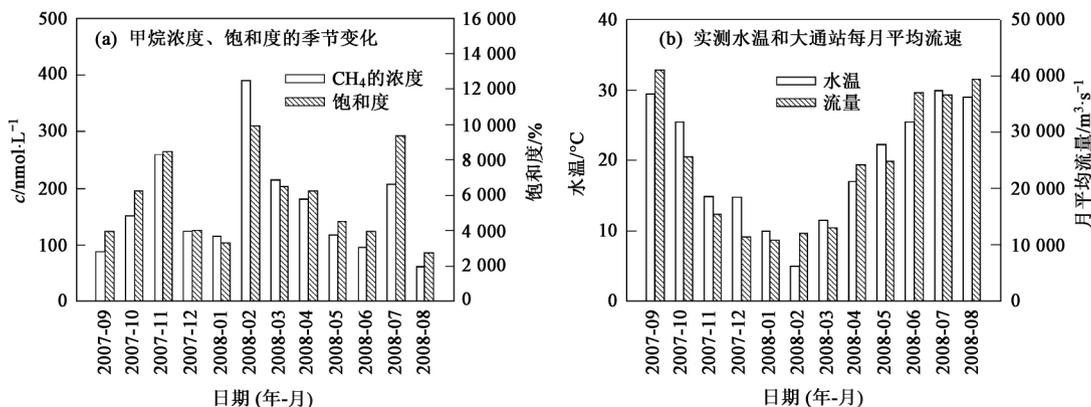


图 4 长江徐六泾甲烷浓度及其它参数的季节变化

Fig. 4 Seasonal variations of  $\text{CH}_4$  concentrations and other parameters at Xuliujing

舌状分布<sup>[24]</sup>. 因此长江口邻近海域溶存甲烷的分布受陆源输入的影响较大. 本研究就长江输入对东、黄海甲烷的贡献进行了量化. 根据位于长江盐淡水锋面端部上游的长期观测站徐六泾各月甲烷浓度和

## 2.2 徐六泾甲烷的年际变化及其向海洋输送量

2007 年 9 月 ~ 2008 年 8 月长江徐六泾表层水中甲烷浓度如图 4(a) 所示, 其平均浓度为 ( $167.5 \pm 91.4$ )  $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在水温较低的 2 月和水温较高的 7 月、11 月都出现甲烷浓度的高值. 水温对水中甲烷浓度的影响表现在两方面, 一方面水中甲烷的溶解度随温度的降低而升高<sup>[25]</sup>, 另一方面温度影响着甲烷的产生速率. Kelly 等<sup>[28]</sup> 对湖水沉积物的培养实验表明: 温度每升高  $10^\circ\text{C}$ , 沉积物甲烷的产生速率升高 ( $2.4 \pm 1.0$ )  $\text{mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ . 所以在水温为  $5^\circ\text{C}$  的 2 月, 甲烷浓度较高. 由于徐六泾水体中甲烷过饱和度很大, 沉积物中甲烷的产生和释放可能是导致夏季徐六泾水体中甲烷浓度较高的主要原因之一.

已有文献表明河流甲烷的浓度有明显的季节变化, 特别是受污染严重的河流. 如印度的 Adyar 河是一条长 42 km 的排污明渠, 生活污水直接排入, 有机质沉积严重, 全年温度  $18 \sim 42^\circ\text{C}$ , 其下游甲烷浓度在冬季最低, 为  $277 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 夏季则高达  $153\,000 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[29]</sup>. 我国沈阳市排污明渠——细河的甲烷排放量也有明显的夏高冬低的特点<sup>[30]</sup>. 相比之下, 长江则可能由于受人为因素较小, 通过温度对沉积物中有机质分解的影响而体现出的甲烷浓度季节差异较弱.

