



高分辨率海水CO₂分压测定方法比较及在近海组网监测中的应用

李玄玄, 李骞, 王斌, 张翱, 白雁, 张逸行, 胡序朋, 陈建芳

Comparative evaluation of high-resolution seawater CO₂ partial pressure measurement methods and their application in coastal monitoring networks

Li Xuanxuan, Li Qian, Wang Bin, Zhang Xuan, Bai Yan, Zhang Yixing, Hu Xupeng, Chen Jianfang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12284/hyxb2026032>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高分辨率海水表层二氧化碳分压重构

Reconstruction of sea surface pCO₂ with high resolution: A case study of the Atlantic Ocean

海洋学报. 2023, 45(3): 147–158 <https://doi.org/10.12284/hyxb2023048>

北部湾东北部春、夏季表层海水CO₂分压的24 h变化及其调控机制研究

Hourly variations of partial pressure of CO₂ in surface sea water and its controlling mechanisms in the northeastern Beibu Gulf in spring and summer

海洋学报. 2023, 45(3): 14–26 <https://doi.org/10.12284/hyxb2023052>

海气界面气体交换速率与二氧化碳气体通量的估算

Estimation of gas exchange rate and carbon dioxide gas flux at the sea–air interface

海洋学报. 2021, 43(9): 8–20 <https://doi.org/10.12284/hyxb2021128>

差量平衡法测定南海神狐海域分层海水中二氧化碳的亨利常数

The determination of Henry's law constant of carbon dioxide in stratified seawater of the South China Sea's Shenhu Sea by D-value of Multi Balance Systems

海洋学报. 2025, 47(6): 22–32 <https://doi.org/10.12284/hyxb2025047>

北极高分辨率海冰冰间水道模拟评估分析

Assessments and analysis on simulation of high-resolution sea ice leads in the Arctic

海洋学报. 2024, 46(8): 74–88 <https://doi.org/10.12284/hyxb2024053>

CO₂驱动的海水酸化对菲律宾蛤仔组织、免疫和抗氧化酶活及转录水平的影响

Effects of CO₂-driven seawater acidification on tissue, immune and antioxidant enzyme activity and transcription levels of *Ruditapes philippinarum*

海洋学报. 2024, 46(1): 88–100 <https://doi.org/10.12284/hyxb2024010>

关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李玄玄, 李骞, 王斌, 等. 高分辨率海水 CO₂ 分压测定方法比较及在近海组网监测中的应用[J]. 海洋学报, 2026, 48(3): 19–30, doi:10.12284/hyxb2026032

Li Xuanxuan, Li Qian, Wang Bin, et al. Comparative evaluation of high-resolution seawater CO₂ partial pressure measurement methods and their application in coastal monitoring networks[J]. Haiyang Xuebao, 2026, 48(3): 19–30, doi:10.12284/hyxb2026032

高分辨率海水 CO₂ 分压测定方法比较及 在近海组网监测中的应用

李玄玄^{1,2}, 李骞^{2*}, 王斌², 张翹³, 白雁³, 张逸行², 胡序朋⁴, 陈建芳^{2,3*}

(1. 浙江大学海洋学院, 浙江 舟山 316021; 2. 自然资源部第二海洋研究所 自然资源部海洋生态系统动力学重点实验室, 浙江 杭州 310012; 3. 自然资源部第二海洋研究所 卫星海洋环境监测预警全国重点实验室, 浙江 杭州 310012; 4. 浙江省海洋生态环境监测中心, 浙江 舟山 316021)

摘要: 高稳定性的表层海水二氧化碳分压 ($p\text{CO}_2$) 监测是准确评估长时间尺度和大空间尺度上海-气二氧化碳通量的关键基础, 而水-气平衡法和膜平衡法是目前国内外常用的表层海水 $p\text{CO}_2$ 测定方法。本研究利用基于水-气平衡法的 LI-COR® LI-5405A 与基于膜平衡法的 CONTROS HydroC® CO₂, 在乐清湾和瓯江口海域开展了走航连续观测, 并在扁鳎屿进行了定点连续观测, 系统对比了两者的性能差异与适用场景。结果表明, 两种方法在各场景下测得的表层海水 $p\text{CO}_2$ 数据趋势一致, 具有较高的相关性, 整个观测期间两种方法所得数据的差值平均为 $(0.76 \pm 4.46) \mu\text{atm}$, 但其各自优势存在差异: 膜平衡法凭借低功耗特性与一体化水密设计, 适合在原位或供电及空间受限的情境下进行长期连续监测; 水-气平衡法则具备快速响应和高精度特点, 更适用于高动态环境下的高分辨率观测。因此, 构建“膜平衡法基线监测 + 水-气平衡法校准巡检”的协同观测体系, 可实现时间尺度与空间维度的互补, 显著提升海-气二氧化碳通量监测的时空覆盖度与数据可靠性, 为近岸海水碳源汇评估提供多维度技术支撑。

关键词: 二氧化碳分压; 水-气平衡法; 膜平衡法; 协同观测

中图分类号: P734.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2026)03-0019-12

1 引言

工业革命以来, 人类活动导致大气 CO₂ 含量显著上升, 美国国家海洋和大气管理局 (NOAA) 发布的 Mauna Loa 监测站数据显示, 2024 年年均大气二氧化碳摩尔分数已升至 $424.61 \mu\text{mol/mol}$ (<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/mlo.html>)。海洋覆盖了地球表面积的近 71%, 其总碳储量约为 40 万亿吨, 是地球表面最大

的活跃碳库, 具有巨大的碳负排放潜力。工业革命以来, 人类活动排放的 CO₂ 约有 1/4 被海洋吸收^[1], 因此研究海-气间 CO₂ 交换过程并进行海-气 CO₂ 通量监测与估算具有重要理论与现实意义。在这一领域中应用最广泛的方法是基于海-气间 CO₂ 分压差^[2] 评估海-气界面 CO₂ 通量, 其关键在于测定表层海水二氧化碳分压 ($p\text{CO}_2$) 与大气 $p\text{CO}_2$ 的差值^[3]。然而, 近岸海域水动力条件复杂, 生物地球化学过程具有显著的时空

收稿日期: 2025-12-21; 修订日期: 2026-02-24。

基金项目: 浙江省重点研发计划“尖兵”项目 (2023C03011); 浙江省重点研发计划“尖兵”项目 (2024C03034); 自然资源部第二海洋研究所中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目 (XRJH2308); 澳门科技发展基金 (0040/2023/RIA1); 自然资源部省部合作项目 (2024ZRBSHZ101)。

作者简介: 李玄玄 (2000—), 女, 四川省绵阳市人, 主要从事海洋碳酸盐系统及碳同位素动力学研究。E-mail: xuan_li0304@outlook.com

* **通信作者:** 李骞, 助理研究员, 主要从事海洋碳酸盐系统及碳同位素动力学研究。E-mail: qianli@sio.org.cn; 陈建芳, 研究员, 博士生导师, 主要从事海洋生物地球化学研究。E-mail: jfchen@sio.org.cn

变异性^[4-5], 这些因素导致近岸海域表层海水 $p\text{CO}_2$ 时空变异率较大^[6-7]。因此高质量、高时空分辨率的 $p\text{CO}_2$ 数据, 对于准确评估近岸海域的碳源汇格局至关重要。

目前, 获取表层海水 $p\text{CO}_2$ 连续观测数据的检测器原理主要基于光腔衰荡法、光学反馈腔增强吸收光谱法或非色散红外法等光学方法, 其区别在于获取与被测海水 $p\text{CO}_2$ 相平衡的被检空气的方式, 常用方法包括水-气平衡法和膜平衡法等。虽然基于水-气平衡法的 $p\text{CO}_2$ 数据仍是《表层海洋二氧化碳图集》(Surface Ocean Carbon Atlas, SOCAT) 等数据集的主要来源, 水-气平衡法本身也被广泛用作 $p\text{CO}_2$ 、海-气二氧化碳通量测定的指南或标准方法^[8-9], 但近年来, 基于膜技术的仪器因其集成度高、操作简便逐渐受到关注: 例如德国的 SubCtech、加拿大的 Pro-Oceanus Systems、德国的 -4H- JENA engineering GmbH 等公司已开发并推广了多种基于膜技术的仪器, 这些仪器在近岸和大洋环境中进行了广泛的测试与比对实验^[10-15]。然而, 这些仪器在近岸高浊度水体中的测试数据仍然相对匮乏。

本研究利用基于水-气平衡法的 LI-COR[®] LI-5405A (LI-COR, 美国, 原 Apollo[®] AS-P3) 和基于膜平衡法的 CONTROS HydroC[®] CO₂ (-4H- JENA engineering GmbH, 德国), 在乐清湾及瓯江口附近海域开展了大面连续走航观测和定点时间序列观测, 对比分析了两种方法在不同应用场景下的海表 $p\text{CO}_2$ 测定结果及性能优势。研究旨在评估在相对高浊度海域中不同方法间数据的一致性, 探讨不同应用场景下表层海水 $p\text{CO}_2$ 的最优测定方法选择, 为我国近岸海域的 $p\text{CO}_2$ 及海-气二氧化碳通量长期监测提供技术支撑。

