

文章编号 1001-8166(2006)10-1046-12

海气 CO₂ 通量与涡动相关法应用研究进展

鲁中明 戴民汉*

(厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要 海气 CO₂ 交换速率及通量的测定、估算是碳循环研究的重要内容。测定、估算海气 CO₂ 交换速率及通量有多种方法,但都有其局限性,准确定量海气碳通量的大小仍是碳循环研究的热点问题。当前应用最广泛的海气界面分压差法需要通过间接手段测定海气交换速率,交换速率和风速的关系基于经验公式,不确定性较大,而涡动相关法(eddy covariance / eddy correlation)是一种直接测量方法,理论上不需要任何经验参数,在近年来取得较大进展。综述了近年来国内外 CO₂ 海气交换速率及通量的测定、估算方法的研究进展,并对各种方法的原理、应用、优缺点进行了分析,着重介绍了涡动相关法测量 CO₂ 通量的原理、国内外研究现状、相对传统方法的优缺点以及发展前景等,对未来海气 CO₂ 交换速率及通量研究发展趋势和研究方法作了展望。

关键词 二氧化碳; 海气交换; 通量; 涡动相关
中图分类号 P736.4 **文献标识码** A

1 引言

在工业革命以前约 42 万年中,全球大气 CO₂ 的平均浓度随冰期和间冰期的转换在 180 ~300 μL/L^[1] 之间作周期性变化,然而工业革命以来大气 CO₂ 有迅速升高趋势,目前仍在持续增长之中,如 2001 年全球大气平均 CO₂ 浓度为 370 μL/L^[2-4],2003 年达 375.07 μL/L^[5],2004 年达到 377.38 μL/L^[6]。

陆地或海洋与大气之间的能量和物质交换的定量研究是生物地球化学循环的重要内容,海气间的气体交换通量特别是 CO₂ 交换通量的监测、估算对我们深刻理解碳的生物地球化学循环以及全球气候变化有重大意义,国际上已在这方面开展了众多研究计划^[7] 如表层海洋与低层大气研究(Surface Ocean Low Atmosphere Study, SOLAS)^[8]、北美碳计划(North American Carbon Program)^[11]、全球海洋碳观测系统(Global Ocean Carbon Observation System)^[10]、大尺度 CO₂ 观测计划(Large Scale CO₂ Ob-

servation Plan)^[11] 等,其核心问题均涉及海气 CO₂ 的交换通量。但迄今为止,无论是陆地还是海洋,碳循环研究仍存在诸多不确定性^[12-14]。“碳失汇(missing carbon sink)”是近二三十年来众多研究者力图明确的问题,最早由研究全球碳循环模型的科学家提出^[15-16]。所谓的“碳失汇”是指人为排放的 CO₂ 显著大于大气中的留存量及转移到已知汇中的量的加和^[17-19]。随着陆—气碳通量观测的大规模展开,人们对陆地碳汇的大小有了新的认识,并认为陆地生态系统(尤其是中高纬度的陆地生态系统)的碳汇近年来有所增加^[20,21],人为源 CO₂ 收支接近平衡。但不同研究者给出的数值仍有较大的差异,碳通量估算的不确定性依然存在。徐小锋等^[22] 总结了文献所报道的“碳失汇”大小的估算,其范围约在 0.2 ~4.0 Pg C/a 之间;另外,也曾有研究者估算“碳失汇”高达 4.7 Pg C/a^[23],由于人为排放的 CO₂ 有比较详尽的社会经济统计数据可供参考,其估算值相对可靠,大气中的 CO₂ 混合较为均匀,且大气中的

收稿日期 2006-06-20, 修回日期 2006-09-14.

* 基金项目 国家自然科学基金重大项目“上层海洋与低层大气生物地球化学与物理过程耦合研究”(编号 40490260)资助.

作者简介 鲁中明(1974-),男,江西抚州人,博士生,主要从事海气二氧化碳通量研究.E-mail:luzm@xmu.edu.cn

* 通讯作者 戴民汉(1965-),男,浙江杭州人,教授,博士生导师,主要从事海洋生物地球化学研究.E-mail:m.dai@xmu.edu.cn

CO₂ 浓度测量相对简便,准确度高,因此大气中的 CO₂ 留存也能较为精确地定量;可见,准确估算海洋和陆地的碳收支,揭示“碳失汇”的去向及大小,掌握海气 CO₂ 通量的大小和变化规律是理解碳循环以及未来气候变迁的关键。