另外, 受富甲烷长江冲淡水的影响, 长江口邻近海域 (东、黄海) 甲烷浓度从近岸向外海逐渐降低, 长江口入海方向呈现出甲烷浓度等值线非常密集的

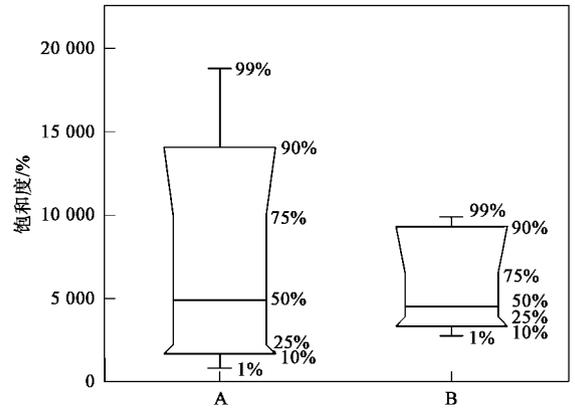
大通站月平均流量, 估算出长江向海洋的甲烷年输入量约为  $112 \times 10^6 \text{ mol}\cdot\text{a}^{-1}$ .

## 2.3 长江甲烷的饱和度和水-气交换通量

长江表层水中甲烷均处于过饱和状态, 最小值

也达 844.7%。图 5 所示 2008 年 1 月和 9 月长江的中、下游和长江口各站和 2007 年 9 月~2008 年 8 月徐六泾溶存甲烷的饱和度有一半数据都达到 5 000%。因此长江是大气甲烷的净源。

初步估算出 2008 年 1 月和 9 月长江甲烷释放通量范围为  $30.1 \sim 1\,125.3 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ , 平均值为  $(385.1 \pm 278.0) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 。长江徐六泾 2008 年 9 月~2008 年 8 月甲烷的平均释放通量为  $(690.9 \pm 291.6) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 。从表 1 可见, 在相同调查时期, 长江下游甲烷释放通量大于长江中游, 而长江下游又大于长江口区域; 对相同河段 2008 年 1 月甲烷的释放通量大于 2008 年 9 月。支流、湖泊中鄱阳湖入江口 2008 年 1 月甲烷的释放通量较高, 约为  $939.1 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ , 这与陈永根等<sup>[10]</sup>2004 年冬季用静态箱法得到鄱阳湖甲烷的释放通量  $[(1\,227 \pm 333) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}]$  基本一致。



A: 2008 年 1 月和 9 月长江各站饱和度数据;

B: 徐六泾各月饱和度数据

图 5 长江甲烷饱和度数据统计图

(各甲烷饱和度所占百分比)

Fig. 5 Box plot of  $\text{CH}_4$  saturation in the Changjiang

表 1 长江各区域甲烷饱和度和释放通量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 Saturation and flux of  $\text{CH}_4$  in the Changjiang/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

| 位置    | 调查站位 | 调查时间            | 水温/ $^{\circ}\text{C}$ | 饱和度/%                   | 风速 <sup>1)</sup> / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | 释放通量/ $\mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ |
|-------|------|-----------------|------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 长江河口  | 徐六泾  | 2007-09~2007-11 | $23.3 \pm 7.5$         | $6\,225.5 \pm 2\,266.0$ | 7.8                                               | $750.1 \pm 261.0$                                            |
|       | 徐六泾  | 2007-12~2008-02 | $9.9 \pm 4.9$          | $5\,765.4 \pm 3\,605.6$ | 7.8                                               | $670.8 \pm 420.7$                                            |
|       | 徐六泾  | 2008-03~2008-05 | $16.9 \pm 5.4$         | $5\,763.2 \pm 1\,070.6$ | 7.8                                               | $682.4 \pm 122.0$                                            |
|       | 徐六泾  | 2008-06~2008-08 | $28.1 \pm 2.4$         | $5\,354.3 \pm 3\,502.8$ | 7.8                                               | $660.4 \pm 447.8$                                            |
|       | 长江口  | 2008-09         | $24.8 \pm 0.3$         | $1\,685.9 \pm 723.0$    | 7.8                                               | $192.7 \pm 91.8$                                             |
| 长江干流  | 长江中游 | 2008-01         | $9.9 \pm 1.8$          | $6\,319.0 \pm 4\,064.8$ | 3.3                                               | $131.9 \pm 86.1$                                             |
|       | 长江下游 | 2008-01         | $9.5 \pm 2.2$          | $9\,736.3 \pm 3\,409.1$ | 5.4~7.8                                           | $709.1 \pm 257.4$                                            |
|       | 长江下游 | 2008-09         | 25.0                   | $4\,308.8 \pm 659.3$    | 5.4~7.8                                           | $390.6 \pm 119.1$                                            |
| 湖泊入江口 | 鄱阳湖  | 2008-01         | 6.9                    | 16 716.6                | 5.4                                               | 939.1                                                        |
|       | 鄱阳湖  | 2008-09         | 25.0                   | 9 970.9                 | 5.4                                               | 582.2                                                        |
|       | 洞庭湖  | 2008-01         | 8.5                    | 10 979.3                | 3.3                                               | 230.2                                                        |
| 支流入江口 | 清江   | 2008-01         | 10.9                   | 2 255.8                 | 3.3                                               | 45.9                                                         |
|       | 汉江   | 2008-01         | 6.0                    | 16 040.1                | 3.3                                               | 336.0                                                        |