2 研究区域和方法

2.1 实验原理

LI-5405A 采用的水-气平衡法是测定海表 $p\text{CO}_2$ 的常用方法之一^[6, 16-18]。该方法泵取表层海水样品并打散注入水-气平衡器, 通过平衡器中大量海水与少量空气进行充分交换, 达到其 $p\text{CO}_2$ 数值的平衡, 平衡后的气体会被抽出干燥, 并送入激光检测器 LI-COR[®] LI-7815 (LI-COR, 美国) 进行测定, 从而获得平衡后空气中的 CO_2 浓度或称摩尔分数^[19]。此外, LI-5405A 集成了 GPS 系统、温度传感器、盐度传感器等设备, 利用测得的 CO_2 摩尔分数 (即 $x\text{CO}_2$), 结合表层海水温度、盐度、底层大气气压、相对湿度等参数计算得到海水 $p\text{CO}_2$, 测定精度可达 $2 \mu\text{atm}$ ^[20]。设备广泛应用于港湾、河口等近岸海域以及大洋的船载走航或定点

连续观测^[21-22]。

CONTROS HydroC[®] CO₂ 由膜平衡器、气泵和非色散红外 (NDIR) 检测器等部分组成^[23]。膜选用对 CO_2 气体具有高渗透性的硅树脂、聚二甲基硅氧烷为材料^[23-24], 海水中溶解的气体通过膜向检测器侧扩散, 气体与水分离后进入内部气体回路; 气泵在膜平衡器和检测器之间连续循环气体, 将分离后的气体泵送至检测器。在气流中安装了压力、温度和相对湿度传感器, 用于后续校准, 测定精度为 $5 \mu\text{atm}$ ^[23]。主要用于海水剖面观测^[11]、定点长时间序列观测^[25-27] 及船基走航观测等场景^[13, 28-29]。

2.2 实验地点

乐清湾位于浙江省南部沿岸, 瓯江口北侧, 是一个深入内陆的半封闭性海湾, 属于亚热带季风气候区, 潮汐类型属正规半日潮, 潮差显著, 最大可达 8.34 m, 平均潮差约为 4.54 m^[30], 受季风、潮汐以及河流输入的影响, 湾内水体浑浊^[31-32], 表层水体整体呈现在瓯江口及乐清湾沿岸悬浮颗粒物浓度高、湾口及外海悬浮颗粒物浓度相对低的特征, 其悬浮颗粒物浓度变化范围可达 $25 \sim 250 \text{ mg/L}$ ^[33]。乐清湾是浙江省重要的海水养殖基地和贝类苗种基地, 贝类养殖历史悠久^[34-35]。随着海岸工程建设的推进, 湾内水体交换周期显著延长^[36], 水体碳酸盐体系受到多重因素影响。

扁鳎屿位于乐清湾中心附近, 能明显观测到潮汐现象, 流向条件具备代表性, 水体交换顺畅、无泥沙淤积现象, 其地理位置和海洋环境均适合做长期性观测。

2.3 原始数据获取

本研究于 2023 年 11 月 25-28 日在乐清湾及瓯江口海域进行走航大面观测, 于 2023 年 11 月 29 日至 12 月 4 日在扁鳎屿进行定点时间序列观测, 大面观测路线以及定点观测位置如图 1 所示。定点观测期间, 使用汽油发电机供电。

水-气平衡法与膜平衡法均使用光学检测器, 为减少随机噪声和光学本底波动对测定结果产生影响, 设置为每秒测定一个数据, 并记录每分钟数据的算术平均值为该分钟的测定结果。为避免长期测定数据结果发生漂移, 水-气平衡法每天使用二氧化碳标准气体进行一组标定。膜平衡法每 3 h 进行一次调零校正。

2.4 膜平衡法数据处理

2.4.1 仪器响应值校正

Contros 仪器在测量过程中设置的频率为每秒记录一个数据, 参考 Fiedler 等^[11] 对数据进行初步处理。

该仪器的双光束 NDIR 探测器提供两个信号: 原始信号 S_{raw} 对应于 CO_2 有效吸收波长 ($4.26 \mu\text{m}$) 附近

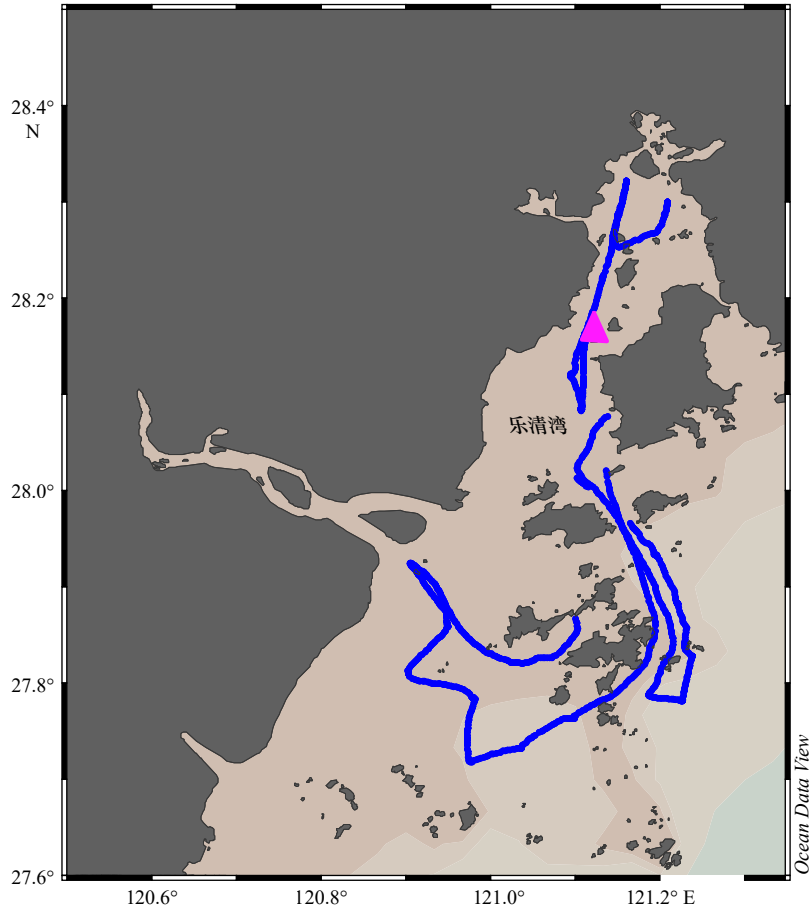


图1 观测区域及路线

Fig. 1 Study area and trajectory

蓝色路径为乐清湾大面走航观测路径, 粉色三角形指示扁鳎屿定点观测位置

The blue path represents the underway observation trajectory in Yueqing Bay, and the pink triangle indicates the fixed-point observation location on Bianman Island

的透射光强度, 参考信号 S_{ref} 表示 $4 \mu\text{m}$ 波长附近的透射光强度, 此波长处 CO_2 吸收极小。此外, 水汽在这两个波长处的吸收效应也较弱。连续的参考信号(即双光束信号, $S_{2\text{beam}}$)用于消除背景噪声, 确保数据的准确性:

$$S_{2\text{beam}} = \frac{S_{\text{raw}}}{S_{\text{ref}}}. \quad (1)$$

在 NDIR 检测器中, 由于温度的变化会影响测量结果, 因此引入了温度补偿因子 $f(T_{\text{sens}})$, 以对温度波动进行校准和修正:

$$S'_{2\text{beam}} = \frac{S_{\text{raw}}}{S_{\text{ref}}} \times f(T_{\text{sens}}). \quad (2)$$

Contros 仪器还采用内置的钠石灰筒, 通过产生不含 CO_2 的气体并将其送入检测器^[23], 进行调零校准, 得到无 CO_2 的参考信号($S'_{2\text{beam,Z}}$), 以对仪器自身波动进行校准和修正:

$$S'_{2\text{beam,Z}} = \frac{S_{\text{raw,Z}}}{S_{\text{ref,Z}}} \times f(T_{\text{sens}}). \quad (3)$$

综合以上, 通过漂移校正方法、双光束信号处理

和调零技术, NDIR 信号的稳定性得到了显著改善:

$$S'_{\text{DC}}(t) = \frac{S'_{2\text{beam}}(t)}{S'_{2\text{beam,Z}}(t)}. \quad (4)$$