估算海气 CO₂ 通量方法有很多。常见的有:放射性同位素¹⁴C 示踪法、碳的稳定同位素比例法、通过测量大气 O₂ 的镜像法等基于物质守恒原理在全球尺度上估算海气 CO₂ 交换通量的方法;分别测量海水和海表大气中的 CO₂ 分压结合 CO₂ 海气交换速率来实测海气 CO₂ 交换通量,其中主要的表层海水 CO₂ 分压的测量手段包括一般用于船载走航测定的水气平衡—非色散红外法、一般用于浮标原位时间序列观测的化学传感器法及大时间空间尺度观测的遥感法,采用涡动相关法等微气象学方法直接在海面测量 CO₂ 通量等。本文旨在通过总结当前海气 CO₂ 通量研究方法的现状与进展,提出其中存在的问题与不足,重点对近年来发展前景看好的涡动相关法进行较为全面的分析,探讨今后海气 CO₂ 通量研究可能的发展方向。

2 海气 CO₂ 通量测量与估算的主要方法回顾

如前所述,海气 CO₂ 通量的估算方法有多种^[24, 25],各有其适用范围及优缺点,如利用和 CO₂ 迁移转化有关的示踪剂或相关变量结合物质平衡理论或全球水气循环动力模型在全球尺度上对 CO₂ 的源汇机制和通量大小进行估算;或者实测足够多的不同时间空间的局部 CO₂ 海气通量(即 bulk 法:整体通量算法),然后通过统计方法估算全球通量,微气象学方法是较少应用的方法,但其相对于 bulk 法的优越性使得研究者对它的尝试日益增加,显示了较强的发展潜力。

2.1 ¹⁴C 示踪法

根据¹⁴C 在海水中的垂直分布,并基于物质平衡及海水热力学、动力学原理,可以通过建立模型估算 CO₂ 的海气交换速率、通量及其在混合层和深海的混合过程(这一过程是海洋吸收人为源 CO₂ 的主要控制过程)^[26]。这类模型首先假设:(1)工业革命之前(1850 年之前)海洋既不是 CO₂ 的源也不是汇;(2)工业革命之前,海洋中¹⁴C 的分布处于稳态,即大气输入的¹⁴C 和衰变的¹⁴C 相等,那么海气之间的¹⁴C 交换平衡可简单用下式表示:

$$\text{进入海洋中的}^{14}\text{C} = \text{逸出海洋的}^{14}\text{C} + \text{海洋内部衰变的}^{14}\text{C}$$

当大气 CO₂ 由于化石燃料的燃烧逐渐增加的时候,CO₂ 在大气、表层海水(混合层)及深海之间平衡被打破,海洋中的天然及人为(核试验产生)¹⁴C 就成为指示 CO₂ 交换、校准此类海洋碳循环模型的最佳工具。

1970 年代开展的地球化学海洋区域研究(GEOSECS, Geochemical Ocean Section Study)对¹⁴C 的大规模调查极大促进了应用该法估算全球 CO₂ 海气通量的研究,许多研究者在这方面作了大量工作,模型得出的全球海洋碳汇的大小基本在 2 Pg C/a 左右^[26, 28]。

2.2 O₂ 法(The mirror image approach)

假设在工业革命较短时期前(如数百年),全球各碳库之间处于动态平衡,人为活动(化石燃料燃烧、植被破坏等)产生的 CO₂ 是打破这种平衡的主要驱动因素,这些 CO₂ 最终去向主要有 3 个,即大气、海洋和陆地。人为排放量可通过社会经济活动的记录得出较准确的值,对于大气中 CO₂ 浓度也能较精确地测定,但对于 CO₂ 在海洋和陆地中的收支目前还难于准确估算,通过测量大气中 O₂ 浓度来计算 CO₂ 在海洋和陆地中的收支是方法之一。

化石燃料(如煤炭、石油、天然气)燃烧产生的 CO₂ 和消耗的 O₂ 有一定的比例关系,如 1990 年代全球化石燃料燃烧产生的 CO₂ 和消耗的 O₂ 约为 10¹⁵^[27]。因此,我们可以根据观测到的大气中 O₂ 变化量和从化石燃料燃烧计算的变化量来估算海洋与陆地生物圈的碳收支,如果观测值大于计算值,则说明陆地生物圈 O₂ 减少了,释放 CO₂;如果观测值小于计算值,则陆地生物圈吸收 CO₂。