1) 采样当天平均风速引自 <http://www.moc.gov.cn>

另外, 利用本研究 2008 年 1 月和 9 月长江干流甲烷的释放通量的平均值  $[410.5 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}]$  以及长江流域现有总水面面积  $(86.7 \times 10^9 \text{m}^2)$ , 估算出长江向大气释放甲烷量为  $208 \text{Gg} \cdot \text{a}^{-1}$ , 相当于我国 1990 年稻田向大气排放甲烷总量的 2%<sup>[10]</sup>, 但由于资料、估算方法等还存在较大不确定性, 该比例估计尚有较大的不确定性。此外, 由于长江水体溶存甲烷的浓度具有较明显的空间分布差异, 尤其是长江流域的湖泊中溶存甲烷浓度偏大, 此年释放量估算结果还存在一定的不确定性。为更准确地认识长江对大气甲烷的区域性贡献, 在今后的研究工作中要注重长江调查区域的整体性和调查时间的系统性。

## 2.4 世界各河流、河口甲烷的浓度和释放通量比较

本研究和其它文献的研究结果都表明: 河流、河口中甲烷浓度无论是空间上还是时间上都存在很大的变化(表 2)。已报道河流、河口甲烷的最低浓度出现在 Tyne 河, 为  $2.6 \text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[19]</sup>, 最高浓度是在 Adyar 河, 达  $153\,000 \text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[29]</sup>。本研究长江甲烷浓度的调查结果 ( $19.5 \sim 1\,906.1 \text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 虽然落在此范围内, 但其本身的浓度差别高达 2 个数量级。河流、河口甲烷浓度如此大的差异性可能受所处人类和自然环境的不同以及变化影响。例如农田土壤水土流失, 工业和生活污水的排放等的影响<sup>[11]</sup>; 河流、河口周围的缺氧环境

(潮滩、盐沼等湿地)产生大量甲烷,通过地下水渗入及河水冲刷等过程将富甲烷水汇入河流的影响<sup>[12]</sup>等. 甲烷是厌氧条件下微生物分解有机质而

产生的,河流自身沉积物和水体中对甲烷的产生和释放的差异也是导致各河流分布有差异的原因<sup>[31]</sup>.

表 2 各河流、河口甲烷的浓度和释放通量<sup>1)</sup>

Table 2 Compilation of CH<sub>4</sub> concentrations and fluxes from rivers and estuaries