经过处理得到的 $S'_{\text{DC}}(t)$ 可以被解释为朗伯-比尔定律中 $\frac{I}{I_0}$, 因此:

$$S_{\text{proc}}(t) = F \times (1 - S'_{\text{DC}}(t)), \quad (5)$$

式中, F 为将传感器信号转化为实际气体浓度的常数, 本次测定使用仪器出厂标定时提供的数值。

$S_{\text{proc}}(t)$ 与 $x\text{CO}_{2,\text{wet}}$ 成正相关:

$$x\text{CO}_{2,\text{wet}} = (k_3 \times S_{\text{proc}}^3 + k_2 \times S_{\text{proc}}^2 + k_1 \times S_{\text{proc}}^1) \times \frac{1013.25 \times T_{\text{gas}}}{273.15 \times p_{\text{NDIR}}}, \quad (6)$$

$$p\text{CO}_2 = x\text{CO}_{2,\text{wet}} \times \frac{p_{\text{in}}}{1013.25}, \quad (7)$$

式中, k_1 、 k_2 、 k_3 使用仪器出厂标定时提供的数值; T_{gas} 、 p_{NDIR} 、 p_{in} 均由检测器内置探头测定。

2.4.2 有效观测数据选取

在本次测定过程中, 如图2所示为一次调零校准

过程中的 $p\text{CO}_2$ 数值变化情况。根据 Saderne 等^[25] 的研究, 仪器响应时间 $\tau_{63\%}$ 为 3 min, $\tau_{99\%}$ 约为 15 min。在本次观测中, $\tau_{99\%}$ 约为 6 min, 在本研究比对过程中, 剔除调零校准过程及其后未达到 99% 平衡的数据点 (即如图 2 所示白色区域的所有数据点), 保留粉色区域数据点, 并取每分钟数据平均, 与水-气平衡法测得数值进行对比。

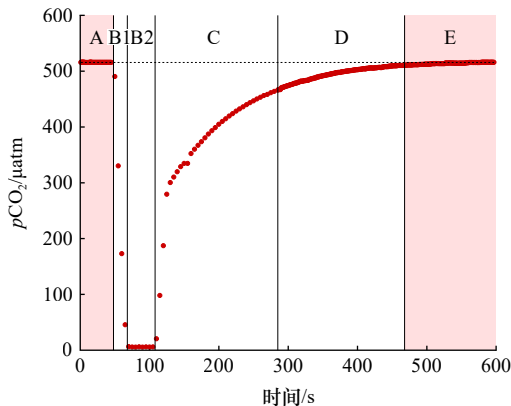


图 2 调零校准过程数据

Fig. 2 Course of zeroing calibration

A 区域为调零校准前数据点, 虚线为 A 区域数据均值; B 区域为调零校准程序运行时数据点, 使用平滑后的 B2 区域数据进行公式 (3) 及以后步骤处理; C 区域为冲洗程序运行时数据点; D 区域为冲洗程序完成后, 直到 $p\text{CO}_2$ 测定数值与调零前数据均值的差值在误差范围之内之前的数据点; E 区域为 $p\text{CO}_2$ 测定数值与调零前数据均值的差值达到误差范围内及以后的数据点; 粉色区域为实际保留讨论的观测数据点

Zone A: Pre-zeroing data points (Dashed lines indicate mean value). Zone B: Data during zeroing procedure. Use the smoothed data from region B2 for processing according to Eq. (3) and subsequent steps. Zone C: System flushing period. Zone D: Post-flushing data until $p\text{CO}_2$ deviation from pre-zeroing mean falls within error margin. Zone E: Data meeting error criterion (partial pressure of CO_2 deviation \leq threshold). Pink zone: Valid observational data retained for analysis

2.5 水-气平衡法数据处理

水-气平衡法使用的检测器响应的是干空气中 CO_2 的吸光度, 所得结果经过仪器信号校正、压力转换、水汽校正、温度校正等步骤后才能得到表层海水原位 $p\text{CO}_2$ 数值, 数据处理过程参考 Dickson 和 Goyet^[37]、Li 等^[18]、HY/T 0343.7—2022^[9] 等。

2.5.1 仪器响应值校正

为确保观测数据的准确性和可靠性, 每日使用中国国家标准物质中心提供的 3 种不同摩尔分数的二氧化碳标准气体对仪器进行标定, 以消除长时间观测过程中仪器漂移对测定结果的影响。本次选用的二氧化碳标准气体摩尔分数分别为 150.3、396.0、998.7 $\mu\text{mol/mol}$, 覆盖了观测期间可能遇到的摩尔分数范围。每日至少进行一组二氧化碳标准气体测定, 以确保仪器的稳

定性。

如图 3 所示, 观测期间基于水-气平衡法的 LI-5405A 仪器对二氧化碳标准气体的响应值数据表现出良好的稳定性, 测定精度显著优于仪器标称精度。观测数据未出现明显漂移现象, 表明仪器性能稳定。基于各浓度二氧化碳标准气体的测定均值, 绘制如图 4 所示的标准气体工作曲线, 其回归方程为: $x\text{CO}_2$ 仪器响应值 = $0.99646 \times x\text{CO}_2$ 标准 + 5.56821 ($R^2 = 0.9999998$)。利用该标准曲线, 将观测过程中干空气二氧化碳的仪器响应值转换为干空气二氧化碳摩尔分数 ($x\text{CO}_2$)。

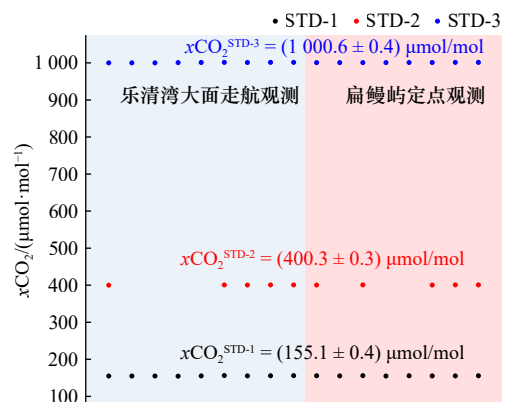


图 3 水-气平衡法二氧化碳标准气体测定结果

Fig. 3 Results of CO_2 standard gas via water-air equilibrium method

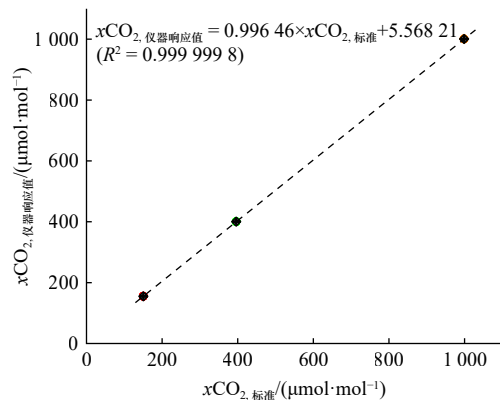


图 4 水-气平衡法二氧化碳标准气体测定标准曲线

Fig. 4 Calibration curve for CO_2 standard gas using water-Air equilibrium method

2.5.2 水汽校正

在 2.5.1 中获得的 $x\text{CO}_2$ 是基于干燥气体测定的结果, 而实际水-气平衡器中存在饱和水汽与 CO_2 的混合气体。由于水汽分压会增加平衡器内总压力导致 CO_2 的实际分压被稀释, 因此需对 $x\text{CO}_2$ 进行压力校正与水汽校正, 以计算水汽饱和状态下平衡器内的真实二氧化碳分压 ($p\text{CO}_{2,\text{wet}}$)。

利用 Weiss 和 Price^[38] 公式计算饱和水汽压 ($p\text{H}_2\text{O}^{\text{F}}$)。

$$p\text{H}_2\text{O}^{\text{E}} = e^{[24.454 \cdot 3 - 6.745 \cdot 09 / (T_{\text{E}} + 273.15) - 4.848 \cdot 9 \times \ln[(T_{\text{E}} + 273.15) / 100 - 0.000 \cdot 544 \times \text{SSS}]]} \times 1.101 \cdot 325 \times 10^5, \quad (8)$$

其中, $p\text{H}_2\text{O}^{\text{E}}$ 为水-气平衡器内部海水温度和盐度下的饱和水汽压, 单位帕斯卡 (Pa); T_{E} 为水-气平衡器中海水的温度, 单位摄氏度 (°C); SSS 为表层海水盐度。

进一步计算得到在水汽饱和的水-气平衡器中二氧化碳的分压 ($p\text{CO}_{2,\text{wet}}$):

$$p\text{CO}_{2,\text{wet}} = x\text{CO}_2 \times (T_{\text{E}} - p\text{H}_2\text{O}^{\text{E}}), \quad (9)$$

其中, $p\text{CO}_{2,\text{wet}}$ 为在水汽饱和的水-气平衡器中表层海水的二氧化碳分压, 单位为 Pa; $x\text{CO}_2$ 为干空气中二氧化碳的摩尔分数, 单位为微摩尔每摩尔 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$); P_{E} 为水气平衡器内部的气压, 单位为 Pa; $p\text{H}_2\text{O}^{\text{E}}$ 为水-气平衡器内部海水温度和盐度下的饱和水汽压, 单位为 Pa。