测量大气 O₂ 估算 CO₂ 收支方法的优点在于地球上 95% 的 O₂ 存在于大气中,只有 5% 存在于海洋中,因此,相对于 CO₂, O₂ 的海气交换对大气中 O₂ 浓度的影响基本可以忽略^[29](这也是该方法的基本假设),这样,计算大气 O₂ 的收支就相对简单多了。

该方法的缺点是由于大气中 O₂ 含量比 CO₂ 高 3 个数量级(约 209 000 μatm),而由化石燃料燃烧导致的 O₂ 浓度下降仅为 5 μatm 左右,准确测量难度相当大。直到 20 世纪 90 年代初,准确测定大气 O₂ 浓度的方法才有所突破,如 Keeling^[30, 31] 采用的分解空气色散(optical dispersion)微小变化的方法, Sowers^[32] 则采用质谱方法。值得一提的是,该方法忽略海气 O₂ 交换也可能造成误差^[33]。

2.3 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值法

由于植物优先吸收较轻的 ^{12}C , 而化石燃料来源于陆地植物, 因此由化石燃料的燃烧所释放的 CO_2 含有较低的 ^{13}C , 使大气中的 ^{13}C 的相对浓度下降。通过测量 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比值, 可以估算出 ^{13}C 进入海洋的速率, 从而估算全球海气 CO_2 交换通量^[26]。

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 法的缺陷是 CO_2 海气交换过程中也会发生同位素分馏现象^[34], 这将给应用该法对海气 CO_2 交换通量进行估算时带来难以校正的误差。

采用放射性或稳定同位素以及 O_2 方法估算的全球 CO_2 海气交换通量(1990 年约为 2.0 Pg C/a) 比海气界面 CO_2 分压差法实测计算的全局 CO_2 海气交换通量(1990 年约为 1.0 Pg C/a) 高约一倍^[35, 36], 和 Takahashi^[37] 最新估算的 2.2 Pg C/a 较为接近。

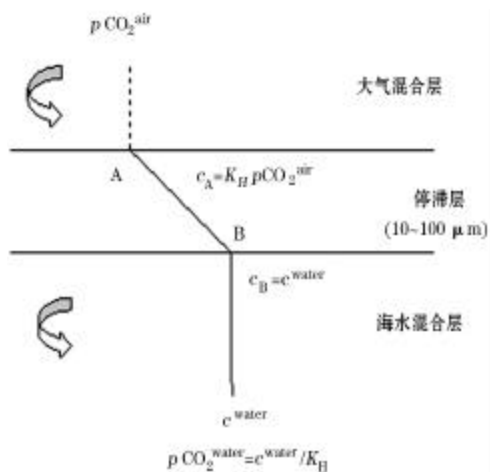


图 1 CO_2 海—气交换液膜扩散模式示意图^[38]

Fig.1 Sketch of CO_2 sea-air gas exchange diffusion model

2.4 海气界面 CO_2 分压差法

海气界面 CO_2 分压差法是当前测量、估算海气 CO_2 通量最常用的方法。该方法采用间接计算(一般通过海水碳酸盐体系的相关关系计算)或实测(一般采用水气平衡—红外光度法)的方法得到表层海水的 CO_2 分压值, 同时测量海表大气中的 CO_2 分压值, 利用二者之差结合海气界面气体交换速率对 CO_2 交换通量进行估算, 如下式所示:

$$F = k \times ([\text{CO}_2^*] - K_{\text{H}}^{\text{CO}_2} \times p\text{CO}_2^{\text{海面大气}}) \\ = k \times K_{\text{H}}^{\text{CO}_2} \times (p\text{CO}_2^{\text{表层海水}} - p\text{CO}_2^{\text{海面大气}})$$

式中 F 是 CO_2 在海—气界面的净通量, k 是界面气体传输速率, $K_{\text{H}}^{\text{CO}_2}$ 为 CO_2 在海水中的溶解度^[38]。这种简化处理是建立在图 1 所示的双膜扩

散模型的假设之上, 即 CO_2 只在海—气界面 10 ~ 100 μm 厚度的液膜中存在浓度(或者分压)梯度, 在界面两侧则充分混匀, 然而实际上很多因素都将导致表层海水 CO_2 浓度(或者分压)在近表层不同深度的变化, 这就使这种以某一深度的测量值代替整个表层 CO_2 浓度(或者分压)值的计算方法可能会导致较大的误差。