| 分类    | 调查位置               | 调查时间              | 盐度           | 浓度<br>/nmol·L <sup>-1</sup> | 饱和度/%           | 释放通量 <sup>2)</sup><br>/μmol·(m <sup>2</sup> ·d) <sup>-1</sup> | 文献   |
|-------|--------------------|-------------------|--------------|-----------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------|------|
| 河流    | Oregon rivers      | 1979 ~ 1982       |              |                             |                 |                                                               | [11] |
|       | Alesea River       |                   |              | 22 ~ 729                    | 700 ~ 30 300    | 193.8 ~ 4 437.5                                               |      |
|       | Yaquina River      |                   |              | 276 ~ 1 730                 | 9 500 ~ 59 800  | 193.8 ~ 4 437.5                                               |      |
|       | Siletz River       |                   |              | 550 ~ 1 100                 | 17 500 ~ 38 500 | 193.8 ~ 4 437.5                                               |      |
|       | McKenzie River     |                   |              | 5 ~ 79                      | 200 ~ 2 600     | 75 ~ 225                                                      |      |
|       | Willamette River   |                   |              | 155 ~ 298                   | 52 000 ~ 11 100 | 343.8 ~ 2 250                                                 |      |
|       | Amazon             | 1982 ~ 1985       |              | 53 ± 91                     |                 | 205 [12]                                                      |      |
|       | Amazon             | 1987-04 ~ 1987-05 |              | 180 ± 30                    | 6 300 ± 1 050   | <u>4625 ± 875</u>                                             | [13] |
|       | Orinoco River      | 1991-09 ~ 1992-03 |              | 160 ~ 190                   |                 |                                                               | [14] |
|       | Gudena River       | 2000-02 ~ 2002-11 |              | 186 ~ 420                   |                 | <u>355</u>                                                    | [15] |
|       | Weaer River        | 2003-03           |              | 830 ~ 8 490                 |                 |                                                               | [9]  |
|       | 珠江                 | 2003-09           |              | 63 ~ 1 995                  |                 |                                                               | [17] |
|       | 长江干流               | 2008-01           |              | 51 ~ 604                    | 1 515 ~ 15 320  | 37.3 ~ 1 125.3                                                | 本研究  |
|       | 长江干流               | 2008-09           |              | 82 ~ 244                    | 3 341 ~ 5 333   | 226.4 ~ 513.5                                                 | 本研究  |
| 河口    | Oregon estuaries   | 1979 ~ 1982       |              |                             | 2.5 ~ 1 312.5   |                                                               | [11] |
|       | Alesea             |                   | 33.7 ~ 2.0   | 5.7 ~ 695                   | 300 ~ 29 000    |                                                               |      |
|       | Yaquina            |                   | 33.7 ~ 14.3  | 8.1 ~ 323                   | 300 ~ 11 600    |                                                               |      |
|       | Salmon             |                   | 32.1 ~ 20.1  | 123 ~ 323                   | 5 200 ~ 12 400  |                                                               |      |
|       | European estuaries |                   |              |                             |                 |                                                               | [18] |
|       | Elbe               | 1997-04           | 0.4 ~ 29.3   | 4.2 ~ 111                   | 130 ~ 2 980     |                                                               |      |
|       | Rhine              | 1996-10 ~ 1998-04 | 0 ~ 33.8     | 4.1 ~ 1 437                 | 140 ~ 49 700    |                                                               |      |
|       | Scheldt            | 1996-06 ~ 1998-10 | 0.4 ~ 33.3   | 20 ~ 485                    | 380 ~ 20 400    |                                                               |      |
|       | Gironde            | 1996-10 ~ 1998-02 | 0 ~ 35.1     | 3.7 ~ 559                   | 70 ~ 13 400     |                                                               |      |
|       | Gudena River       | 2000-02 ~ 2002-11 | 3 ~ 7        | 70 ~ 290                    |                 | <u>126</u>                                                    | [15] |
|       | Gudena River       | 2000-02 ~ 2002-11 | 17 ~ 23      | 28 ~ 124                    |                 | <u>40</u>                                                     | [15] |
|       | Weaer River        | 2003-03           | 0.7 ~ 6.1    | 500 ~ 1 860                 |                 |                                                               | [9]  |
|       | 珠江                 | 2003-09           | 4 ~ 32       | 4 ~ 32                      |                 |                                                               | [17] |
|       | 长江徐六泾              | 2002-05 ~ 2003-10 | 0.1          | 15.9 ± 7.5                  | 706 ± 383       | 61.4 ± 22.6                                                   | [24] |
| 长江徐六泾 | 2007-09 ~ 2008-08  | 0.1               | 167.5 ± 91.4 | 5 771.1 ± 2 416.7           | 690.9 ± 291.6   | 本研究                                                           |      |
| 长江口   | 2008-09            | 0.1 ~ 15          | 19.5 ~ 71.2  | 844.7 ~ 2 873.1             | 85.6 ~ 340.7    | 本研究                                                           |      |

