

DOI: 10.19663/j.issn2095-9869.20240725001

http://www.yykxjz.cn/

周晨霞, 温健文, 翟方国, 宋昌远, 宋国栋, 张桂玲. 夏季北黄海养马岛养殖区溶解甲烷浓度、影响因素及海-气交换通量. 渔业科学进展, 2025, 46(2): 40-52

ZHOU C X, WEN J W, ZHAI F G, SONG C Y, SONG G D, ZHANG G L. Distributions, influencing factors and fluxes of dissolved methane in the coastal waters adjacent to Yangma Island aquaculture area, North Yellow Sea in summer. Progress in Fishery Sciences, 2025, 46(2): 40-52

夏季北黄海养马岛养殖区溶解甲烷浓度、 影响因素及海-气交换通量*

周晨霞^{1,2} 温健文^{1,2} 翟方国³ 宋昌远³ 宋国栋^{1,2} 张桂玲^{1,2①}

(1. 中国海洋大学深海圈层与地球系统前沿科学中心和海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 山东 青岛 266100; 2. 青岛海洋科技中心海洋生态与环境科学功能实验室 山东 青岛 266237; 3. 中国海洋大学海洋与大气学院 山东 青岛 266237)

摘要 养殖海区是向大气中释放甲烷(CH₄)的热点区域。本研究于2023年6月底、8月初和8月底对北黄海养马岛养殖区海域进行了3个航次调查,采集了表、底层海水样品,利用吹扫捕集-气相色谱法对样品进行分析测定,以认识夏季养殖区海水中溶解CH₄的分布特征并估算其海-气交换通量。结果显示,夏季养马岛养殖区海域表、底层溶解CH₄浓度范围分别为3.32~25.29 nmol/L和4.13~33.29 nmol/L,受沉积物释放的影响,底层溶解CH₄浓度整体高于表层。受陆源输入、物理过程、生物活动等因素的影响,CH₄的水平分布具有明显的空间差异性,其中,近岸河口处CH₄浓度明显高于远岸海域,贝类养殖区明显高于非养殖区。室内受控培养实验和现场调查结果显示,浮游植物产CH₄等有氧产生过程是夏季该海域表层富氧水体中过剩甲烷ΔCH₄的来源。夏季3个航次的表层海水CH₄的平均饱和度分别为(364±201)%、(499±212)%和(402±134)%,均处于过饱和状态,同时利用W2014公式估算出养马岛养殖区海域夏季表层海水CH₄的海-气交换通量为(18.87±28.82) μmol/(m²·d),表明夏季该海域是大气CH₄的净源。

关键词 养马岛养殖区; 甲烷; 水产养殖; 海-气交换通量

中图分类号 P734 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2025)02-0040-13

甲烷(CH₄)作为仅次于二氧化碳(CO₂)的第二大温室气体,其对全球总辐射强迫增加的贡献约为20%(Myhre *et al*, 2014),对全球气候变化有重要影响。虽然大气中CH₄浓度(约1.93 ppm)远低于CO₂(约426.91 ppm)(<https://gml.noaa.gov/ccgg>),但其世纪尺度的全球变暖潜势比CO₂高30倍,20年尺度上的全球变暖潜势比CO₂高85倍(Karthikeyan *et al*, 2014; Sauniois *et al*, 2016)。受人类活动的影响,大气CH₄

的含量持续上升,因此,降低CH₄排放量对减缓全球气候变暖有重要意义(Martin *et al*, 2021)。

海洋作为大气CH₄的自然源之一,每年向大气输送的CH₄量为5~25 Tg,约占大气总源2%~4%(Kirschke *et al*, 2013; Sauniois *et al*, 2020)。海洋溶解CH₄的浓度分布具有显著的时空差异性,寡营养的开阔大洋中溶解CH₄几乎与大气平衡,而受人类活动强烈影响的河口、陆架区及近岸海域,由于大量陆源有

* 国家自然科学基金(42430405; 42076035; 42176016; 42176044)资助。周晨霞, Email: zhoubuqi@foxmail.com

① 通信作者: 张桂玲, 教授, Email: guilingzhang@ouc.edu.cn

收稿日期: 2024-07-25, 收修改稿日期: 2024-11-08

机质和营养盐输入等因素影响,其面积虽仅占全球海洋面积的16%,但CH₄的年排放量却高达0.8~3.8 Tg,约占海洋总释放量的75% (Bange *et al.*, 1994; Weber *et al.*, 2019)。此外,河口及近岸海域的CH₄释放通量还会随着人类活动(如污水排放、水产养殖)的增强而增加(Zang *et al.*, 2019; Hou *et al.*, 2016)。目前,水产养殖已成为世界上增长最快的粮食生产活动之一(Froehlich *et al.*, 2018),其中的贝藻养殖业也是重要的碳汇渔业产业(任恺佳等, 2024),但同时养殖活动也会导致水体中营养物质增加,为CH₄的产生提供有利环境,从而产生CH₄等温室气体。Rosentreter等(2021)研究发现,近岸水产养殖区的CH₄平均海气通量水平明显较高,比邻近非养殖区域(例如红树林、盐沼、滩涂等)高出7~430倍,比开阔大洋高出近7000倍。因此,开展关于近岸养殖区CH₄的产生、释放及其影响因素的研究具有重要的科学意义。

北黄海是位于山东半岛、辽东半岛和朝鲜半岛之间的半封闭式海域,也是西北太平洋典型的半封闭式陆架边缘海之一,平均水深38 m (Yang *et al.*, 2010),由于紧邻陆地且有多条河流直接或间接汇入,该海域也是重要的水产养殖基地(Yang *et al.*, 2018)。近年来,国内开展了一系列有关北黄海及近岸养殖区溶解CH₄的研究。例如He等(2023)研究关于鸭绿江口附近北黄海溶解CH₄的分布,并基于双端元混合模型和因子分析法定量分析不同水团混合对海水中溶解CH₄含量的影响,发现北黄海东北近岸高浓度的溶解CH₄主要归因于河流冲淡水输入,西南近岸底层高浓度的溶解CH₄则主要归因于北黄海冷水团及暖流的入侵。Yang等(2010)调查发现,北黄海表层水溶解CH₄表现出明显的夏高冬低的季节变化,并估算该海域CH₄的年释放通量约为(2.4×10⁻²~4.2×10⁻²) Tg/yr。Hou等(2016)针对南黄海桑沟湾海域不同水产养殖区(如鱼类养殖区、牡蛎养殖区、扇贝养殖区、贝藻混养区以及海带养殖区)设置站位,探究水产养殖活动对海水溶解CH₄浓度的影响,发现夏、秋季海水中溶解CH₄浓度是春、冬季的3~10倍,海带养殖区和扇贝养殖区海水表层溶解CH₄浓度明显高于非养殖区。目前,对于北黄海水产养殖海域的溶解CH₄分布及其通量的研究还缺乏深入认识,因此,本研究选择北黄海养马岛养殖区海域为研究对象,通过测定该海域夏季海水溶解CH₄浓度,探究该养殖区海域CH₄的时空分布及海-气交换通量,并进一步探讨河流输入、养殖活动以及浮游植物产生等生物活动对该海域溶解CH₄分布的影响,有助于深入认识养殖活动对大气CH₄的贡献,为降低养殖区海域的CH₄排放提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域

养马岛养殖区位于北黄海(图1),面积约为500 km²,平均水深15 m (Yang *et al.*, 2022),属于典型的半封闭海域,受到强烈陆源的输入影响(吕孝清等, 2023)。海水盐度年度变化较小,范围约为30.5~32.5。该海域的气候变化主要以东亚季风为主,具有明显的季节周期性(Chen, 2009),夏季多为南风、冬季多为北风;降水充沛(~750 mm),主要集中在夏季(6—9月)(Zhai *et al.*, 2014)。海底平缓且主要以细砂、粉砂以及泥质粉砂为主(Yang *et al.*, 2018)。养马岛养殖区海域主要受到鲁北沿岸流以及黄海暖流的影响,受到这两种海流的影响,该海域水动力条件较为活跃。养马岛养殖区海域作为我国北方重要的养殖海区之一,养殖面积约150 km²,以海湾扇贝(*Argopecten irradians*)、栉孔扇贝(*Chlamys farreri*)、海参和牡蛎等为主,2023年该区域贝类产量约为6.5×10⁴ t,海参产量约为1.8×10³ t(数据源自烟台市海洋发展和渔业局, <https://www.yantai.gov.cn>),本研究调查海域养殖主要以贝类为主。

1.2 样品采集与测定

本研究分别于2023年6月22—23日、8月2—3日、8月31日—9月1日搭乘渔船对烟台养马岛养殖区海域(图1)进行调查,在养马岛周围均匀设置27个离散的水文化学采样站位,采集表(距水面约1 m)、底(距海底约1 m)两层海水样品。于2024年8月

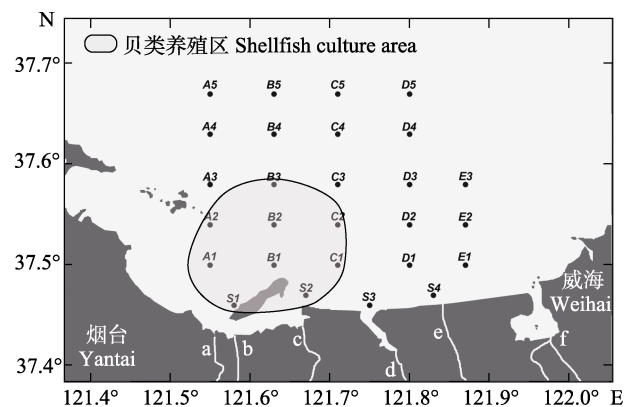


图1 养马岛养殖区海域站位分布示意图

Fig.1 Sampling sites in the coastal waters adjacent to Yangma Island aquaculture area

a: 辛安河; b: 鱼鸟河; c: 沁水河; d: 汉河;
e: 念河; f: 羊亭河。

a: Xin'an River; b: Yuniao River; c: Qinshui River;
d: Han River; e: Nian River; f: Yangting River.