采用海气界面的 CO_2 分压差法估算海气界面 CO_2 通量时, 大气和海水的 CO_2 分压都有相对成熟可靠的方法, 关键在于气体交换系数, 即 CO_2 在海—气界面的传输速率, 这牵涉到 CO_2 在海气界面迁移交换这个非常复杂的动力学过程, 比如近表层水温周日变化、盐度变化、碎浪作用、气泡作用、上升流变动、生物活动、表面温度效应、海表风速、大气边界层性质等都对其有重要影响, 而且这些控制 CO_2 在海气界面迁移交换的各种控制机制和过程有显著的时空变化。

目前的研究大多假定 k 主要为风速的函数, 现场观测确定气体传输系数与风速函数关系的方法有 10 多种^[39], 常用的有 $^{14}\text{CO}_2$ 方法^[40] 和 ^{222}Rn 亏损法^[41], 测定区域气体交换系数的难度很大, 成功范例并不多见, 因此, 目前多数 CO_2 海—气通量计算都是直接引用经典文献给出的风速函数关系^[38, 42-44], 可见 k 值一方面缺乏足够精确的现场实测数据, 另一方面, 不同研究者之间的结果差异巨大, 尤其是在高风速区间($>12 \text{ m/s}$) 如图 2 所示, 因为高风速条件下现场环境恶劣, 难以开展实验, 而且高风速持续时间一般很短, 满足不了开展非直接通量测量方法的需要。

因此, 当估算 CO_2 海气交换通量时, 不同研究者由于采用不同的 k 值或将相同的 k 值应用到不同的海域都将引起估算结果的不确定性, 更为严重的是, 如将不同的 k 值引入气候模型, 其预测结果存在显著差异。为了准确估算全球海洋 CO_2 通量, 减少模型预测不确定性, 有必要探索更合适的通量测量方法并采用统一、准确的 CO_2 交换系数应用于模型设计。

2.5 微气象法

微气象学方法基于大气热力学和动力学原理, 通过对测得的有关参数进行统计分析, 得出通量值。微气象学方法包括涡动相关法、梯度法(空气动力学法)、能量平衡法(波文比法)、质量平衡法、涡度积累法、条件采样法以及对流边界层收支法等, 常用的主要是前 4 种^[6, 45, 46]。微气象学方法特点有:

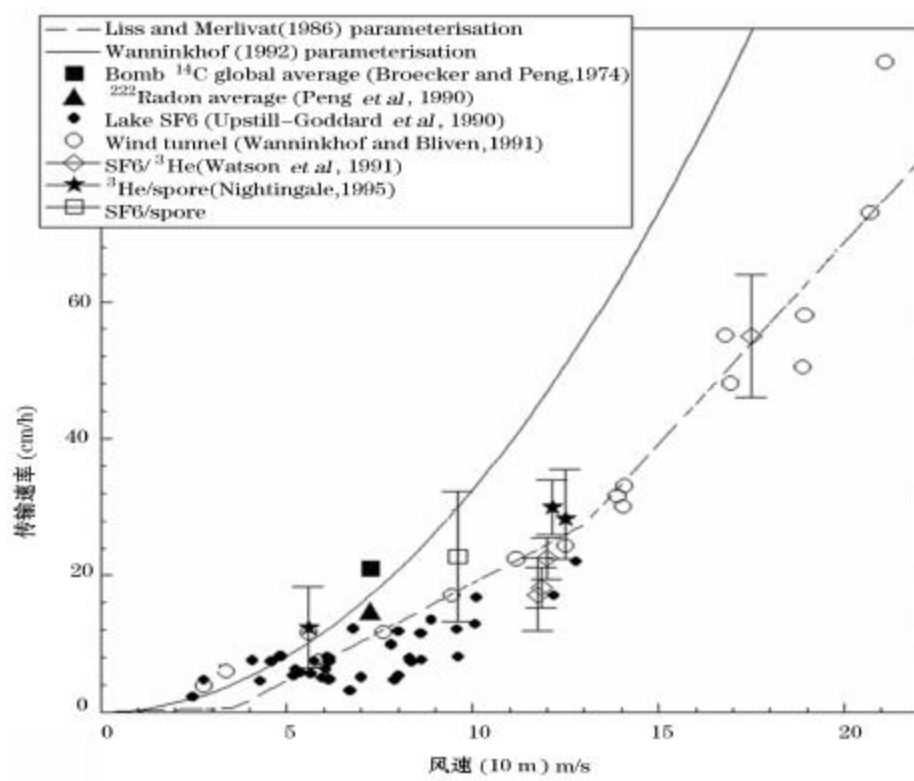


图2 不同研究者发布的气体交换速率和风速的关系^[26]