2.5.3 温度校正

在海水从海洋表层泵至水-气平衡器并进行平衡的过程中, 会存在温度改变, 导致水-气平衡器中海水的温度与表层海水的原位温度存在差异。为避免温度改变这一单纯的热力学过程对二氧化碳分压的影响, 根据 Takahashi 等^[39] 提出的温度校正系数, 计算得到表层海水的原位 $p\text{CO}_{2,\text{sw}}$:

$$p\text{CO}_{2,\text{sw}} = p\text{CO}_{2,\text{wet}} \times e^{[(\text{SST} - T_{\text{E}}) \times 0.042 \cdot 3]}. \quad (10)$$

$p\text{CO}_{2,\text{sw}}$ 为表层海水二氧化碳分压, 单位为 Pa; $p\text{CO}_{2,\text{wet}}$ 为表层海水在水汽饱和的水气平衡器中二氧化碳的分压, 单位为 Pa; SST 为表层海水的原位温度, 单位为摄氏度 (°C); T_{E} 为水-气平衡器中海水的温度, 单位为 °C。

单位转化:

$$p\text{CO}_{2,\text{sw}} (\mu\text{atm}) = p\text{CO}_{2,\text{sw}} (\text{Pa}) \div 0.101 \cdot 325. \quad (11)$$

2.5.4 有效观测数据选取

LI-5405A 使用的是喷淋式平衡器, 实现海水样品与少量空气快速达到平衡, 从而通过测定所抽取空气中 CO₂ 的含量, 再经过上述校正步骤得到表层海水 $p\text{CO}_2$ 数值, 此过程的平衡效率是决定 $p\text{CO}_2$ 数据质量的关键因素。根据李权龙等^[19] 的报道, 喷淋式平衡器的平衡时间常数 (τ) 与平衡器内水-气交换面积、转移系数、气体的溶解度系数、绝对温度成反比, 与平衡器内的空气体积成正比。在相同的平衡器中适当提高海水流速, 将会通过提高转移系数从而降低平衡响应时间^[40], 当流速过低时, CO₂ 难以在水相与气相中达到平衡, 导致非平衡误差和信号滞后。在本研

究中选取进入平衡器海水流速高于 1.7 L/min 的数据进行分析, 以确保能够代表有效的水-气平衡状态。

另一个影响平衡效果的因素是气体流速。流速过高时, 气体在平衡器内停留的时间过短, CO₂ 在海水和空气之间未完全达到平衡。但流速过低时, 则无法满足检测器 (LI-COR 7815) 所需的最低流速 (70 mL/min), 此时会直接抽入未与水样平衡的空气使得流速满足检测器需求, 直接影响测定结果。本次实验中, 标准气体测定流速为 98~102 mL/min, 海水测定气体流速为 80~120 mL/min, 均满足检测器的最低流速需求, 超出最低流速部分的气体通过旁路排出系统。由于测定的是进入检测器中干空气 CO₂ 的摩尔分数, 而非气体中的 CO₂ 总量, 并且平衡后的气体组分分布均匀, 因此排出气体不影响测定结果的准确性。

3 结果

3.1 大面走航观测结果

如图 5 所示, 为使用两种方法进行大面走航观测所得到的表层海水 $p\text{CO}_2$ 分布图。Zhang 等^[32] 报道了水-气平衡法的观测结果, 并分析了乐清湾及周边海域表层海水 $p\text{CO}_2$ 的时空变化和控制机制。两种方法测定结果相近, 均显示乐清湾表层海水 $p\text{CO}_2$ 存在较大的空间变异性, 整体呈现由湾顶向湾口 $p\text{CO}_2$ 逐渐降低的趋势, 且水-气平衡法数据展示出了更多变化细节。同时, 所有观测点的表层海水 $p\text{CO}_2$ 数值均高于大气 $p\text{CO}_2$, 表明该海域整体表现为净碳源。图 6 蓝色底部分的数据进一步表明, 两种观测方法在走航观测中表现出变化一致的趋势: 水-气平衡法观测到的表层海水 $p\text{CO}_2$ 峰值时段, 膜平衡法也呈现出相应的峰值响应, 两种方法均可以满足大面走航观测的需求。

3.2 定点连续观测结果

如图 7 所示, 为在扁鳊屿定点观测中的一个潮周期过程内, 两种方法测得的表层海水 $p\text{CO}_2$ 随着潮位的变化。结果表明, 该站位的表层海水 $p\text{CO}_2$ 同时受到潮汐作用以及光照作用的影响。这一现象与 Liu 等^[41] 在杭州湾口放置的浮标监测得到的表层海水 $p\text{CO}_2$ 日变化规律相似: 潮汐诱导的湾顶水 (高 $p\text{CO}_2$) 和东海近岸水 (低 $p\text{CO}_2$) 主导了该站位的表层海水 $p\text{CO}_2$ 变化, 同时典型的生物过程循环 (光合-呼吸作用) 导致 $p\text{CO}_2$ 出现昼夜变化。由此, 在图 7 中, 在第一个高潮向低潮过渡期间 (即退潮时), 定点观测站点受湾顶水的影响程度逐渐增大, 因此表层海水

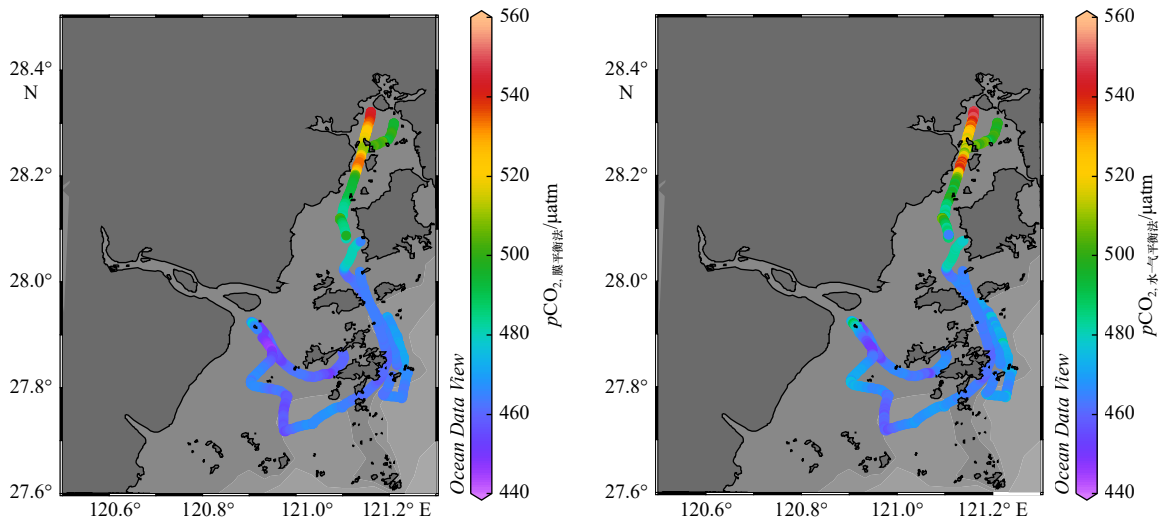
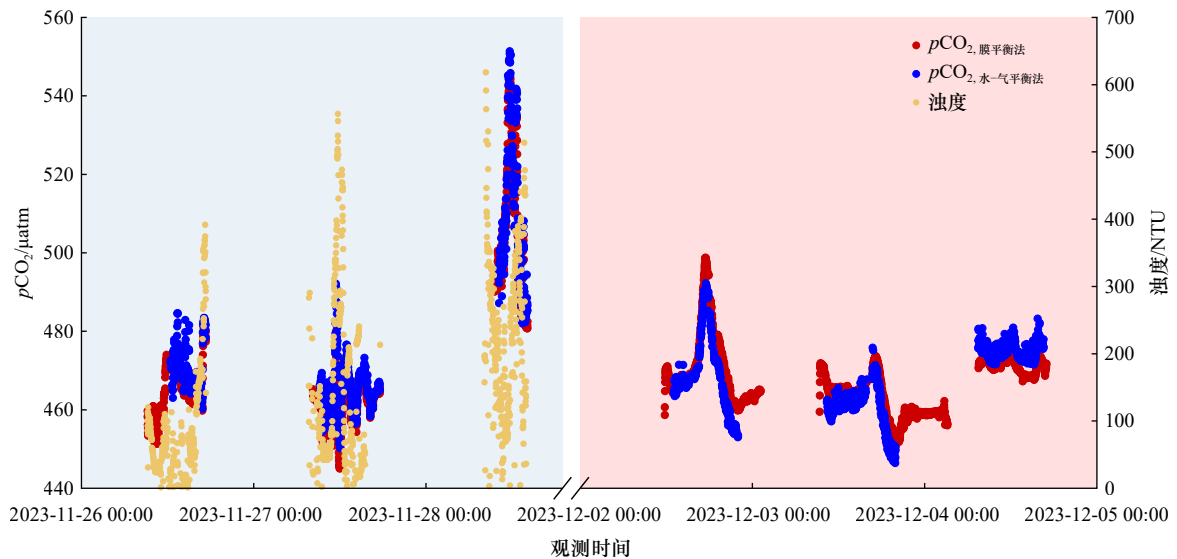
图 5 走航 $p\text{CO}_2$ 分布Fig. 5 Distributions of underway $p\text{CO}_2$ 