27日,在辛安河、鱼鸟河、沁水河及汉河采集表层河水样品。

CH₄样品选用116.5 mL采水瓶采集(每层均采双样),加入0.5 mL饱和氯化汞溶液作为固定剂,将采集样品倒置于黑暗处保存,带回实验室于60 d内完成测定。海水中溶解氧(DO)样品采用60 mL溶氧瓶采集,用Winkler法现场测定站位DO(Carpenter, 1965),该方法检测限为0.4 μmol/L,精密密度为0.05%。叶绿素a(Chl-a)使用1 L Nalgene棕色瓶采集水样,用GF/F25膜(0.7 μm)过滤300~400 mL水体样品以采集叶绿素样品,并用荧光法(Trilogy实验室型荧光仪)测定(Parsons *et al.*, 1984),该方法检测限为0.03 mg/m³,精密密度为3%。营养盐采用0.45 μm孔径针头滤膜过滤50 mL水体样品,并置于50 mL康宁离心管中冷冻保存,带回实验室使用营养盐自动分析仪(SEAL Analytical连续流动分析仪,型号:AA3)进行测定,该方法检测限为0.01 μmol/L,精密密度为1%~3%。该系列航次的温、盐数据利用多参数水质分析仪(JFE AAQ-171)测定。风速由手持风速计(中国台湾衡欣公司AZ8910型)测定。

海水样品中溶解CH₄的浓度采用吹扫-捕集气相色谱法测定(孙悦等, 2023)。FID检测器对CH₄的响应用进样不同体积(分别为0.5 mL、1 mL和2 mL)的CH₄标准样品(4.02×10⁻⁶ CH₄/N₂, 中国计量科学研究院)进行校正,并记录现场的温度和大气压强。该方法的检测限为0.06 nmol/L,精密密度<3%。河流样品及藻类培养样品中溶解CH₄浓度采用静态顶空-气相色谱法进行测定(孙悦等, 2023)。FID检测器对CH₄的响应信号用不同浓度(分别为4.00×10⁻⁶、15.0×10⁻⁶、50.0×10⁻⁶ CH₄/N₂, 中国计量科学研究院)CH₄标准样品进行校正,并记录现场的温度和大气压强。

1.3 藻类产CH₄培养实验

将尖刺拟菱形藻(*Pseudo-nitzschia pungens*)(上海光语生物科技提供)藻种于116.5 mL培养瓶中密闭培养(Klitzsch *et al.*, 2019),瓶内保留16 mL的空气,采用F/2+Si培养基作为营养物质,所用的海水为黄海近岸海水。在光照培养箱(GXZ型,宁波江南仪器制造厂)中设置温度20℃、光照强度为6000 lux,光暗周期为12 h:12 h进行时间序列培养实验,分别在第0、1、3……天每2天对样品进行一次测定,持续到第15天,实验组采用3个平行样,所有样品均在光周期结束时于当天进行测定。设置空白对照组,只加入海水和培养基,其他条件与实验组相同,实验组与对照组的差即为藻类引起的水体中CH₄增量。

将测定完CH₄浓度的剩余藻液振荡均匀,用移液枪抽取1 mL藻液并用Lugol试剂对藻细胞固定、染色,然后用光学显微镜观察玻片并对藻细胞进行计数,每个样品计数3次,取平均值。

为了比较不同藻类的CH₄产生速率,参考Klitzsch等(2019)的方法计算其指数增长期的CH₄产生速率:

$$v = \mu \times \frac{m(\text{CH}_4)}{\text{cell}} \quad (1)$$

式中, v 为藻类产CH₄速率,单位为ag/(cell·d), ag=10⁻¹⁸ g; $m(\text{CH}_4)$ 为培养实验结束时CH₄的增量(ng); μ 为藻类的比生长率,可根据下式计算:

$$\mu = \frac{\ln(N_1) - \ln(N_0)}{t_1 - t_0} \quad (2)$$

式中, N_0 为指数增长开始时的藻密度, N_1 为指数增长期结束时的藻密度,单位为cells/mL, t 为培养时间。

1.4 海水溶解CH₄饱和度与海-气交换通量的计算

海水中溶解CH₄的饱和度 $R(\%)$ 以及海-气交换通量 F [μmol/(m²·d)]分别由以下公式计算得出:

$$R = \frac{c_{\text{obs}}}{c_{\text{eq}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$F = k_w \times (c_{\text{obs}} - c_{\text{eq}}) \quad (4)$$

式中, c_{obs} 是海水中溶解CH₄的实测浓度(nmol/L), c_{eq} 是表层海水与大气平衡时海水中溶解CH₄的浓度,因3个航次均未测定现场大气CH₄浓度,故采用NOAA全球观测项目公布的邻近北黄海观测站(TAP: Tae-ahn Peninsula, Republic of Korea)2022年对应月份的平均值计算(2022年6月:2.009.49×10⁻⁹;2022年8月:2.018.16×10⁻⁹) (<https://gml.noaa.gov/gmd>)。 k_w 是气体交换速率(cm/h),为风速和施密特数(S_c ,水的动力粘度与待测气体分子扩散速率之比)的函数,采用W2014公式(Wanninkhof, 2014)进行计算:

$$k_w = 0.251 \times U_{10}^2 \times \left(\frac{S_c}{660} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

式中, U_{10} 为海面上方10 m的瞬时风速。由于本研究仅测定了海面上方2 m处的风速,故采用以下公式(Bañuelos-Ruedas *et al.*, 2010)将其转换为海面上方10 m处风速进行计算:

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{H}{H_0} \right)^{\alpha} \quad (6)$$

式中, v_0 为高度距海面 H_0 处的风速, v 为高度距海面

H 处的风速, α 表示摩擦系数或赫尔曼系数。

1.5 数据分析

对所有站点的温度、盐度、DO、Chl- a 、磷酸盐 (PO_4^{3-}) 浓度、溶解 CH_4 浓度、 CH_4 饱和度、海-气交换通量以及藻密度使用 Excel 2016 软件进行计算处理, 结果以平均值 \pm 标准差 (Mean \pm SD) 表示; 绘图使用 ODV 2024 软件和 OriginPro 2022 软件。

2 结果与讨论

2.1 养马岛养殖区表、底层海水中溶解 CH_4 浓度及水文参数分布

养马岛养殖区海域水深较浅, 温盐均易受到外界条件的影响, 变化较大。2023 年夏季 3 个航次养马岛养殖区海域表、底层海水温度、盐度以及溶解 CH_4 浓度的水平分布如图 2 所示。在调查期间, 表层水温