Fig.2 Some published CO₂ gas transfer velocities as a function of wind speed

有较大的代表性(根据下垫面及地形);便于长期连续观测^[45]。

微气象学方法中的各种通量测量方法应用相当广泛。其中,涡动相关法被普遍认为是当前最理想的微气象学方法,因为它在原理上不基于任何假设,不需要经验参数(如海气CO₂交换系数),所需数据全部基于实测,计算方法有较为完整的理论论证。涡动相关法在陆地植被等方面的应用已广泛开展,在海洋方面的应用也正日益受到重视,相关的技术难点逐渐被解决,在车载自动观测方面有很好的应用前景。

涡动相关法的优点在于它能在较大的风速范围内迅速测定一个界面的气体传输通量,即通过在一定频率条件下同步测定垂直方向风速和CO₂密度的变化,将这些变化值累计得出一定时间的CO₂、水汽等净变化通量^[47]。并且,由于该方法直接测量海面大气中CO₂的湍流通量,它能够通过测量各种属性的湍流脉动值来直接测量它们的通量,和其他方法相

比,它并不是建立在经验关系基础之上,或从其他气象参量推论而来,而是建立在所依据的物理原理之上,是一种直接测量湍流通量的方法,因而能避免许多影响CO₂在海气界面迁移交换的控制机制和过程,有利于我们得到更为可靠的CO₂海气通量数据。它不受平流条件限制,相对其他方法较为精密可靠^[48]。

总之,涡动相关法通过直接测量CO₂通量增进了我们对控制通量的环境因子的理解,克服了在高速条件下非直接方法的一些弊端,但当涡动相关法应用于海气界面间的气体交换时,受到船体运动、船体对气流的干扰、目前仪器精度等因素的限制,因此相关研究报导较少^[49]。

3 涡动相关法在CO₂海气通量测量中的应用研究进展

3.1 涡动相关法简介

涡动相关法首先由Swiabank^[50]于1951年提

出,但由于当时的技术方面的原因,不能快速的感应和记录物理量的脉动,所以该方法估算通量的研究工作仅停留在理论上^[51]。1961年 Dyer^[52]制成第一台涡动通量仪。但直到最近 20 年,随着测量仪器设计制造的完善度、耐久性、可靠性及准确度的提高才使得涡动相关法比较具有实际意义^[53,54]。在近年,研究者在诸如仪器的布放、对由仪器硬件及近表层大气性质引起的细微差别在通量计算中的补偿、校正等方面都取得了许多进展^[55-58]。

涡动相关法是根据通量的定义直接测量气象要素的湍流脉动量,计算其二阶矩而得出,其原理如下^[61]:

任意标量的涡动通量可以写成 $F_c = \overline{w'c'}$ 。其中 F_c 代表标量 (scalar) c 的密度通量, w' 是垂直风速, c' 是标量 c 的密度 (或浓度)^[59]。上划线表示采样间隔内的平均值,实测的风速、温度、浓度等都会表现出较大的无规律性,我们可以简单地把这些变量看作是一个平均项和一个变化项的和,对于风速和浓度可以写成 $w = \overline{w} + w'$, $c = \overline{c} + c'$ 。根据雷诺平均的基本定义,我们可以得出一个实用的涡动相关法工作方程 $F_c = \overline{w'c'} + \text{修正项}$ ^[59]。这样,根据以上原理及定义,要计算某种气体的通量,我们要做的其实就是计算该气体的浓度和垂向风速的协方差,因此,所需数据可以通过快速响应的风速计 (如超声风速仪) 和气体传感器测出。

涡动相关技术要求仪器固定在通量随高度不发生变化的内边界层^[60]。三维超声风速仪的测定原理是通过测量超声波在一对超声发生器之间的传播时间并通过多普勒位移 (Doppler shift) 来测定该通道的风速分量,本文讨论的气体传感器是开路 CO_2 红外传感器,其工作原理是通过测量通道中 CO_2 特征红外吸收光谱处的吸光度来测定 CO_2 分压,开路设计还带来消除测量时滞、压力损失及管路对水蒸气的吸附/解吸附作用等相对于闭路设计的优势^[61]。目前超声风速仪和开路 CO_2 红外传感器都能获得较高的采样频率 (一般为 20 Hz),这恰好是涡动相关法所需要的条件。