图 6 比测数据对比

Fig. 6 Comparative measurement data

蓝色底为大面走航观测时间段数据, 粉色底为定点观测时间段数据

Blue background: underway transect data; Pink background: fixed-point observations

$p\text{CO}_2$ 逐渐升高; 在光照较强烈时, $p\text{CO}_2$ 上升较慢, 到了 16:30 以后, 光合作用减弱, $p\text{CO}_2$ 上升速率加快。而在低潮向第二个高潮过渡期间(即涨潮时), 定点观测站点受东海近岸水的影响逐渐变大, 表层海水 $p\text{CO}_2$ 逐渐下降, 但下降速率逐渐减缓, 在 21 时附近 $p\text{CO}_2$ 甚至出现上升趋势, 表明此时呼吸作用速率大于光合作用, 海水表现为净异养, 释放 CO_2 。图 6 粉色底部分的数据进一步表明, 两种方法在定点连续观测全过程中同样呈现出一致的变化趋势: 水-气平衡法观测到的表层海水 $p\text{CO}_2$ 峰值时段, 膜平衡法也呈现出相应的峰值响应, 两种方法均可以满足定点连续观测的需求。

4 讨论

4.1 数据结果比对

4.1.1 数据一致性评估

基于水-气平衡法的 LI-5405A 以及基于膜平衡法的 CONTROS HydroC[®] CO_2 具有不同的测定频率, 将二者的测定结果频率统一为每分钟进行比对, 结果如图 6 所示, 红色点代表膜平衡法数据, 蓝色点代表水-气平衡法数据。比测结果显示, 两种方法无论在走航大面观测场景或是在定点时间序列观测场景中, 均呈现一致的趋势, 二者均能较好反映表层海水 $p\text{CO}_2$ 的空间变化和时间变化。如图 8 所示, 虽然从

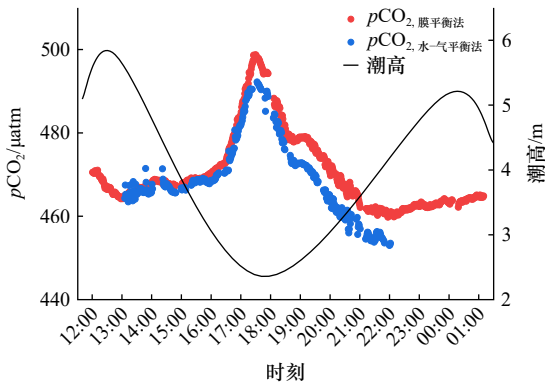


图7 定点观测一个潮周期潮位与表层海水 $p\text{CO}_2$ 数据

Fig. 7 Tidal elevation versus $p\text{CO}_2$ during a tidal cycle at fixed station

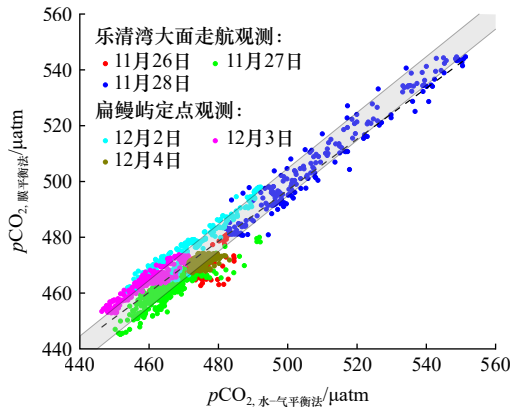


图8 比测结果相关性

Fig. 8 Correlation of comparative results

圆形点为同一时刻水气平衡法和膜平衡法测得的数据点, 灰色阴影区域表示由精度更低的膜平衡法不确定性给出的 1:1 线附近的允许误差范围, 黑色虚线是线性回归模型的最佳拟合

Circular points: Simultaneous measurements by air-water equilibration and membrane equilibration. Gray shaded area: Uncertainty band around 1:1 line derived from lower-precision membrane permeation method.

Black dashed line: Best-fit linear regression model

统计学角度来看两种测定方法测得表层海水 $p\text{CO}_2$ 数据存在显著性差异, 但二者具有较好的相关性, 对所有数据进行线性回归, 得到如下关系式:

$$p\text{CO}_{2, \text{膜平衡法}} = 0.91473 \times p\text{CO}_{2, \text{水-气平衡法}} + 39.54081,$$

$$\text{相关系数 } R^2 = 0.92.$$

4.1.2 数据差异分析

本研究中, 膜平衡法测得表层海水 $p\text{CO}_2$ 数值整体较水-气平衡法略低(表1)。整个观测期间两种方法所得数据的差值为 $(0.76 \pm 4.46) \mu\text{atm}$, 尽管这符合SOCAT手册中定义的差异小于 $5 \mu\text{atm}$ 的高质量交叉标准, 但二者差值并不稳定, 会对数据校准产生影响。差值存在的原因主要来源于平衡方式及原理不同, 以及实际测定气体不同。

表1 比测数据分析

Table 1 Analysis of comparative measurement data

测定区域	差值 $\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_{2, \text{水-气平衡法}} - p\text{CO}_{2, \text{膜平衡法}}$				
	最大值/ μatm	最小值/ μatm	平均/ μatm	标准偏差/ μatm	
大面	11月26日	18.46	-1.69	3.37	3.23
走航	11月27日	17.67	-2.43	3.67	3.10
观测	11月28日	13.58	-9.84	2.08	4.14
定点	12月2日	4.04	-9.37	-3.96	2.74
连续	12月3日	4.58	-8.69	-3.66	1.85
观测	12月4日	10.28	0	3.84	1.95
全程		18.46	-9.84	0.76	4.46

(1) 平衡方式差异

膜平衡法与水-气平衡法在表层海水 $p\text{CO}_2$ 测定中的差异主要源于其物理作用机制的本质区别。膜平衡法依赖于聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜的气-固-气传质过程, 海水中溶解的 CO_2 分子需克服膜材料固有的渗透阻力^[24], 速度较纯气相扩散低, 从而导致响应滞后与浓度梯度损失风险。相比之下, 水-气平衡法基于气-液扩散传质机制实现动态平衡, 其传质速率主要由亨利定律调控的 CO_2 在气-液间的分配过程主导^[42], 温度升高会显著加速平衡态达成。同时根据分子运动论, 温度升高时, 气体分子的平均动能增大, 运动速度加快, 导致扩散速率上升, 温度越高分子扩散速率越高^[43]。因此温度越高, 水-气平衡法下的平衡时间越短, 响应速度越快。

而对于膜平衡法, 除了温度对 CO_2 扩散本身的影响外, 在天然海水正常变化范围内, 温度越高, CO_2 对聚甲基硅氧烷膜的渗透率同样越高^[44], 使得平衡达成越快, 但温度升高也会使得膜对气体的选择性下降^[45]。因此在不同温度下, CO_2 分子通过半透膜的速率不同, 从而导致仪器对海水 CO_2 变化的响应时间也存在差异。在本次观测中, 我们对比了不同温度下的膜平衡法 $\tau_{99\%}$ 和测定气体的湿度(图9), 可以看出随着温度升高, $\tau_{99\%}$ 有下降趋势, 同时膜平衡法对气体的选择性下降, 从而出现测定气体湿度上升。但对于实际测定结果(图10), 温度的变化与两种测定方法的差值并无明显的相关性, 表明在本次观测中, 较小的温度变化未对膜平衡法测定结果造成明显影响。但若将其运用于跨季节观测, 较大的温度变化将显著影响测定气体湿度, 进而改变其 $p\text{CO}_2$ 测定结果的准确度。

(2) 水汽对测定结果的影响

水汽会对两种方法的检测器测定二氧化碳浓度

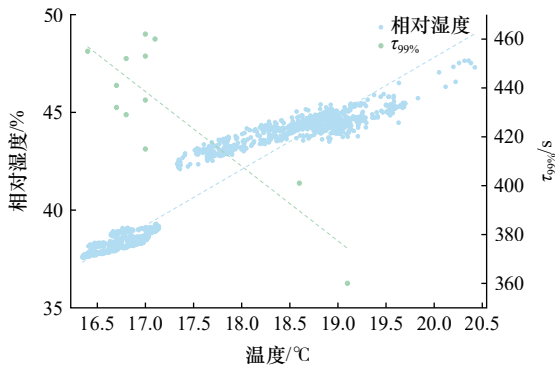


图 9 温度与湿度、 $\tau_{99\%}$ 关系
Fig. 9 The relationship between temperature and humidity, $\tau_{99\%}$