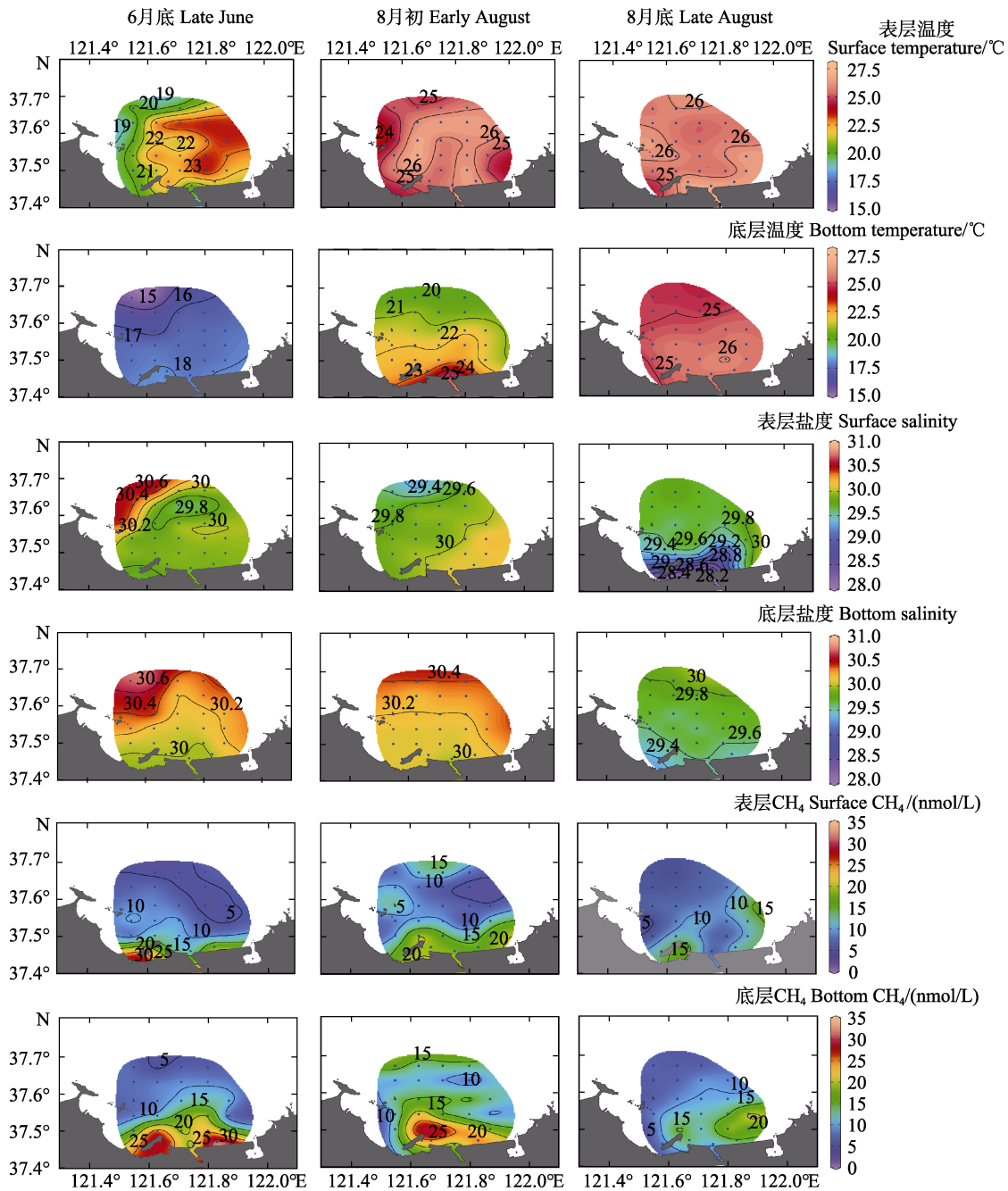


图 2 2023 年夏季养马岛养殖区海域表、底层海水温度、盐度以及 CH_4 浓度水平分布

Fig.2 Horizontal distributions of seawater temperature, salinity, and CH_4 concentration in the surface and bottom layers of the coastal waters adjacent to Yangma Island aquaculture area in summer 2023

和盐度范围分别为 19.2~27.0 °C 和 28.20~30.51, 底层水温 和 盐 度 范 围 分 别 为 15.21~26.10 °C 和 29.40~30.73。2023 年 6 月 底, 表 层 海 水 温 度 整 体 呈 西 部 低、东 部 高 的 分 布 特 征, 而 盐 度 呈 近 岸 低、远 岸 高 的 分 布 特 征, 表 明 受 到 河 流 输 入 的 影 响。2023 年 8 月 初, 研 究 区 域 的 西 北 边 缘 出 现 低 温、低 盐 海 水, 同 时 表 层 海 水 盐 度 呈 近 岸 高、远 岸 低 的 分 布 特 征, 这 可 能 是 受 到 沿 岸 流 影 响 所 致。研 究 区 域 底 层 海 水 温 度 整 体 呈 近 岸 高、远 岸 低 的 空 间 梯 度 分 布, 表 现 为 6 月 底 < 8 月 初 < 8 月 底。6 月 底 该 区 域 海 水 出 现 层 化 现 象, 随 着 时 间 推 移, 至 8 月 初 水 体 层 化 现 象 减 弱, 8 月 底 水 体 层 化 消 失。养 马 岛 养 殖 区 海 域 底 层 海 水 盐 度 分 布 与 水 温 恰 好 相 反, 整 体 呈 近 岸 盐 度 低、远 岸 盐 度 高 的 分 布 特 征 (8 月 初 除 外), 其 高 值 主 要 分 布 在 外 部 边 缘 海 区, 表 现 为 6 月 底 > 8 月 初 > 8 月 底, 但 盐 度 整 体 变 化 幅 度 较 小。

2023 年 夏 季 养 马 岛 养 殖 区 海 域 表 层 海 水 溶 解 CH_4 浓 度 范 围 为 3.32~25.29 nmol/L, 底 层 为 4.13~33.29 nmol/L, 其 中 底 层 海 水 溶 解 CH_4 浓 度 高 于 表 层。6 月 底 近 岸 河 口 处 溶 解 CH_4 浓 度 明 显 高 于 8 月 初 和 8 月 底。6 月 底 沿 岸 河 口 处 的 CH_4 浓 度 明 显 高 于 远 岸 海 域, 以 辛 安 河、鱼 鸟 河、念 河 以 及 羊 亭 河 的 河 口 附 近 为 高 值 中 心 呈 扇 形 递 减 的 分 布 特 征, 且 S1、S2、S4 站 位 所 在 河 口 海 域 CH_4 浓 度 与 远 岸 海 域 相 比 高 出 近 20 nmol/L。8 月 初 海 水 中 溶 解 CH_4 浓 度 的 高 值 出 现 在 养 马 岛 附 近 以 及 调 查 海 域 北 部 (B5 和 C5 站 位 所 在 区 域), 其 中, 调 查 海 域 北 部 CH_4 相 较 于 6 月 底 明 显 升 高, 约 15 nmol/L, 这 可 能 是 受 到 鲁 北 沿 岸 流 的 影 响; 低 值 则 出 现 在 调 查 海 域 西 部 (A1 和 A2 站 位)。6 月 底 和 8 月 初 大 部 分 站 位 底 层 CH_4 浓 度 比 表 层 高 2~6 nmol/L, 这 主 要 是 由 于 水 体 层 化 阻 止 了 沉 积 物 释 放 的 CH_4 向 上 层 海 水 的 输 送。8 月 底 由 于 水 体 层 化 减 弱, 表、底 层 CH_4 浓 度 差 值 明 显 降 低, 在 沁 水 河 的 河 口 (S2 站 位) 及 调 查 海 域 东 部 (E1、E2 和 E3 站 位) 表 层 出 现 2 个 CH_4 高 值 区, 比 周 围 海 域 高 出 约 5 nmol/L, 底 层 海 水 CH_4 的 高 值 则 主 要 出 现 在 调 查 海 域 东 部, 呈 自 东 向 西 逐 渐 降 低 的 分 布 特 征。整 个 夏 季, 海 水 中 表 层 溶 解 CH_4 浓 度 均 在 辛 安 河 (S1 站 位) 及 沁 水 河 河 口 (S2 站 位) 处 出 现 高 值, 这 主 要 是 由 于 河 流 输 送 影 响。

与 其 他 养 殖 区 相 比, 养 马 岛 养 殖 区 海 域 的 平 均 溶 解 CH_4 浓 度 相 对 较 低, 例 如 夏 季 该 调 查 海 域 表 层 CH_4 的 平 均 浓 度 为 (9.77±4.46) nmol/L, 低 于 桑 沟 湾 养 殖 区 夏 季 表 层 CH_4 浓 度 (38.3±21.9) nmol/L (2012 年 6 月) 和 (53.0±17.3) nmol/L (2013 年 7 月) (Hou *et al*, 2016), 同 时 该 海 域 贝 类 养 殖 区 溶 解 CH_4 浓 度 (11.65 nmol/L) 也 低 于 侯 静 等 (2017) 在 桑 沟 湾 扇 贝 养 殖 区 (49.60 nmol/L)

以 及 牡 蛎 养 殖 区 (51.34 nmol/L) 的 调 查 结 果。与 其 他 海 湾 相 比, 该 区 域 平 均 溶 解 CH_4 浓 度 也 略 低, 例 如 2006 年 8 月 胶 州 湾 表 层 溶 解 CH_4 的 平 均 浓 度 为 (15.64±3.11) nmol/L (李 佩 佩 等, 2009), 2007 年 5 月 乳 山 湾 表 层 溶 解 CH_4 的 平 均 浓 度 为 (59.90±7.75) nmol/L (王 娟 等, 2008)。但 与 陆 架 区 相 比, 养 马 岛 养 殖 区 海 域 夏 季 表 层 平 均 溶 解 CH_4 浓 度 高 于 2018 年 夏 季 航 次 的 北 黄 海 B26 站 位 (邻 近 养 马 岛 养 殖 区 海 域) (7.40 nmol/L) (Zhang *et al*, 2023) 及 2021 年 7 月 渤 海 (8.31±4.01) nmol/L 溶 解 CH_4 浓 度 (孙 悦 等, 2023)。

2.2 影响海水中溶解 CH_4 分布的主要因素

河 流 输 入 一 直 被 认 为 是 河 口 以 及 陆 架 边 缘 海 溶 解 CH_4 的 重 要 来 源, 会 直 接 影 响 海 水 中 溶 解 CH_4 的 产 生 及 分 布。养 马 岛 养 殖 区 海 域 沿 岸 分 布 有 辛 安 河、鱼 鸟 河、沁 水 河 和 羊 亭 河 等 几 条 小 型 季 节 性 河 流, 总 淡 水 通 量 约 为 $89.5 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{yr}$, 占 海 水 总 体 积 的 0.7% (Yang *et al*, 2020)。由 于 上 述 河 流 水 体 中 均 富 含 CH_4 , 辛 安 河 (283 nmol/L)、鱼 鸟 河 (77 nmol/L)、沁 水 河 (200 nmol/L)、汉 河 (455 nmol/L) 等 河 水 夏 季 溶 解 CH_4 浓 度 均 远 高 于 邻 近 的 近 岸 海 水 [(9.77±4.46) nmol/L], 因 此, 河 流 输 入 会 直 接 影 响 CH_4 分 布。2023 年 夏 季, 养 马 岛 养 殖 区 海 域 表 层 海 水 溶 解 CH_4 浓 度 整 体 呈 现 出 与 海 水 盐 度 相 反 的 分 布 趋 势 (图 3)。例 如, 6 月 底 在 鱼 鸟 河 及 辛 安 河 河 口 附 近 海 域, 即 站 位 S1 的 盐 度 值 最 低 (29.7), 却 对 应 着 最 高 的 CH_4 浓 度 值 (25.29 nmol/L)。同 时, 河 流 入 海 会 携 带 大 量 颗 粒 物, 而 近 岸 海 域 水 深 较 浅, 颗 粒 物 质 还 未 分 解 便 沉 降 形 成 富 营 养 的 底 层 沉 积 物, 使 得 CH_4 更 易 从 底 层 沉 积 物 中 产 生 并 释 放 (Borges *et al*, 2017)。此 外, 在 北 黄 海 辽 东 半 岛 鸭 绿 江 口 近 岸 海 域 (He *et al*, 2023)、珠 江 口 (Ye *et al*, 2019) 以 及 黄 河 口 海 域 (孙 悦 等, 2023) 也 观 察 到 类 似 现 象, 因 此, 河 流 输 入 是 影 响 养 马 岛 养 殖 区 海 域 溶 解 CH_4 分 布 的 重 要 因 素。