虽然涡动相关法的理论研究和论证已较为成熟,但仍在不断发展之中,对测量仪器误差的校正,不同地形对表面通量观测的影响以及相应的数据资料处理方法,夜间通量低估等问题至今仍有待进一步研究^[60,62]。

当涡动相关法等微气象学通量观测方法应用于移动平台 (如船载、浮标等) 时,需要对平台运动引

起的风速测定误差进行校正。在船基仪器系统中,要得到真实的三维风向量必须剔除船体运动对其的影响,这些影响主要来源于以下几个方面: (1) 船体的前后颠簸、左右摇摆和航向引起的风速计即时倾斜; (2) 船体的摇摆而带动风速计相对于船体参考系的角速度的变化; (3) 船体相对于固定参考系的移动速度。

为了校正各种因素对真实通量的干扰,除风速仪、气体分析仪外,我们通常还需要配备诸如光纤罗经、差分 GPS、温湿度传感器、高频扫描数据采集器等设备以采集校正所需的各种数据,最后通过一定的校正算法进行数据处理,才能得出所需的真实通量数据。另外,平台 (浮标、船体等) 对气流的扰动也是需要考虑的一个因素,这牵涉到平台的形状、大小、安装的部位、风向等,通常要求安装在上风向并离平台主体有一定距离的桅杆上。

Edson^[63]对于上述平台运动带来的影响所给出的校正方法是:

$$V_{true} = T(V_{obs} + \omega_{obs} \cdot R) + V_{moc}$$

其中 V_{true} 是真实的海面风矢量, V_{obs} 和 ω_{obs} 分别是观测到的风速和平台角速度, T 是由测量坐标系到真实风速坐标系的变换矩阵, R 是风速计相对于船体的位置向量, V_{moc} 是风速计重心相对于海面的移动速度。因此,除了三维超声风速计和气体分析仪外,角速度传感器和加速度传感器也是在船体或浮标等非固定安装平台上采用涡动相关法准确测量通量所需设备。

3.2 涡动相关法研究应用现状

涡动相关法测量 CO_2 通量最初主要应用于陆地植被的通量观测研究,现已日臻成熟。目前最广泛的应用当属 1994 年美国 and 欧洲科学家发起建立的全球陆地生态系统通量观测网络 (FLUXNET 计划),该计划旨在加强对森林生态系统水汽、热和 CO_2 通量观测研究的交流,实现数据共享,主要采用涡动相关法对森林植被的 CO_2 通量进行测定。

如前所述,当涡动相关法应用于测量海气界面通量时,风速的准确测量是一个难点,我们既要考虑平台 (如船只、浮标等) 的移动,又要考虑平台本身对气流的干扰,这需要对数据进行很多的校正^[6,64,65]。另外,在 CO_2 海气通量的测量中,精确测定 CO_2 浓度,使数据具有足够的信噪比 (SNR) 也是难点之一,因为通常情况下海气界面 CO_2 浓度差是比较小的^[49]。

早在 20 多年前就有研究者尝试将涡动相关法

的通量测定系统应用于海气 CO₂ 通量研究方面。1977年, Jones等^[54]首次利用涡动相关法研究了海气 CO₂ 通量, Wesley^[66]在1982年及 Smith等^[67]在1985年也分别进行了尝试, 结果都发现测出的交换速率比采用氦或¹⁴C法以及风洞试验测得的结果大一个数量级, Broecker等^[68]认为这些数据的信噪比太低, 说明当时方法并未成熟, 实用意义不大。