的过程产生影响。膜平衡法仪器集成的检测器多采用非色散红外 (NIDR) 技术, 水汽与 CO_2 在 $4.2\sim 4.3\ \mu\text{m}$ 波段的红外吸收峰重叠会导致光谱干扰^[46]。在实际监测中, 膜平衡法测定的气体未经严格干燥, 而水-气平衡法带有的干燥系统使得检测器测定的是干空气, 基本不受水汽干扰。因此, 对两种方法测定数据的评估需引入湿度干扰评估并对检测数据进行动态补偿。在本研究中, 由于调查期间表层海水温度变化及其引起的待测气体湿度变化较小, 未对测定结

果产生明显影响(图 10)。

4.1.3 技术性能对比

(1) 长时间尺度观测

基于膜平衡法的 CONTROS HydroC[®] CO_2 系统的低成本、低功耗特性(表 2), 使其连续观测能力明显优于基于水-气平衡法的 LI-5405A。在定点观测场景中, CONTROS HydroC[®] CO_2 采用一体化设计, 可直接浸入海水中进行原位测定, 而 LI-5405A 需依赖外接水泵循环海水, 并且需要外置笔记本电脑等外置数据处理、存储装置, 操作复杂性和电力需求显著增加, 膜平衡法单位时间综合耗电量仅为水-气平衡法的 1.5%。在实际比测过程中, 12 月 2 日至 12 月 4 日的定点观测因供电中断导致水-气平衡法出现的数据缺失率明显高于膜平衡法(图 6)。

因此相较于水-气平衡法, 系统集成度高、功耗低的膜平衡法设备可以依靠内置电池组或太阳能发电装置实现长时间续航, 运维成本显著降低, 为长期无人值守监测提供了可行性, 而零二氧化碳校准功能则为监测数据的长期稳定性提供了保证。此类应用的典型案例如美国国家科学基金会海洋观测计划使用基于膜平衡法的 Pro-Oceanus CO_2 -Pro 进行长时间

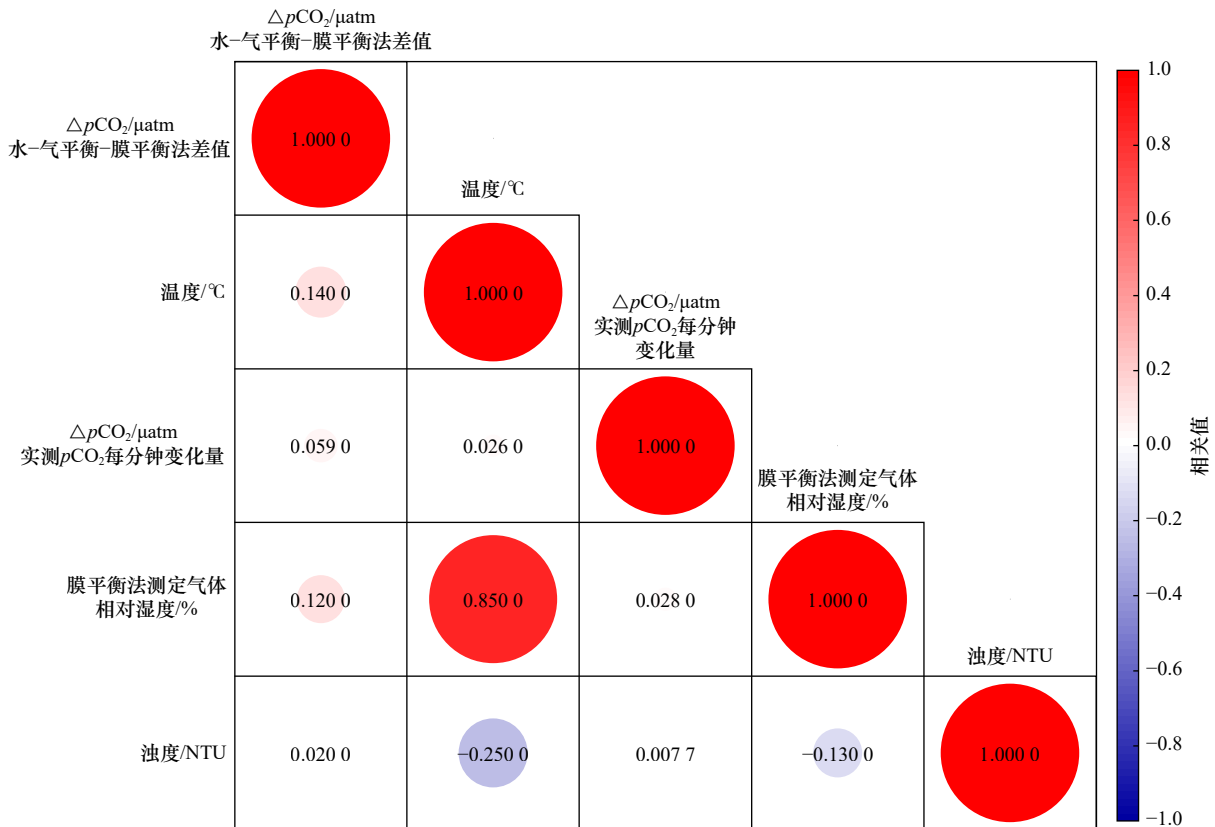


图 10 水-气平衡法与膜平衡法测定值差值影响因素相关性热图

Fig. 10 Correlation heat map of factors affecting the difference between the determination $p\text{CO}_2$ values of the air-water equilibration technique and the membrane-based diffusion technique

表 2 技术参数对比
Table 2 Comparison of technical specifications

	CONTROS HydroC® CO ₂	LI-5405A
体积	$\pi \times 8.9 \text{ cm} \times 8.9 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$	69 cm × 51 cm × 41 cm (主机) 51 cm × 33 cm × 18 cm (检测器)
净重	4.5 kg (空气中) 2.2 kg (水中)	43 kg (主机) 10.5 kg (检测器)
工作电压	12~30 V	110 V 或 220 V
功率	5.9 W	> 10 W (主机)* 22 W (检测器) 370 W (外接水泵)** 30 W (外置数据处理存储装置)
响应时间($\tau_{99\%}$)	6~15 min***	2 min

注:*公开资料未提供仪器功率。**370 W为本次比测中使用的潜水泵功率。外接水泵将原位表层海水抽送至传感器,且传感器所监测到的海水总流速需达到2.5 L/min。***6 min为本次比测数据结果,15 min为Sademe等^[25]报道结果。

序列大气与表层海水 $p\text{CO}_2$ 观测 (<https://oceanobservatories.org/instrument-class/pco2a/>)。

(2) 高空空间变异率观测

水-气平衡法的响应时间($\tau_{99\%}$)为 2 min, 相较于膜平衡法响应速度显著提高, 因此在观测 $p\text{CO}_2$ 空间变异率较高的区域, 能更快、更准确地反映表层海水 $p\text{CO}_2$ 的实际变化。

本研究中, 于 11 月 28 日在乐清湾湾顶处进行了走航观测。由于湾顶处存在着淡水输入, 随着盐度的改变, 表层海水 $p\text{CO}_2$ 呈现出明显的空间变异率。膜平衡法观测到的 $p\text{CO}_2$ 变化较为平缓, 数值缓慢趋向新值; 而水-气平衡法观测到的 $p\text{CO}_2$ 变化较快, 比膜平衡法更快达到新值。同时, 两者观测到的极值也存在差异, 水-气平衡法测定结果相较于膜平衡法有着更大的极大值和更小的极小值, 如图 11 所示, 11 月 28 日的观测中 $p\text{CO}_2$ 表现出很强的空间变异率, 对比结果显示, 膜平衡法较水-气平衡法的极大值低 6.69 μatm , 极小值高 3.60 μatm , 体现出膜平衡法无法对快速变化

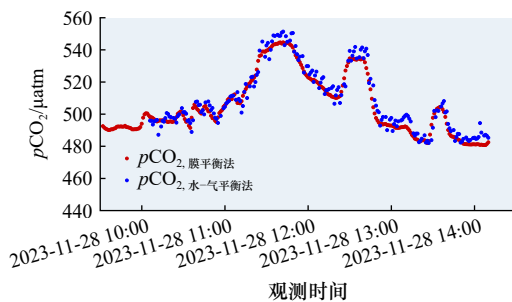


图 11 表层海水 $p\text{CO}_2$ 空间变异率较大区域对比数据
Fig. 11 Comparative data from regions with high $p\text{CO}_2$ spatial variability

的表层海水 $p\text{CO}_2$ 做出及时响应。因此将膜平衡法应用于近岸区域等表层海水 $p\text{CO}_2$ 时空变异率较大的区域进行碳源汇格局观测可能会存在误差, 低估碳源/汇变化。