近 年 来 的 研 究 发 现, 水 产 养 殖 活 动 也 会 影 响 水 体 中 CH_4 的 分 布, 例 如 Hou 等 (2016) 在 桑 沟 湾 海 域 的 调 查 发 现, 受 养 殖 活 动 的 影 响, 扇 贝 养 殖 区 和 牡 蛎 养 殖 区 出 现 了 明 显 的 溶 解 CH_4 高 值 (分 别 为 49.60 nmol/L 和 51.34 nmol/L)。本 研 究 2023 年 夏 季 3 航 次 调 查 结 果 显 示, 6 月 底、8 月 初、8 月 底 该 海 域 贝 类 养 殖 区 底 层 溶 解 CH_4 浓 度 分 别 为 (17.16±7.70)、(18.89±6.73) 和 (10.82±2.78) nmol/L, 除 8 月 底 外, 均 高 于 非 养 殖 区 溶 解 CH_4 浓 度 (12.28±8.01)、(14.48±5.09) 和 (11.22±4.82) nmol/L。养 马 岛 养 殖 区 海 域 作 为 我 国 双 壳 贝 类 (主 要 为 栉 孔 扇 贝 和 海 湾 扇 贝)、牡 蛎 等 经 济 水 产 品 的

重要养殖区之一, 其养殖面积约为 150 km², 养殖周期为每年的 5—11 月(Yang *et al.*, 2022)。研究表明, CH₄ 可以在含氧表层水中悬浮颗粒物的厌氧微环境以及浮游动物、鱼类的消化道中产生(Karl *et al.*, 1994), 因此, 贝类生物肠道以及排泄物等厌氧微环境中产生的 CH₄ 可以通过生物排泄作用释放到水中(Reeburgh, 2007)。同时, 贝类生长过程产生的生物沉积物与排泄颗粒物会增加水体中富含有机质的悬浮颗粒物的含量(Yang *et al.*, 2021), 从而为水体中 CH₄ 的产生提供了良好的环境。调查研究显示, 整个夏季养马岛养殖区海域表层 DO 均处于过饱和状态, 同时水体中 CH₄ 过剩量($\Delta\text{CH}_4=[\text{CH}_4]_{\text{obs}}-[\text{CH}_4]_{\text{eq}}$)也均为正值(图 4), 说明上层水体中 CH₄ 很可能来自有氧水体中的厌氧微环境。栉孔扇贝具有高生物沉积速率(周毅等, 2003), 产生的生物沉积物大量向底层迁移, 其中颗粒有机碳可以在微生物的作用下释放 CH₄, 并经过水体的物理混合过程向上层及周围水体扩散使得水体中 CH₄ 浓度处于较高水平。Yang 等(2018)对北黄海山东半岛北部邻近海域进行的现场调查显示, 该区域由于高初级生产力和低氧导致了沉积物有机质(SOM)出现高值, 夏季表层沉积物 TOC 明显高于春秋季节, 且海洋自生有机碳占(75.4±3.3)%, 为 CH₄ 的产生创造了有利条件。6 月底底层 ΔCH_4 与 DO 有较明显的负相关关系($R=0.71, P<0.05$), 8 月初与 8 月底底层 ΔCH_4

与 DO 的相关关系较弱($R=0.48, P<0.05$; $R=0.39, P<0.05$)。同时, 通过表 1 的数据可以看到, 该海域底层海水中溶解 CH₄ 浓度均高于表层海水中溶解 CH₄ 浓度。由此推断悬浮的贝类养殖加速了生物沉积并导致沉积物中含有丰富的有机物和较高的微生物活性, 这反过来又提高了沉积物中的 CH₄ 产生速率。因此, 养殖活动可以通过影响水体中的悬浮颗粒物以及沉积物中的有机质含量, 从而间接影响 CH₄ 浓度。

富氧海水中还存在各种 CH₄ 原位产生过程, 包括浮游植物产生 CH₄、甲基化合物(二甲基巯基丙酸内盐、甲基膦酸酯, 即 DMSP、MPn)降解产 CH₄ 等, 也会影响海水中溶解 CH₄ 的分布(Karl *et al.*, 2008; Repeta *et al.*, 2016)。研究发现, 蓝藻、赫氏颗石藻(*Emiliania huxleyi*)、丹麦细柱藻(*Leptocylindrus danicus*)、球形棕囊藻(*Phaeocystis globosa*)和金色球藻(*Chrysochromulina* sp.) 等均可以独立产生和释放 CH₄ (Günthel *et al.*, 2020; Klintzsch *et al.*, 2020; Schmale *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2023)。本实验室也发现, 我国近海常见藻种具齿原甲藻(*Prorocentrum dentatum*)和新月菱形藻(*Nitzschia closterium*)可通过光合作用直接产生 CH₄ (待发表), 同时夏季养马岛邻近海域浮游植物丰度较高, 达到 2.89×10^8 cell/m³, 其中以硅藻门(Bacillariophyta)和甲藻门(Pyrrophyta)为主要类群, 优势藻主要包括柔弱拟菱形藻(*Pseudo-nitzschia delicatissima*)、尖刺拟菱形藻

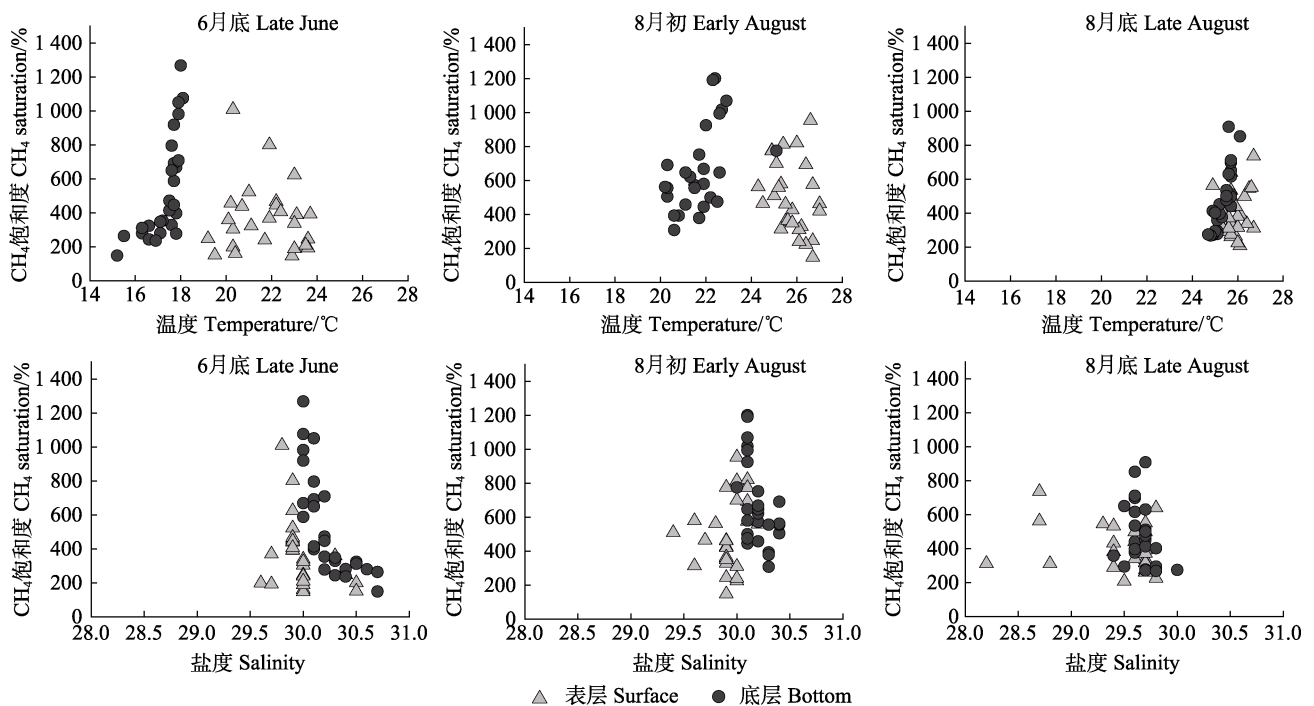


图 3 2023 年夏季养马岛养殖区海域 CH₄ 饱和度与海水温度、盐度的关系

Fig.3 Relationship between CH₄ saturation and seawater temperature and salinity in the coastal waters adjacent to Yangma Island aquaculture area in summer 2023