随着仪器性能及测量技术不断发展, 在1990年代有更多的研究者尝试了涡动相关法在海气界面 CO₂ 交换通量方面的应用, 准确度也有进一步的提高。其中, Post等^[69, 70]做的工作较为突出, 这些研究者从1993年开始将涡动相关法测通量的传感器安装在一个朝平台上风向伸出17 m的悬臂上, 该平台位于荷兰的 Meetpost Noordwijk (MPN) 离岸9 km处。但这种解决途径的缺陷也是显而易见的。首先, 这种平台在数量上非常少, 而且通常安装在近岸浅海, 所测通量的代表性有限; 其次, 使用这种平台进行实验也很难使其对气流的干扰降低到满意程度^[63], 而且和同期 Nightingale^[71]采用双示踪剂法测定的海气交换速率相比, 涡动相关法测得的结果仍偏大。Jacobs^[72]于1996年首次在同一区域 (MPN) 同时采用人工示踪法 (deliberate tracer experiment) 和涡动相关法测量海气 CO₂ 交换速率, 相对之前两种方法之间数量级的差异, 该次实验中两种方法之间的差距只有2~3倍, 并且作者认为这种差距不一定是技术上的不完善引起的, 而可能和海水中示踪剂垂直扩散及 CO₂ 水平分布有关。需要说明的是, CO₂ 和惰性示踪气体在海气界面交换的热力学行为是有区别的, 因此, 这两种方法得出的结果理论上也不会完全相同, 涡动相关法仍不失为一个有前景的研究海气 CO₂ 通量的途径^[26]。Anderson^[73]曾于1992—1994年之间在一个面积为37.09 hm²的封闭的淡水湖上应用涡动相关法测量湖面的水—气 CO₂ 通量, 同时还通过湖水 CO₂ 储量变化和边界层及表面更新模型 (boundary-layer and surface-renewal models) 估算湖面 CO₂ 的水气通量, 研究发现, 涡动相关法测得的通量和 CO₂ 储量变化法推算出的结果较为一致, 然而与边界层及表面更新模型推算出来的结果却有较大的差异, 同时, 他也发现当秋季通量较小时经常低于涡动相关法的检测限 (此时通量约为 0.0021 μmol/(m²·s))。同期, 还有 Crawford^[74]、Kunz^[75]、Donolan^[76]等也做了类似的工作。

McGillis^[77]于1998年6月在北大西洋的一个显著的 CO₂ 汇区进行了较为系统的涡动相关法测量海

气 CO₂ 通量的研究, 同时将该法和传统方法进行了比较^[49], 该研究中, 使用涡动相关法直接测量出的 CO₂ 传输速率首次和同位素等非直接方法测得的传输速率有较好的吻合 (图3), 尤其是当风速小于 11 m/s 时。当风速较大时, 采用该法测得的气体传输速率比非直接方法测得的传输速率有较大的提高, 作者认为这是由于非直接方法不能分辨诸如大气稳定性、上层海洋混合、波浪年龄 (wave age)、碎浪 (wave breaking) 及表层膜等表面过程的变化, 在这种情况下, 直接 CO₂ 通量测量法对理解这些过程有至关重要的作用。

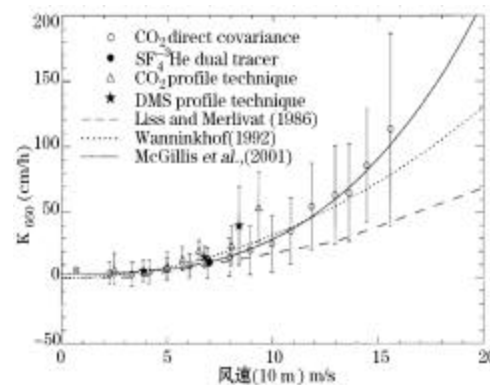


图3 1998年6月在北大西洋的一个显著的 CO₂ 汇区 (GasEx-98 实验) 的 EC 法实测风速—CO₂ 海气交换速率相关关系及其它文献资料对比^[77]

Fig.3 Comparison of CO₂ gas transfer velocities from EC method in GasEx-98 experiment and some other techniques

在 GasEx-98 实验中采用了闭路式非色散红外 CO₂/H₂O 分析仪, 大气采样口位于超声风速仪下 0.5 m 处, 气路长 8 m, 通过采样流速来校正超声风速仪和气体分析仪之间的测量时间差, 并采用压力缓冲容器和热平衡器来减小管路带来的压力和温度的波动。综合各种误差 (如船体运动导致的气体分析仪和超声风速仪误差, 船体本身对气流的扰动等) 后, 作者估算出通量测定中的不确定约为 2 mol/(m²·a), 比全球海洋平均通量的 0.5 mol/(m²·a) 大很多, 因此认为目前船载涡动相关法还只适用于较大的 CO₂ 源/汇海域。

采用微气象学方法测量海面能量、潜热等通量相对有较广泛的研究, 这同样涉及对船体 (或浮标) 等安装平台运动对风速的影响, 对此进行的校正最早可见 Mitsuta 等^[78] 的研究, 然后 Fujitani^[79], Tsuka-

moto 等^[80, 81]对校正方法进行了改进和提高。同时, Bradley^[82]、Friehe^[83]、Fairall^[84]、Edson^[85]、Tsukamoto^[85]等研究者也发展了各自得船载(浮标)涡动相关通量测定的校正系统和方法。