(3) 高浊度水体观测

在高浊度水体中, 泥沙会通过堵塞渗透膜、过滤装置或水-气平衡装置, 进而影响表层海水 $p\text{CO}_2$ 测定, 因此需定期进行维护。水-气平衡法的装置(例如: LI-5405A)含有双通道过滤装置, 维护相对便利, 且该过滤装置的作用是过滤大颗粒泥沙, 机械清洗损伤较小。膜平衡法的装置往往直接放在水中, 需定期使用 pH 值为 2 的稀硫酸或草酸等清洗渗透膜, 避免长时间泥沙淤积减慢膜平衡过程, 同时在清洗过程中应避免对膜表面进行机械清洗导致膜损伤并影响测定。

4.2 应用场景

随着国家碳监测网络与标准化体系的加速推进, 膜平衡法与水-气平衡法的技术联用可构建多尺度协同观测体系, 通过时空互补机制实现高时空分辨率的海洋碳通量监测, 为碳中和战略提供关键数据支撑。

4.2.1 高频数据获取与定期巡检校准

在协同观测框架中, 通过在浮标、潜标、水下滑翔机、民用船等供电或空间受限的定点实时观测平台和移动观测平台部署低功耗的膜平衡法传感器, 可获取高频次的长期连续观测数据, 实现走航、定点或剖面长期连续观测, 完成常规科考船难以进入而碳源汇变化又十分剧烈的河口、港湾等近岸海域的调查。水-气平衡法则作为高精度参考手段进行表层大面连续观测, 结合现有近岸碳监测与业务化观测实践(如浮标维护和航次调查)进行周期性校准巡检, 校准巡检的频次根据观测区域浊度水平、生物污损速率及环境变异率进行适当调整, 建议为月尺度至季节尺度。

4.2.2 数据互补融合

基于“膜平衡法基线监测 + 水-气平衡法校准巡检”监测策略, 为增强不同数据集间的可比性, 在两类观测数据分别实施了各自的质量控制与异常值剔除的基础上, 将其在时间与空间尺度上进行匹配, 并以水-气平衡法数据作为参考, 对膜平衡法数据进行偏差评估与动态修正, 可引入长短期记忆神经网络(LSTM)并结合注意力机制(Attention Mechanism), 对温度等环境因子、分离后气体的含水量等引起的非线性干扰进行动态修正, 从而在物理机制约束下提升多源 $p\text{CO}_2$ 数据融合的精度, 进而为构建长时间尺度、高时空分辨率的海-气二氧化碳通量数据集提供可靠的数据基础, 最终形成具有统一时间基准和不确定

定度标注的高质量融合数据集。

5 结论

本研究揭示了水-气平衡法与膜平衡法在技术性能与应用场景上的高度互补性。在膜平衡法和水-气平衡法均能获得较高质量的海水 $p\text{CO}_2$ 观测结果的基础上,膜平衡法的低功耗与水密性优势使其适合安装在浮标、潜标等供电或空间受限的船基、非船基平台进行长时间序列观测或大面走航观测,而水-气平衡法的快速响应与高精度特性则为在表层海水 $p\text{CO}_2$ 时

空变异率较大的区域进行观测提供技术保障,并可为膜平衡法提供的长时间监测数据进行校准支持。二者的联合应用可构建以“膜平衡法基线监测+水-气平衡法校准巡检”为基础的“点-面-体”立体观测体系,不仅可突破单一方法的时空局限性,还可通过动态交叉校准提升数据质量与时空分辨率。融合两种监测方法的数据仍需进一步结合深度学习算法,优化温度、湿度等干扰因素的动态校正模型,构建智能化海-气碳通量监测体系,为碳中和目标下的海洋碳汇评估提供更精准的技术支持。

参考文献:

- [1] Friedlingstein P, O'Sullivan M, Jones M W, et al. Global carbon budget 2022[J]. *Earth System Science Data*, 2022, 14(11): 4811–4900.
- [2] 中华人民共和国自然资源部. HY/T 0343.4—2022, 海-气二氧化碳交换通量监测与评估技术规程 第4部分: 基于分压差的通量评估[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
Ministry of Natural Resources, People's Republic of China. HY/T 0343.4—2022, Protocol of air-sea CO_2 flux monitoring and assessment-Part 4: flux estimation based on $p\text{CO}_2$ difference[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [3] Wanninkhof R, Asher W E, Ho D T, et al. Advances in quantifying air-sea gas exchange and environmental forcing[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2009, 1: 213–244.
- [4] 苗燕熠, 王斌, 李德望, 等. 大风事件对长江口及邻近海域海-气 CO_2 通量的影响[J]. *海洋学研究*, 2020, 38(1): 42–49.
Miao Yanyi, Wang Bin, Li Dewang, et al. The effect of strong wind on air-sea CO_2 flux in the Changjiang River Estuary and its adjacent sea areas[J]. *Journal of Marine Sciences*, 2020, 38(1): 42–49.
- [5] 卢汐, 宋金明, 袁华茂, 等. 黑潮与毗邻陆架海域的碳交换[J]. *地球科学进展*, 2015, 30(2): 214–225.
Lu Xi, Song Jinming, Yuan Huamao, et al. Carbon distribution and exchange of Kuroshio and adjacent China sea shelf: a review[J]. *Advances in Earth Science*, 2015, 30(2): 214–225.
- [6] Guo Xianghui, Zhai Weidong, Dai Minhan, et al. Air-sea CO_2 fluxes in the East China Sea based on multiple-year underway observations[J]. *Biogeosciences*, 2015, 12(18): 5495–5514.
- [7] Zhai Weidong, Dai Minhan. On the seasonal variation of air-sea CO_2 fluxes in the outer Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 117(1/4): 2–10.
- [8] Dickson A G, Sabine C L, Christian J R. Guide to best practices for ocean CO_2 measurements[M]. North Pacific Marine Science Organization, 2007.
- [9] 中华人民共和国自然资源部. HY/T 0343.7-2022, 海-气二氧化碳交换通量监测与评估技术规程 第7部分: 现场监测二氧化碳分压数据处理[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
Ministry of Natural Resources, People's Republic of China. HY/T 0343.7-2022, Protocol of air-sea CO_2 flux monitoring and assessment-Part 7: data processing of field-measured partial pressure of CO_2 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [10] Arruda R, Atamanчук D, Cronin M, et al. At-sea intercomparison of three underway $p\text{CO}_2$ systems[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2020, 18(2): 63–76.
- [11] Fiedler B, Fietzek P, Vieira N, et al. In situ CO_2 and O_2 measurements on a profiling float[J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2013, 30(1): 112–126.
- [12] Jiang Zongpei, Hydes D J, Hartman S E, et al. Application and assessment of a membrane-based $p\text{CO}_2$ sensor under field and laboratory conditions[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2014, 12(4): 264–280.
- [13] Mo A, Park K, Kim T W, et al. $p\text{CO}_2$ variation in ice-covered regions of the Arctic Ocean from the summer 2022 observation[J]. *Limnology and Oceanography Letters*, 2024, 9(5): 573–582.
- [14] Macovei V A, Voynova Y G, Becker M, et al. Long-term intercomparison of two $p\text{CO}_2$ instruments based on ship-of-opportunity measurements in a dynamic shelf sea environment[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2021, 19(1): 37–50.
- [15] 许苏清, 李伟, 王伟强, 等. 两种海洋二氧化碳现场监测技术比对研究[J]. *海洋技术*, 2013, 32(3): 11–14.
Xu Suqing, Li Wei, Wang Weiqiang, et al. Comparison study on two systems measuring the in-situ marine $p\text{CO}_2$ [J]. *Ocean Technology*, 2013, 32(3): 11–14.
- [16] Jiang Liqing, Cai Wei-Jun, Wanninkhof R, et al. Air-sea CO_2 fluxes on the U. S. South Atlantic Bight: spatial and seasonal variability[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2008, 113(C7): C07019.
- [17] Wanninkhof R, Doney S C, Takahashi T, et al. The effect of using time-averaged winds on regional air-sea CO_2 fluxes[M]//Donelan M A, Drennan W M, Saltzman E S, et al. Gas Transfer at Water Surfaces. Washington: American Geophysical Union, 2002: 351–356.