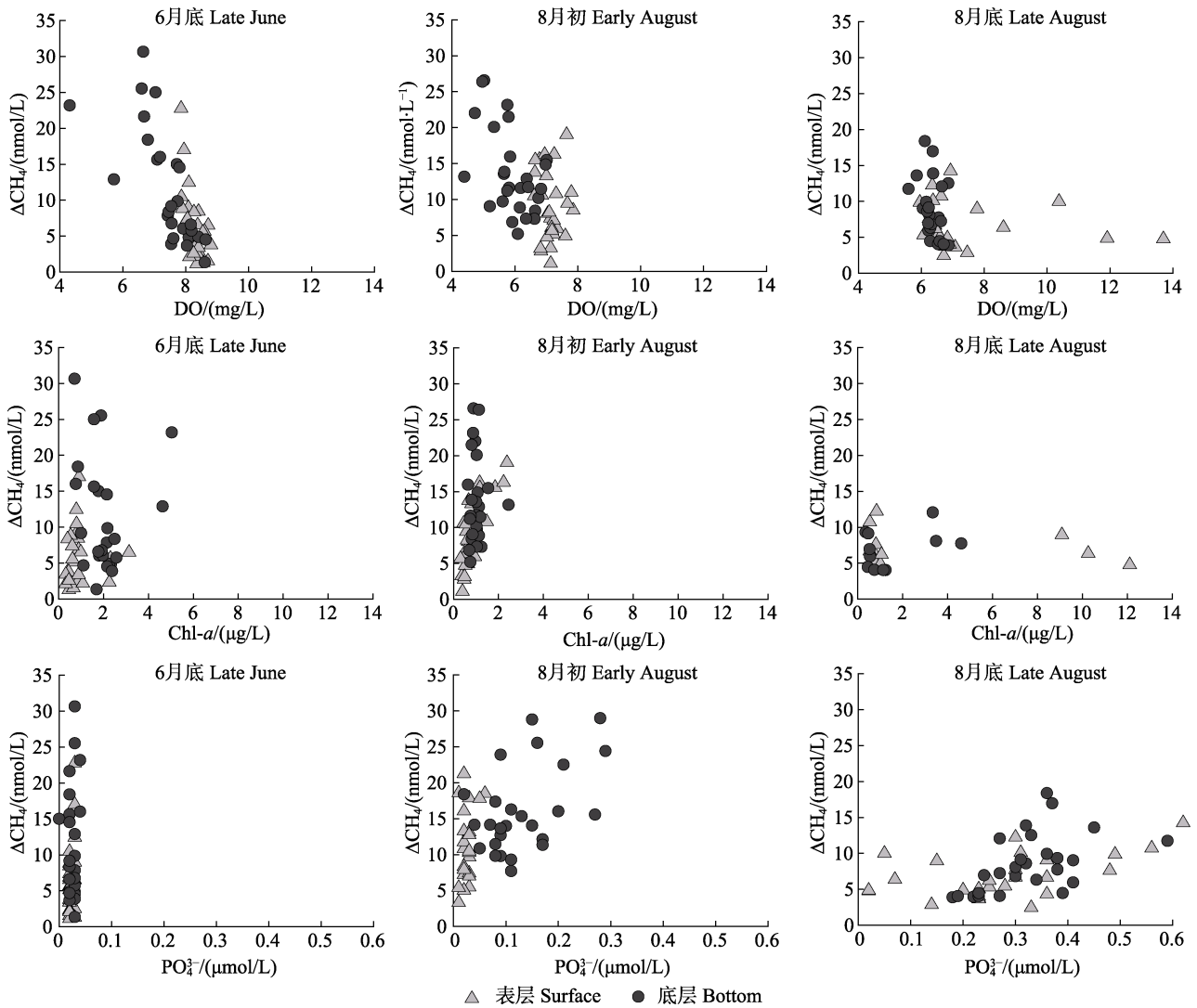


图4 2023年夏季养马岛养殖区海域 ΔCH_4 浓度与溶解氧、叶绿素和磷酸盐的关系
 Fig.4 Relationship between ΔCH_4 concentration and DO, Chl-*a* and PO_4^{3-} in the coastal waters adjacent to Yangma Island aquaculture area in summer 2023

表1 2023年3个航次养马岛养殖区海域表、底层海水温度、盐度以及 CH_4 浓度
 Tab.1 Surface and bottom seawater temperature, salinity, and CH_4 concentration in the coastal waters adjacent to Yangma Island aquaculture area in 2023

时间 Time	层次 Layer	温度 Temperature/°C		盐度 Salinity		CH ₄ 浓度 CH ₄ concentration/(nmol/L)	
		范围 Range	平均值 Average	范围 Range	平均值 Average	范围 Range	平均值 Average
		6月底 Late June	表层 Surface	19.20~23.74	21.79±1.42	29.60~30.51	29.97±0.22
	底层 Bottom	15.21~18.14	17.28±0.75	29.99~30.73	30.23±0.22	4.13~33.29	14.25±7.99
8月初 Early August	表层 Surface	24.30~27.00	25.78±0.76	29.40~30.20	29.91±0.17	3.32~21.26	11.30±4.81
	底层 Bottom	20.20~25.10	21.70±1.07	30.00~30.40	30.20±0.12	7.71~28.99	16.15±5.93
8月底 Late August	表层 Surface	24.90~26.70	25.90±0.44	28.20~29.80	29.46±0.41	4.70~16.49	9.10±3.03
	底层 Bottom	24.70~26.10	25.34±0.37	29.40~29.96	29.67±0.11	6.20~20.66	10.88±4.08

(张文静等, 2020)、扁面角毛藻 (*Chaetoceros compressus*)、丹麦细柱藻和中肋骨条藻 (*Skeletonema costatum*) (卢钰博等, 2019)。Bizic (2020)报道了该海域优势藻种——丹麦细柱藻产 CH_4 速率为 $0.0136 \mu\text{mol}\cdot\text{CH}_4/(\text{g}\cdot\text{dry weight}\cdot\text{h})$ 。本研究对该海域夏季另一优势藻种——尖刺拟菱形藻进行了室内受控培养实验。在整个培养周期内, 对照组中 CH_4 浓度未随时间的推移而增加, 表明其不产生 CH_4 ; 而尖刺拟菱形藻的培养物中 CH_4 浓度在培养周期内发生了明显的上升——从第 0~9 天藻密度持续上升, 指数增长期内该藻种的比生长率为 0.12d^{-1} , CH_4 浓度前 3 d 迅速上升, 第 7 天达到 CH_4 浓度最大值 (11.45 nmol/L), 并保持一个较为平稳的状态(图 5)。计算得到指数增长期 CH_4 的产生速率为 $46.59 \text{ ag}/(\text{cell}\cdot\text{d})$, 与金色球藻 [$44.5 \text{ ag}/(\text{cell}\cdot\text{d})$] (Klintzsch *et al.*, 2019)、聚球藻 (*Synechococcus*) [$57.7 \text{ ag}/(\text{cell}\cdot\text{d})$] 及新月菱形藻 [$51.3 \text{ ag}/(\text{cell}\cdot\text{d})$] (待发表)等藻类产 CH_4 速率相近。另外, 有研究表明部分甲藻和硅藻会产生 DMSP (Keller, 1989), 并通过 DMSP 降解从而间接释放 CH_4 (Damm

et al., 2008)。考虑到 8 月初表层 ΔCH_4 浓度和 Chl-*a* 有显著的正相关关系 ($R=0.77, P<0.05$), 证明浮游植物可能直接或间接对水体中 ΔCH_4 有所贡献。另外, 6 月底水体中的 PO_4^{3-} 处于几乎耗尽的状态(图 4), 8 月初由于水体层化现象, 表、底层海水的垂直交换作用受到阻碍, 进而导致底层海水呈低氧、高营养盐的特性, 表层海水中 PO_4^{3-} 也较匮乏, 但水体中 CH_4 的浓度却均处于过饱和状态。研究发现, PO_4^{3-} 限制的水域, 微生物可以利用有机磷化合物(如 MPn)作为磷源, 并在降解过程中产生大量的 CH_4 (Karl *et al.*, 2008; Ye *et al.*, 2020)。Yang 等(2022)的研究结果表明, 养马岛附近海域的养殖区 DOC 含量显著高于非养殖区, 而海水含有 C-P 键的有机磷是半稳定性溶解有机碳中含量丰富的化合物(Young *et al.*, 2010), 故水体中有机磷化合物降解也可能是水体中 CH_4 潜在来源。Weber 等(2019)也发现全球海洋 ΔCH_4 与净初级生产力(NNP)呈正相关, 而与 PO_4^{3-} 浓度呈负相关 ($R=0.59$)。因此, 浮游植物光合作用及甲基化合物有氧降解等生物活动对养马岛养殖区海域溶解 CH_4 分布也有一定影响。