1) 缺失数据为文献未报道数据; 2) 释放通量的下划线数字代表使用通量箱测定法所得,其余使用公式法

Richey 等<sup>[12]</sup>报道了亚马逊河支流中甲烷浓度与表观耗氧量有正相关关系,而在干流无相关关系. 然而不同的是,本研究发现长江干流甲烷浓度与溶氧呈正相关关系( $r = 0.82, p \leq 0.0001$ ),这可能是由于长江干流溶解氧浓度( $10.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )远大于亚马逊河干流( $6.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). 而且长江水体中颗粒物有机碳的含量仅占总悬浮物的 0.5% ~ 2.5%<sup>[32]</sup>,远低于多数欧洲河流中颗粒物有机碳的含量(2.9% ~ 20.1%)<sup>[16]</sup>. 因此长江中通过微生物分解有机物而产生和释放甲烷的能力可能相对较弱. 本研究调查结果表明来自支流和湖泊的富甲烷水体的汇入可能是导致长江干流甲烷浓度变化范围较大的主要因素. 另外长江的中、下游河段两

岸均建有堤坝,受湿地影响较小,而在长江口有着大规模的淤泥质潮滩,杨红霞等<sup>[23]</sup>报道 2004 年 9 月长江口崇明东滩中潮带甲烷释放通量的平均值分别为  $2 938.6 \text{ } \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ,是本研究 2008 年 9 月长江口水体甲烷释放通量的 15 倍,因此潮流对于潮滩的冲刷将把大量甲烷水平输运到相邻的河口水体中,直接影响长江口水体中溶存甲烷的分布.

目前报道的河流、河口水中甲烷释放通量数据不多,其中多数使用通量箱直接测定或利用双层模型计算得到(表 2). Bartlett 等<sup>[13]</sup>用通量箱法测量了亚马逊河湖泊和干流开阔水体甲烷的释放通量为  $(4 625 \pm 875) \text{ } \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ,而 Richey 等<sup>[12]</sup>用双层模型公式估算亚马逊河干流甲烷的释放通量为

$205 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ . 可见甲烷释放通量受到甲烷浓度和测量方法差异的影响,难以进行系统的比较,需要进一步充实数据和完善方法. 但是目前的研究仍表明,河流、河口等水体系是大气甲烷的重要释放源. 而较之其它河流,长江甲烷的水-气交换通量基本处于中等水平,但作为世界大型河流之一,其对大气甲烷的区域性贡献仍具有较大的潜在影响.

### 3 结论

(1)2008年1月长江中、下游表层水体中甲烷平均浓度为 $(330.8 \pm 186.9) \text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,2008年9月长江下游和河口甲烷的平均浓度为 $(80.9 \pm 58.3) \text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,表底层浓度基本一致. 长江中游甲烷浓度沿江呈增大的趋势,下游则递减. 长江口自徐六泾向海洋方向,甲烷浓度迅速减小,与盐度呈负相关关系. 支流及湖泊的富甲烷水的输入对长江干流甲烷的浓度影响较明显.

(2)2007年9月~2008年8月长江徐六泾的甲烷的年平均浓度为 $(167.5 \pm 91.4) \text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,长江甲烷浓度受水温影响较大. 高浓度的甲烷出现在2月和7月.

(3)长江表层水中甲烷处于过饱和状态,是大气甲烷的净源. 长江2008年1月和9月甲烷释放通量为 $(385.1 \pm 278.0) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ . 徐六泾2007年9月~2008年8月甲烷的平均释放通量为 $(690.9 \pm 291.6) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ .

(4)长江向大气释放甲烷量为 $208 \text{Gg} \cdot \text{a}^{-1}$ . 向东、黄海输入的甲烷量为 $112 \times 10^6 \text{mol} \cdot \text{a}^{-1}$ .

致谢:感谢华东师范大学河口海岸国家重点实验室的老师和同学帮助采集样品,并提供温度、溶氧和pH等数据.