- [18] Li Qian, Guo Xianghui, Zhai Weidong, et al. Partial pressure of CO₂ and air-sea CO₂ fluxes in the South China Sea: synthesis of an 18-year dataset[J]. *Progress in Oceanography*, 2020, 182: 102272.
- [19] 李权龙, 刘文静, 江坤善, 等. 海水二氧化碳分压测量用水-气平衡器[J]. *应用海洋学学报*, 2022, 41(2): 185-192.
Li Quanlong, Liu Wenjing, Jiang Kunshan, et al. Air-water equilibrators for measurement of partial pressure of CO₂ in seawater[J]. *Journal of Applied Oceanography*, 2022, 41(2): 185-192.
- [20] Huang Wei-Jen, Cai Wei-Jun, Wang Yongchen, et al. The carbon dioxide system on the mississippi river-dominated continental shelf in the northern gulf of Mexico: 1. distribution and air-sea CO₂ flux[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2015, 120(3): 1429-1445.
- [21] Chen Baoshan, Cai Wei-Jun, Brodeur J R, et al. Seasonal and spatial variability in surface pCO₂ and air-water CO₂ flux in the Chesapeake Bay[J]. *Limnology and Oceanography*, 2020, 65(12): 3046-3065.
- [22] 李德望, 林华, 陈思杨, 等. 2017年春季长江口-东海连续体 pCO₂ 的空间分布特征及其控制因素[J]. *海洋学研究*, 2021, 39(4): 52-62.
Li Dewang, Lin Hua, Chen Siyang, et al. Distributions and controlling factors of pCO₂ in the Changjiang (Yangtze River) Estuary-East China Sea continuum in spring of 2017[J]. *Journal of Marine Sciences*, 2021, 39(4): 52-62.
- [23] Fietzek P, Fiedler B, Steinhoff T, et al. In situ quality assessment of a novel underwater pCO₂ sensor based on membrane equilibration and NDIR spectrometry[J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2014, 31(1): 181-196.
- [24] Merkel T C, Bondar V I, Nagai K, et al. Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (dimethylsiloxane)[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, 38(3): 415-434.
- [25] Saderne V, Fietzek P, Herman P M J. Extreme variations of pCO₂ and pH in a macrophyte meadow of the Baltic Sea in summer: evidence of the effect of photosynthesis and local upwelling[J]. *PLoS One*, 2013, 8(4): e62689.
- [26] Yakushev E, Blomberg A E A, Eek E, et al. Modeling of biogeochemical consequences of a CO₂ leak in the water column with bottom anoxia[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 111: 103464.
- [27] Baumann H, Wallace R B, Tagliaferri T, et al. Large natural pH, CO₂ and O₂ fluctuations in a temperate tidal salt marsh on diel, seasonal, and interannual time scales[J]. *Estuaries and Coasts*, 2015, 38(1): 220-231.
- [28] Mo A, Park K, Park J, et al. Assessment of austral autumn air-sea CO₂ exchange in the Pacific sector of the Southern Ocean and dominant controlling factors[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2023, 10: 1192959.
- [29] Macovei V A, Petersen W, Brix H, et al. Reduced ocean carbon sink in the south and central North Sea (2014-2018) revealed from Ferry-Box observations[J]. *Geophysical Research Letters*, 2021, 48(11): e2021GL092645.
- [30] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志-第六分册-浙江省南部海湾[M]. 北京: 海洋出版社, 1993: 110-118.
Chinese Gulf Records Compilation Committee. Chinese Gulf records (Vol. 6, Southern Bays of Zhejiang Province) [M]. Beijing: China Ocean Press, 1993: 110-118.
- [31] 冯礼奎, 朱新强, 王宏义. 潮汐影响海水沉淀池运行的原因分析与对策[J]. *工业水处理*, 2009, 29(6): 76-79.
Feng Likui, Zhu Xinqiang, Wang Hongyi. Cause analysis and countermeasure research on the effect of sea water tide on sea water sedimentation tanks[J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(6): 76-79.
- [32] Zhang Yixing, Wang Bin, Li Qian, et al. CO₂ dynamics and sequestration potential in high-nutrient, low-chlorophyll bays: a case study of Yueqing Bay[J]. *Marine Environmental Research*, 2025, 207: 107061.
- [33] 胡序朋, 李芯芯, 徐成达, 等. 浙江近岸海域悬浮颗粒物中磷的赋存形态及分布特征研究[J]. *海洋学报*, 2021, 43(4): 106-121.
Hu Xupeng, Li Xinxin, Xu Chengda, et al. Characteristics of phosphorus speciation and distribution in suspended particulate matter in the Zhejiang coastal area[J]. *Haiyang Xuebao*, 2021, 43(4): 106-121.
- [34] 吴奋武, 李熹. 浙江省温州市滩涂贝苗增殖情况介绍[J]. *福建水产*, 1992(1): 77-79.
Wu Fenwu, Li Xi. Introduction to the aquaculture of shellfish seedlings in the tidal flats of Wenzhou City, Zhejiang Province[J]. *Fujian Fisheries*, 1992(1): 77-79.
- [35] 刘镇盛, 王春生, 张志南, 等. 乐清湾浮游动物的季节变动及摄食率[J]. *生态学报*, 2005, 25(8): 1853-1862.
Liu Zhensheng, Wang Chunsheng, Zhang Zhinan, et al. Seasonal dynamics and grazing rate of zooplankton in Yeqing Bay[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(8): 1853-1862.
- [36] 彭欣, 仇建标, 陈少波, 等. 乐清湾生态系统脆弱性研究[J]. *海洋学研究*, 2009, 27(3): 111-118.
Peng Xin, Qiu Jianbiao, Chen Shaobo, et al. The study on the vulnerability of the ecosystem in Yueqingwan Bay[J]. *Journal of Marine Sciences*, 2009, 27(3): 111-118.
- [37] Dickson A G, Goyet C. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2[R]. Oak Ridge National Lab., TN (United States), 1994.
- [38] Weiss R F, Price B A. Nitrous oxide solubility in water and seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1980, 8(4): 347-359.
- [39] Takahashi T, Olafsson J, Goddard J G, et al. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1993, 7(4): 843-878.
- [40] Webb J R, Maher D T, Santos I R. Automated, in situ measurements of dissolved CO₂, CH₄, and δ¹³C values using cavity enhanced laser absorption spectrometry: comparing response times of air-water equilibrators[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2016, 14(5): 323-337.

- [41] Liu Qian, Dong Xu, Chen Jinshun, et al. Diurnal to interannual variability of sea surface $p\text{CO}_2$ and its controls in a turbid tidal-driven nearshore system in the vicinity of the East China Sea based on buoy observations[J]. *Marine Chemistry*, 2019, 216: 103690.
- [42] Weiss R F. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas[J]. *Marine Chemistry*, 1974, 2(3): 203–215.
- [43] Cussler E L. Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems[M]. 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [44] Berean K, Ou Jianzhen, Nour M, et al. The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: evidence of extraordinary CO_2 and CH_4 gas permeation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 122: 96–104.
- [45] Ataievarjovi E, Tang Zhigang, Chen Jian. Study on CO_2 desorption behavior of a PDMS- SiO_2 hybrid membrane applied in a novel CO_2 capture process[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(34): 28992–29002.
- [46] Sun Youwen, Liu Wenqing, Zeng Yi, et al. Water vapor interference correction in a non dispersive infrared multi-gas analyzer[J]. *Chinese Physics Letters*, 2011, 28(7): 073302.

Comparative evaluation of high-resolution seawater CO_2 partial pressure measurement methods and their application in coastal monitoring networks

Li Xuanxuan^{1,2}, Li Qian², Wang Bin², Zhang Xuan³, Bai Yan³, Zhang Yixing², Hu Xupeng⁴, Chen Jianfang^{2,3}

(1. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China; 2. Key Laboratory of Marine Ecosystem Dynamics, Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China; 3. State Key Laboratory of Satellite Ocean Environment Dynamics, Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China; 4. Zhejiang Marine Ecological and Environmental Monitoring Center, Zhoushan 316021, China)

Abstract: High-stability monitoring of air-sea CO_2 partial pressure ($p\text{CO}_2$) is fundamental for assessing air-sea CO_2 fluxes across long temporal and broad spatial scales. Among the commonly used methods worldwide, the air-water equilibration technique and the membrane-based diffusion technique are widely applied for measuring $p\text{CO}_2$. In this study, we conducted underway continuous observations in Yueqing Bay and a 50-hour fixed-point deployment near Bianmanyu Island using the LI-COR[®] LI-5405A (air-water equilibration method) and the CONTROS HydroC[®] CO_2 sensor (membrane equilibration method). The performance characteristics and application scenarios of the two approaches were systematically compared. The average difference between the two methods was $0.76 \pm 4.46 \mu\text{atm}$ during the entire observation period, but both approaches produced consistent temporal trends with strong correlation. These two approaches exhibited distinct advantages: the membrane equilibrium method features low power consumption and an integrated watertight design, making it suitable for long-term continuous monitoring in in-situ scenarios or where power supply and space are limited. The air-water equilibration method, featuring rapid response and high precision, is more applicable for high-resolution measurements in dynamic environments. We propose a synergistic observational framework combining baseline monitoring using the membrane equilibration technique with periodic calibration via the air-water equilibration method. This integrated approach enhances both temporal and spatial resolution of air-sea CO_2 flux observations, thereby improving data reliability and providing robust technical support for nearshore carbon source-sink assessments.

Key words: CO_2 partial pressure; air-water equilibration method; membrane equilibration method; synergistic observation