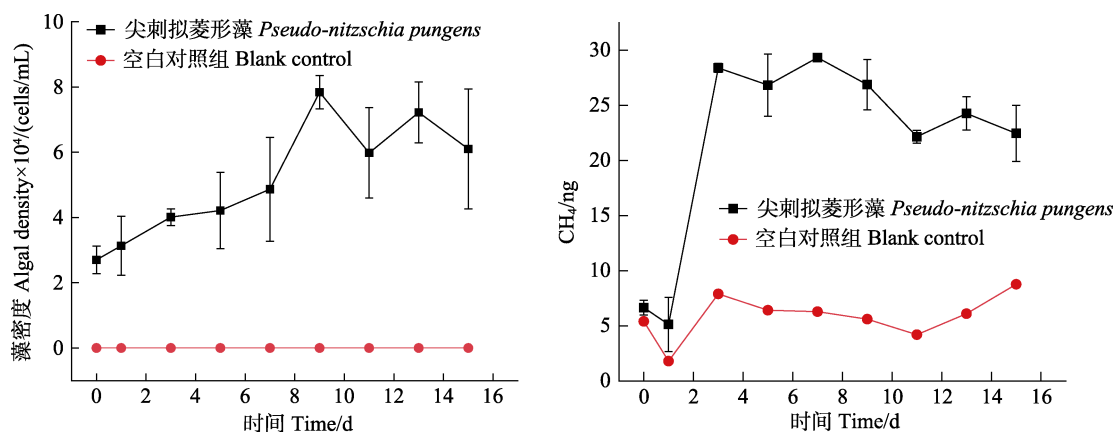


图 5 尖刺拟菱形藻藻密度及 CH_4 产生总量随培养时间的变化

Fig.5 Changes in algal density and total CH_4 production of *Pseudo-nitzschia pungens* with incubation time

2.3 海水溶解 CH_4 饱和度与海-气交换通量

养马岛养殖区海域夏季 3 个航次表层海水溶解 CH_4 的平均浓度、饱和度及海-气交换通量列于表 2, 结合图 6 发现该海域表层海水溶解 CH_4 饱和度存在明显月际差异, 8 月高于 6 月。6 月底、8 月初和 8 月底养马岛养殖区海域表层水体 CH_4 的饱和度范围分别为 147%~1009%、149%~955%和 208%~736%, 平均值为 $(364\pm 201)\%$ 、 $(499\pm 212)\%$ 和 $(402\pm 134)\%$, 整个夏季养马岛养殖区海域溶解 CH_4 均处于过饱和状态。用 W2014 公式估算得到 6 月底、8 月初和 8 月底养马岛养殖区海域 CH_4 海-气交换通量分别为 (12.42 ± 10.82) 、

(23.17 ± 41.55) 和 $(21.11\pm 25.24) \mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 整个夏季的海-气通量表现为 8 月初 > 8 月底 > 6 月底。调查海域面积 ($5.3\times 10^2 \text{ km}^2$) 结合溶解 CH_4 海-气交换通量初步估算, 该区域 CH_4 的年释放通量约为 $5.87\times 10^{-5} \text{ Tg}$ 。综上, 养马岛养殖区海域是大气 CH_4 的净源。

通过文献已报道的国内养殖区海域、海湾和近岸陆架区的溶解 CH_4 观测结果(表 2)发现, 海水中溶解 CH_4 饱和度及海-气交换通量均存在时空差异, 通常表现为养殖区 > 非养殖区, 海湾区 > 近岸陆架区, 其中, 北黄海海水中溶解 CH_4 饱和度范围为 280%~529.4%, 海-气交换通量为 $9.35\sim 23.9 \mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。结合表 2 可

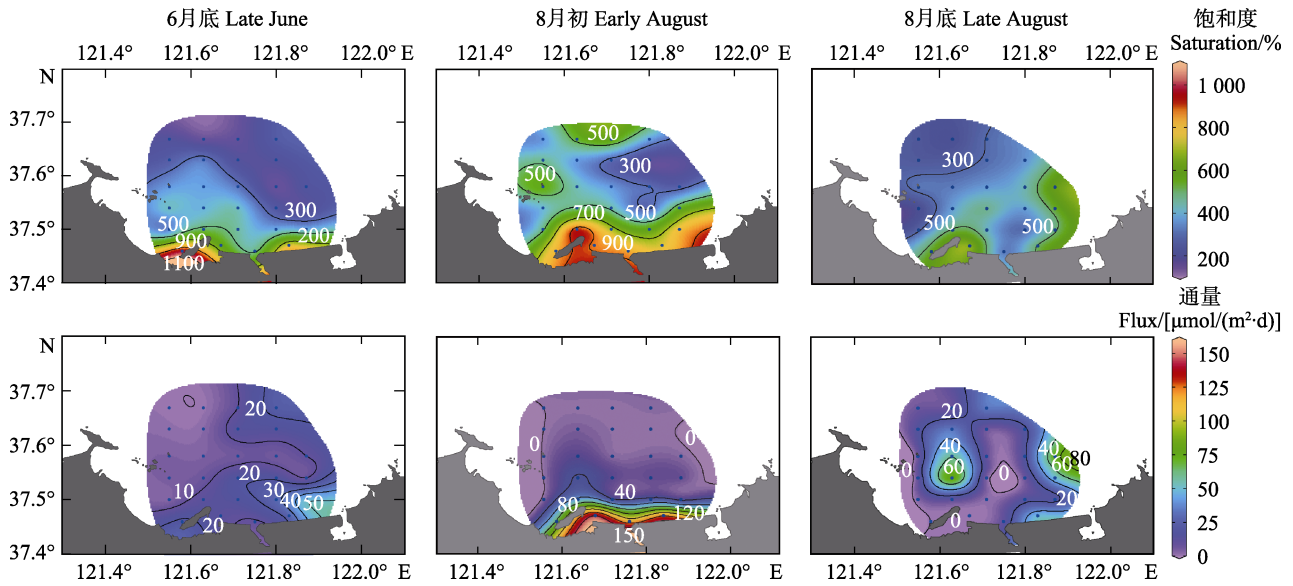


图 6 2023 年夏季养马岛养殖区海域表层水体 CH₄ 饱和度和通量的水平分布
 Fig.6 Horizontal distributions of surface CH₄ saturation and fluxes in the the coastal waters adjacent to Yangma Island aquaculture area in summer

表 2 不同海域表层海水溶解 CH₄ 的浓度、饱和度和海-气交换通量
 Tab.2 Surface water concentrations, saturations and air-sea fluxes of dissolved CH₄ in various seas

调查区域 Study area	采样时间 Surveying time	表层浓度 Surface concentration (nmol/L)	表层饱和度 Surface saturation/%	通量 Flux /[μmol/(m ² ·d)]	参考文献 Reference
养马岛养殖区海域 Coastal waters adjacent to Yangma Island aquaculture area	2023.06	8.88±4.99	364±201	12.42±10.82 ^b	本文 This study
	2023.08	11.30±4.81	499±212	23.17±41.55 ^b	本文 This study
	2023.08-09	9.10±3.03	402±134	21.11±25.24 ^b	本文 This study
胶州湾 Jiaozhou Bay	2003.08	137±224	4800±7800	132±220 ^a	Zhang <i>et al</i> , 2007
	2006.08	15.64±3.11	771±151	33.62±11.54 ^a	李佩佩等, 2009
	2007.10	12.17±5.96	433±221	19.85±13.26 ^a	李佩佩等, 2009
乳山湾 Rushan Bay	2007.05	59.90±7.75	/	/	王娟等, 2008
桑沟湾 Sangou Bay	2013.10	63.8±59.5	2704±2532	15.0±26.7 ^b	侯静等, 2017
	2014.05	9.3±7.9	329±275	19.9±21.5 ^b	侯静等, 2017
	2015.05	22.6±10.1	857±417	3.9±4.6 ^b	侯静等, 2017
大连湾 Dalian Bay	2009.11	56.01±69.39	2205±2713	113.46±146.82 ^a	王芹等, 2011
	2010.01	59.41±81.97	1631±2221	286.96±416.98 ^a	王芹等, 2011
北黄海 North Yellow Sea	2006.08	12.02±5.71	525.2±231.5	21.1±16.4 ^a	Yang <i>et al</i> , 2010
	2018.07-08	10.34±3.02	529.4±275.8	9.35±10.98 ^b	Zhang <i>et al</i> , 2023
	2022.10	8.3±7.4	280±232	23.9±32.9 ^b	He <i>et al</i> , 2023
南海 South China Sea	2017.03	3.3±1.1	181±60	4.1±5.2 ^b	Ye <i>et al</i> , 2019
	2020.09	8.0±4.2	412±219	11.3±7.9 ^b	Xu <i>et al</i> , 2023
渤海 Bohai Sea	2018.08	3.14~10.48	285±99	6.5±3.4 ^b	Zhang <i>et al</i> , 2020
	2021.07	8.31±4.01	360±160	7.5±8.8 ^b	孙悦等, 2023
东海 East China Sea	2013.08	6.26±4.96	317±236	11.5±11.9 ^a	Ye <i>et al</i> , 2016

注: a 表示 k_w 使用 W92 公式计算; b 表示 k_w 使用 W2014 公式计算。

Note: a: k_w was estimated by the W92 equation; b: k_w was estimated by the W2014 equation.