### 参考文献:

- [1] IPCC. Summary for policymakers [A]. In: 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 [C]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007. 1-18.
- [2] Dlugokencky E J, Houweling S, Bruhwiler L, *et al.* Atmospheric methane levels off; temporary pause or a new steady-state [J]. Geophysical Research Letters, 2003, **30**(19): ASC 5.1-5.4.
- [3] Wuebbles D J, Hayhoe K. Atmospheric methane and global change [J]. Earth Science Reviews, 2002, **57**: 177-210.
- [4] Khalil M A K, Rasmussen R A. Sources, sinks, and seasonal cycles of atmospheric methane [J]. Journal of Geophysical Research, 1983, **88**: 5131-5144.
- [5] Whiting G T, Chanton J P. Primary production control of methane emission from wetlands [J]. Nature, 1993, **364**: 794-795.
- [6] 杜尧东, 刘锦奕, 杨宁, 等. 赤红壤早稻田甲烷排放通量及其影响因素 [J]. 生态学杂志, 2005, **24**(8): 939-942.
- [7] 丁维新, 蔡祖聪. 沼泽甲烷排放及其主要影响因素 [J]. 地理科学, 2002, **22**(5): 619-625.
- [8] Hirota M, Tang Y H, Hu Q W, *et al.* The potential importance of grazing to the fluxes of carbon dioxide and methane in an alpine wetland on the Qinghai-Tibetan Plateau [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 5255-5259.
- [9] Grunwald M, Dellwig O, Beck M, *et al.* Methane in the southern North Sea: Sources, spatial distribution and budgets [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2009, **81**(4): 445-456.
- [10] 陈永根, 白晓华, 李香华, 等. 中国8大湖泊冬季水-气界面甲烷通量初步研究 [J]. 湖泊科学, 2007, **19**(1): 11-17.
- [11] De Angelis M A, Lilley M D. Methane in surface waters of Oregon estuaries and rivers [J]. Limnology and Oceanography, 1987, **32**: 716-722.
- [12] Richey J E, Devol A H. Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in Amazon River and floodplain waters [J]. Limnology and Oceanography, 1988, **33**(4): 551-561.
- [13] Bartlett K B, Crill P M, Bonassi J A, *et al.* Methane flux from the Amazon River floodplain: emission during rising water [J]. Journal of Geophysical Research, 1990, **95**: 16773-16788.
- [14] 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.
- [15] Abril G, Iversen N. Methane dynamics in a shallow non-tidal estuary (Randers Fjord, Denmark) [J]. Marine Ecology Progress Series, 2002, **230**: 171-181.
- [16] Abril G, Nogueira M, Etcheber H, *et al.* Behavior of organic carbon in nine contrasting European estuaries [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2002, **54**: 41-262.
- [17] Chen T A C, Wang S L, Lu X X, *et al.* Hydrogeochemistry and greenhouse gases of the Pearl River, its estuary and beyond [J]. Quaternary International, 2008, **186**(1): 79-90.
- [18] Middelburg J J, Nieuwenhuize J, Iversen N, *et al.* Methane distribution in European tidal estuaries [J]. Biogeochemistry, 2002, **59**: 95-119.
- [19] 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.
- [20] Yan W, Zhang S, Sun P, *et al.* How do nitrogen inputs to the Changjiang basin impact the Changjiang River nitrate: A temporal analysis for 1968-1997 [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2003, **17**: 1091-1099.
- [21] Bao X, Watanabe M, Wang Q, *et al.* Nitrogen budgets of agricultural fields of the Changjiang River basin from 1980 to 1990 [J]. Science of the Total Environment, 2006, **363**(1-3):

- 136-148.
- [22] 汤奇成, 熊怡. 中国河流水文[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 133-134.
- [23] 杨红霞, 王东启, 陈振楼, 等. 长江口崇明东滩潮间带甲烷(CH<sub>4</sub>)排放及其季节变化[J]. 地理科学, 2007, **27**(3): 408-413.
- [24] Zhang G, Zhang J, Liu S, *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**: 71-84.
- [25] Wiesenburg D A, Guinasso Jr N L. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide and hydrogen in water and seawater [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1979, **24**(4): 356-360.
- [26] Raymond P A, Cole J J. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity[J]. Estuaries, 2001, **24**: 312-317.
- [27] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. Journal of Geophysical Research, 1992, **97**: 7373-7382.
- [28] 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.
- [29] Rajkumar A N, Barnes J, Ramesh R, *et al.* Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India [J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, **56**(12): 2043-2051.
- [30] 台培东, 李培军, 孙铁珩, 等. 沈阳市排污明渠——细河CH<sub>4</sub>的排放[J]. 环境科学学报, 2008, **23**(1): 138-141.
- [31] Tremblay A, Varfalvy L, Roehm C, *et al.* Greenhouse Gas Emissions Fluxes and Processes Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments[M]. USA: Springer Berlin Heidelberg, 2005. 187-212.
- [32] Wu Y, Zhang J, Liu S M, *et al.* Sources and distribution of carbon within the Yangtze River system[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2007, **71**: 13-25.