以看出,养马岛养殖区海域 8 月航次的溶解 CH₄ 的饱和度分析数据略低于 Yang 等(2010)在北黄海区域

[(525.2±231.5)%]及 Zhang 等(2023)在黄、渤海区域 [(529.4±275.8)%]的夏季航次观测结果,但却高于 He

等(2023)在北黄海区域秋季航次的观测结果($280\% \pm 232\%$)。该海域溶解 CH_4 浓度 $[(9.77 \pm 4.46) \text{ nmol/L}]$ 略高于 He 等(2023)的结果 $[(8.3 \pm 7.4) \text{ nmol/L}]$, 略低于 Yang 等(2010) $[(12.02 \pm 5.71) \text{ nmol/L}]$ 以及 Zhang 等(2023) $[(10.34 \pm 3.02) \text{ nmol/L}]$ 报道的结果, 但海-气交换通量结果与 He 等(2023) $[23.9 \pm 32.9 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})]$ 大致相同, 略高于 Yang 等(2010)报道的结果 $[(17.1 \pm 13.3) \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})]$ (使用 W92 公式计算所得数值已转化为 W2014 公式计算数值)以及 Zhang 等(2023) $[(9.35 \pm 10.98) \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})]$ 的结果。表明调查海域海-气交换较为剧烈, 饱和度及海-气交换通量随海域的风速、表层水体 CH_4 浓度及大气 CH_4 浓度的不同而呈现出差异。

3 结论

夏季养马岛养殖区水体溶解 CH_4 浓度分布存在明显的时空变化, 8月初明显高于6月底及8月底, 底层海水中 CH_4 浓度明显高于表层。受到河流输入以及养殖活动的影响, 调查区域溶解态 CH_4 的水平分布从河口到外海呈下降趋势, 且贝类养殖区 CH_4 浓度明显高于非养殖区。尖刺拟菱形藻等产 CH_4 优势藻种的光合作用产生以及微生物降解有机磷均可能是该区域水体 CH_4 的潜在来源, 对 CH_4 的分布也起着重要作用, 但其产生机理仍不明确, 将来需进一步深入研究。

与大气相比, 夏季调查海域表层海水溶解 CH_4 均处于过饱和状态, 海-气交换通量为 $[(18.53 \pm 28.41) \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})]$, 年释放量为 $5.67 \times 10^{-5} \text{ Tg}$, 是大气 CH_4 的净源。

致谢: 本文的现场采样工作得到了中国海洋大学刘子洲、徐颖铭、朱若思、张玉寒、袁冠轩、熊钰、李雅妮等人的帮助, 在此一并感谢。

参 考 文 献

- 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. *Global Biogeochemical Cycles*, 1994, 8(4): 465–480
- BAÑUELOS-RUEDAS F, ANGELES-CAMACHO C, RIOS-MARCUELLO S. Analysis and validation of the methodology used in the extrapolation of wind speed data at different heights. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14: 2383–2391
- BIZIC M. Phytoplankton photosynthesis: An unexplored source of biogenic methane emission from oxic environments. *Journal of Plankton Research*, 2021, 43(6): 822–830
- BORGES A V, SPEECKAERT G, CHAMPENOIS W, *et al.* Productivity and temperature as drivers of seasonal and spatial variations of dissolved methane in the southern bight of the North Sea. *Ecosystems*, 2017, 21: 583–599
- CARPENTER J H. The accuracy of the Winkler method for dissolved oxygen analysis. *Limnology and Oceanography*, 1965, 10: 135–140
- CHEN C T A. Chemical and physical fronts in the Bohai, Yellow and East China Seas. *Journal of Marine Systems*, 2009, 78(3): 394–410
- DAMM E, KIENE R P, SCHWARZ J, *et al.* Methane cycling in Arctic shelf water and its relationship with phytoplankton biomass and DMSP. *Marine Chemistry*, 2008, 109(1): 45–59
- FROEHLICH H E, GENTRY R R, HALPERN B S. Global change in marine aquaculture production potential under climate change. *Nature Ecology & Evolution*, 2018, 2: 1745–1750
- GÜNTHEL M, KLAWONN I, WOODHOUSE J, *et al.* Photosynthesis-driven methane production in oxic lake water as an important contributor to methane emission. *Limnology and Oceanography*, 2020, 65(12): 2853–2865
- HE Z, XU X, HU Y, *et al.* Distributions, influencing factors and fluxes of dissolved methane in the North Yellow Sea, near the Yalu River estuary, China. *Continental Shelf Research*, 2023, 266: 105081
- HOU J, ZHANG G L, YE W W, *et al.* Methane distribution and air-sea fluxes in the Sanggou Bay in spring and autumn. *Advances in Marine Science*, 2017, 35(2): 267–277 [侯静, 张桂玲, 叶旺旺, 等. 桑沟湾春、秋季溶存 CH_4 的分布及海-气交换通量. *海洋科学进展*, 2017, 35(2): 267–277]
- HOU J, ZHANG G, SUN M, *et al.* Methane distribution, sources, and sinks in an aquaculture bay (Sanggou Bay, China). *Aquaculture Environment Interactions*, 2016, 8: 481–495
- KARL D M, BEVERSDORF L, BJÖRKMANN K M, *et al.* Aerobic production of methane in the sea. *Nature Geoscience*, 2008, 1(7): 473–478
- KARL D M, TILBROOK B D. Production and transport of methane in oceanic organic particulate organic matter. *Nature*, 1994, 368: 732–734
- KARTHIKEYAN O P, CHIDAMBARAMPADMAVATHY K, CIRÉS S, *et al.* Review of sustainable methane mitigation and biopolymer production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, 45: 1579–1610
- KELLER M D. Dimethyl sulfide production and marine phytoplankton: The importance of species composition and cell size. *Biological Oceanography*, 1989, 6(5/6): 375–382
- KIRSCHKE S, BOUSQUET P, CIAIS P, *et al.* Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geoscience*, 2013, 6: 813–823
- KLINTZSCH T, LANGER G, NEHRKE G, *et al.* Methane

- production by three widespread marine phytoplankton species: Release rates, precursor compounds, and potential relevance for the environment. *Biogeosciences*, 2019, 16: 4129–4144
- KLINTZSCH T, LANGER G, WIELAND A, *et al.* Effects of temperature and light on methane production of widespread marine phytoplankton. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2020, 125(9): e2020JG005793
- LI P P, ZHANG G L, ZHAO J, *et al.* The distributions and atmospheric fluxes of nitrous oxide and methane in Jiaozhou Bay and its adjacent coastal area. *Periodical of Ocean University of China (Natural Sciences)*, 2009, 39(4): 805–814 [李佩佩, 张桂玲, 赵静, 等. 胶州湾及周边海域大气和海水中 N_2O 和 CH_4 的分布及海气交换通量. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2009, 39(4): 805–814]
- LU Y B, YU X, LI X L, *et al.* Ecological characteristics of planktonic algae and their relationship with environmental factors in scallop culture area of Yangma Island. *Fisheries Research*, 2019, 41(3): 207–216 [卢钰博, 于潇, 李希磊, 等. 养马岛扇贝养殖区浮游藻类的生态特征及其与环境因子的关系. *渔业研究*, 2019, 41(3): 207–216]
- LÜ X Q, GAO X L, ZHAO J M, *et al.* Bioavailability of chromophoric dissolved organic matter in the coastal waters adjacent to Yangma Island during an algal bloom. *Marine Sciences*, 2023, 47(6): 30–41 [吕孝清, 高学鲁, 赵建民, 等. 养马岛附近海域藻华期间有色溶解有机质的生物可利用性研究. *海洋科学*, 2023, 47(6): 30–41]
- MARTIN M A, SENDRA O A, BASTOS A, *et al.* Ten new insights in climate science 2021: A horizon scan. *Global Sustainability*, 2021, 4: e25
- MYHRE G, SHINDELL D. Anthropogenic and natural radiative forcing. *Climate Change 2013-The Physical Science Basis*, 2014(8): 659–740
- PARSONS T R, MAITA Y, LALLI C M. *A Manual of chemical and biological method for seawater analysis*. Pergamon Press, 1984, 15(11): 419–420
- REEBURGH W S. Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews*, 2007, 107: 486–513
- REN K J, MING H X, ZHANG J H, *et al.* Carbon sink capacity assessment of marine shellfish and macroalgae in Dalian in 2022. *Progress in Fishery Sciences*, 2024, 45(6): 38–46 [任恺佳, 明红霞, 张继红, 等. 大连市 2022 年贝藻养殖碳汇能力评估. *渔业科学进展*, 2024, 45(6): 38–46]
- REPETA D J, FERRÓN S, SOSA O A, *et al.* Marine methane paradox explained by bacterial degradation of dissolved organic matter. *Nature Geoscience*, 2016, 9: 884–887
- ROSENTERTER J A, BORGES A V, DEEMER B R, *et al.* Half of global methane emissions come from highly variable aquatic ecosystem sources. *Nature Geoscience*, 2021, 14: 225–230
- SAUNOIS M, BOUSQUET P, POULTER B, *et al.* The global methane budget 2000–2012. *Earth System Science Data*, 2016, 8(2): 697–751
- SAUNOIS M, STAVERT A R, POULTER B, *et al.* The global methane budget 2000–2017. *Earth System Science Data*, 2020, 12(3): 1561–1623
- SCHMALE O, WÄGE J, MOHRHOLZ V, *et al.* The contribution of zooplankton to methane supersaturation in the oxygenated upper waters of the central Baltic Sea. *Limnology and Oceanography*, 2018, 63(1): 412–430
- SUN Y, LUO C, DU G X, *et al.* Distribution and flux of dissolved CH_4 in Bohai Sea and the influencing factors. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2023, 54(2): 444–456 [孙悦, 罗畅, 杜冠祥, 等. 渤海溶解 CH_4 分布和通量的季节变化及其影响因素. *海洋与湖沼*, 2023, 54(2): 444–456]
- WANG J, QU K M, XU Y, *et al.* The distribution and releasing rate of methane in sediment of culture area in Rushan Bay. *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. *海洋水产研究*, 2008, 29(6): 101–107]
- WANG Q, GUAN D M, LI M H, *et al.* Distribution and atmospheric fluxes of CO_2 , CH_4 and N_2O in surface water of Dalian Bay. *Marine Environmental Science*, 2011, 30(3): 398–403 [王芹, 关道明, 李明浩, 等. 大连湾表层海水 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 的分布及海-气交换通量. *海洋环境科学*, 2011, 30(3): 398–403]
- WANNINKHOF R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2014, 12(6): 351–362
- WEBER T, WISEMAN N A, KOCK A. Global ocean methane emissions dominated by shallow coastal waters. *Nature Communications*, 2019, 10: 4584
- XU C, SUN Z, LI Q, *et al.* Methane distribution and sea-to-air methane flux in the Dongsha area of the South China Sea. *Continental Shelf Research*, 2023, 264: 105057
- YANG B, GAO X L, XING Q G. Geochemistry of organic carbon in surface sediments of a summer hypoxic region in the coastal waters of northern Shandong Peninsula. *Continental Shelf Research*, 2018, 171: 113–125
- YANG B, GAO X L, ZHAO J M, *et al.* Biogeochemistry of dissolved inorganic nutrients in an oligotrophic coastal mariculture region of the northern Shandong Peninsula, North Yellow Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 150: 110693
- YANG B, GAO X L, ZHAO J M, *et al.* Potential linkage between sedimentary oxygen consumption and benthic flux of biogenic elements in a coastal scallop farming area, North Yellow Sea. *Chemosphere*, 2021, 273: 129641
- YANG B, GAO X L, ZHAO J M, *et al.* The impacts of intensive scallop farming on dissolved organic matter in the coastal waters adjacent to the Yangma Island, North Yellow Sea. *Science of the Total Environment*, 2022, 807: 150989
- YANG J, ZHANG G L, ZHENG L X, *et al.* Seasonal variation of

- fluxes and distributions of dissolved methane in the North Yellow Sea. *Continental Shelf Research*, 2010, 30: 187–192
- YE W W, WANG X L, ZHANG X H, *et al.* Methane production in oxic seawater of the western North Pacific and its marginal seas. *Limnology and Oceanography*, 2020, 65(10): 2352–2365
- YE W W, ZHANG G L, ZHENG W L, *et al.* Methane distributions and sea-to-air fluxes in the Pearl River estuary and the northern South China Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2019, 167: 34–45
- 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. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2016, 124: 74–83
- YOUNG C L, INGALL E D. Marine dissolved organic phosphorus composition: Insights from samples recovered using combined electro dialysis/reverse osmosis. *Aquatic Geochemistry*, 2010, 16(4): 563–574
- ZANG K P, ZHENG N, XU X M, *et al.* Bubble-mediated methane release from polluted Dalian Bay in China in summer, 2016. *Continental Shelf Research*, 2019, 185: 51–56
- ZHAI W D, ZHENG N, HUO C, *et al.* Subsurface pH and carbonate saturation state of aragonite on the Chinese side of the North Yellow Sea: Seasonal variations and controls. *Biogeosciences*, 2014, 11(4): 1103–1123
- ZHANG G L, ZHANG J, XU J, *et al.* Distributions, land-source input and atmospheric fluxes of methane in Jiaozhou Bay. *Water Air Soil Pollution: Focus*, 2007, 7: 645–654
- ZHANG W J, DONG Z J, SUN X Y, *et al.* Spatial and temporal distribution of net-sampled phytoplankton community in Sishili Bay and its adjacent water, Yantai in 2018. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2020, 51(5): 1151–1161 [张文静, 董志军, 孙西艳, 等. 2018 年烟台四十里湾及其邻近海域网采浮游植物群落结构的时空变化. *海洋与湖沼*, 2020, 51(5): 1151–1161]
- ZHANG Y, CHEN B, ZHAI W D. Exploring sources and biogeochemical dynamics of dissolved methane in the central Bohai Sea in summer. *Frontiers in Marine Science*, 2020, 7: 79
- ZHANG Y, TAN D D, HE Z, *et al.* Dimethylated sulfur, methane and aerobic methane production in the Yellow Sea and Bohai Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2023, 128(8): e2023JC019736
- ZHOU Y, YANG H S, MAO Y Z, *et al.* Biodeposition by the Zhikong scallop *Chlamys farreri* in Sanggou Bay, Shandong, Northern China. *Chinese Journal of Zoology*, 2003, 38(4): 40–44 [周毅, 杨红生, 毛玉泽, 等. 桑沟湾栉孔扇贝生物沉积的现场测定. *动物学杂志*, 2003, 38(4): 40–44]

(编辑 冯小花)

Distributions, Influencing Factors and Fluxes of Dissolved Methane in the Coastal Waters Adjacent to Yangma Island Aquaculture Area, North Yellow Sea in Summer

ZHOU Chenxia^{1,2}, WEN Jianwen^{1,2}, ZHAI Fanguo³, SONG Changyuan³,
SONG Guodong^{1,2}, ZHANG Guiling^{1,2①}

(1. *Frontiers Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*; 2. *Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao Marine Science and Technology Center, Qingdao 266237, China*;
3. *College of Oceanic and Atmospheric Sciences, Ocean University of China, Qingdao 266237, China*)

Abstract The oceans represent a natural source of atmospheric methane (CH₄), with estuaries, shelf areas, and near-shore seas collectively accounting for 16% of the global ocean area and contributing approximately 75% of the total annual CH₄ release. The release of CH₄ from estuaries and near-shore areas is influenced by human activity such as sewage discharge and aquaculture. Hence, it is a scientific priority to study the production and release of CH₄ in near-shore aquaculture areas and understand the factors influencing its distribution.

① Corresponding author: ZHANG Guiling, Email: guilingzhang@ouc.edu.cn

Three cruises were conducted in the Yangma Island aquaculture area of the North Yellow Sea at the end of June, and in early and late August 2023. Surface and bottom seawater samples were collected to understand regional dissolved CH₄ distribution characteristics, and sea-air fluxes were estimated based on the CH₄ concentrations in surface water and wind speeds. The dissolved CH₄ concentrations in surface waters obtained during the three cruises during summer were (8.88±4.99), (11.30±4.81), and (9.10±3.03) nmol/L (Mean±SD), and the dissolved CH₄ concentrations in bottom seawaters were (14.25±7.99), (16.15±5.93), and (10.88±4.08) nmol/L, respectively. The CH₄ concentrations in the bottom water were significantly higher than those at the surface, because of CH₄ release from the sediments. The bottom CH₄ concentrations were 2~6 nmol/L higher than those in the surface water at most stations at the end of June and beginning of August, owing to the presence of water column stratification, which effectively impeded the transportation of CH₄ produced by the sediment, to the upper seawater. By the end of August, the water column stratification had dissipated, resulting in a notable reduction in the discrepancy between the surface and bottom CH₄ concentrations. The distribution of dissolved CH₄ concentrations in the Yangma Island aquaculture area was predominantly influenced by river inputs, aquaculture activity, and algal and microbial processes. High CH₄ concentrations were observed in the nearshore estuaries (Xin'an, Yuniao and Qinshui Rivers) throughout summer due to river input. Dissolved CH₄ content in the water body was strongly influenced by aquaculture activity (primarily bivalve shellfish), which provided favorable conditions for CH₄ production in the water column, thereby affecting the suspended particulate and organic matter contents in the water column and the sediments. The anaerobic microenvironments of the intestinal tract and excreta of shellfish also represent an optimal setting for anaerobic CH₄ production. Consequently, the dissolved CH₄ concentration in seawater within the aquaculture zone was markedly elevated compared to that in the non-farming regions. Phytoplankton abundance was high in this area during summer, with Bacillariophyta and Pyrrophyta being the primary groups. Previous studies have demonstrated that the dominant algal species in this area, *Leptocylindrus danicus*, can directly produce CH₄ at a rate of 0.0136 μmol·CH₄/(g·dry weight·h). Moreover, in this study, another dominant algal species, *Pseudo-nitzschia*, was subjected to laboratory-controlled culture experiments, which demonstrated that it can also produce CH₄ at a rate of 46.59 ag/(cell·d). In addition, some Bacillariophyta and Pyrrophyta indirectly produce CH₄ through the degradation of dimethyl sulfoniopropionate (DMSP) released from the algae. Simultaneously, this area showed phosphorus limitation at the end of June and beginning of August, and the high DOC content in the aquaculture area provided rich C-P bonds, allowing microorganisms to degrade organic phosphorus compounds to produce CH₄. In early August, the ΔCH₄ concentration in the surface layer had a significantly positive correlation with Chl-*a*, verifying that aerobic processes such as phytoplankton production and methyl compound degradation can provide ΔCH₄ sources in aerobic surface waters during summer.

Spatiotemporal variations in CH₄ saturation and air-sea fluxes in the surface seawater showed trends of aquaculture area > non-aquaculture area and bay area > coastal shelf area. The CH₄ saturation in the surface water obtained during the three cruises in the coastal waters adjacent to Yangma Island aquaculture area during summer were (377±209)%, (527±224)% and (391±130)%, respectively, and were all oversaturated with respect to atmospheric CH₄. The air-sea exchange flux (estimated using the W2014 relationship) of CH₄ in the surface water during summer was (18.87±28.82) μmol/(m²·d). Overall, we estimated the annual CH₄ emissions from the coastal waters adjacent to Yangma Island aquaculture area to be approximately 5.87×10⁻⁵ Tg/yr, indicating that this region is a net source of atmospheric CH₄.

Key words Yangma Island adjacent coastal area; Methane; Aquaculture; Air-sea exchange flux