Tsukamoto^[85]等开发的涡动相关法船载通量自动观测系统首次结合开路非色散红外 CO_2 传感器和船体运动校正装置测量 CO_2 海气通量。尽管仪器的精度大大提高了,而且进行了姿态校正,但结果仍和 20 世纪 80 年代最初的尝试一样,通过该系统测出的海气 CO_2 通量比海气界面分压差法的结果高 1 ~ 2 个数量级,而同时也是采用涡动相关测出的显热/潜热却几乎和常用的整体通量(bulk flux)方法的结果相同。Tsukamoto^[85]将其结果和较为成熟的陆地植被涡动相关法 CO_2 通量进行了简要的对比,发现陆地植被在短时间(白天或黑夜)的 CO_2 通量比海面涡动相关通量还要大一个数量级,而整天的平均通量则和海面测量结果在一个数量级上,原因是白天和黑夜的高通量值在一定程度上互相抵消。可见,海气 CO_2 交换速率/通量仍有待更深入的研究。

我国采用涡动相关法研究海气 CO_2 通量的报道相当有限。对于船载超声风速仪的校正,陆滢庆等^[86]和胡敦欣等^[87]曾采用微气象学方法在船载平台上进行动量、热量、水汽等湍流通量观测,他们采用的校正方法是地球坐标为参考坐标,风速测定仪安装于 3 个互相垂直的支架的中心处(相当于原点 O),然后分别在相当于 X、Y、Z 轴方向的支架上安装 3 对(6 个)加速度计组阵系统来监测船体姿态和运动,校正船上观测到的风湍流资料,然后用涡动相关法进行海气通量计算。经过作者的实测,该观测系统可较好地消除船体运动对风湍流的影响,尤其是对垂直风脉动的校正效果很好,但对于水平风脉动的效果则较差。根据作者的分析,水平风速校正欠佳主要是由船体本身对气流的扰动产生的,这种扰动很难用上述方法校正,因此,风速测量仪器的安装位置也是需要重点考虑的因素,一般来说,为了避免船体的干扰,风速测量仪器应安装在离船体较远较高的位置,并尽量保持在上风向。

3.3 存在的问题

3.3.1 仪器系统存在的问题

对于测量微量气体来说,一般需要进行 2 个方面的校正:(1)气体浓度的校正,因为当测定气体的分压时,空气的密度会随感热、潜热的传输而变化;(2)整个系统的校正,因为仪器的响应速度不可能做到无限小,测量各种参数的仪器也很难做到同时

测量到同一个气团,因此,有必要对整个系统作一些校正^[59]。

CO_2 或水汽的脉动通过开路型或闭路型红外线 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 分析仪获得,国外应用较多的是美国 Licor 公司生产的 Li7000 与 Li7500 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 分析仪。早期开发的 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 分析仪是开路型的,由于将红外线光路暴露于外,没有防护罩,下雨的时候无法使用,并且只能人工校准。闭路型 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 分析仪的出现,使 CO_2 含量脉动测定方法得到了改进,因为闭路型的 CO_2 分析仪具有能够比较稳定的连续测定、仪器的使用比较简单、可用标准气体对分析仪进行零点自动校正等优点,便于 CO_2 通量的长期监测。但由于闭路型分析仪要通过导气管将空气导入分析仪,引起了脉动衰减,所以响应性差,所得到的 CO_2 通量一般会偏低^[88]。开路型 CO_2 分析仪经过改进,当前又得到了较广泛的应用,但诸如降雨及海上应用时的盐雾等干扰因素仍有待解决。

3.3.2 涡动相关法通量计算方法有待完善

尽管涡动相关法的陆地植被应用比较成熟,仍有一些方法上的问题尚待解决。

当湍动强度(turbulent intensity)较低的时候,涡动相关法估算出来的通量误差通常会增大,尤其是 CO_2 通量估算结果常常偏低^[89-93]。研究者们对这种现象进行了多方面的探索,如水平平流(horizontal advection)、低频垂直输运(low frequency vertical transport)、地表 CO_2 夜间积聚、风速计响应的余弦误差(cosine errors in an anemometer response)等^[94, 95]。部分研究者分析了摩擦速度(friction velocity (u'))对通量测量准确度的影响,他们发现,当 $u' < 0.25 \text{ m/s}$ (或 $u' < 0.2 \text{ m/s}$)的数据被剔除后,数据的准确度(与叶室(leaf chamber)法相比)明显提高了^[89, 96-98],但是有的研究者发现,在湍动混合强度较低的区域或时间应用该方法对数据过滤后,只剩下约 15%的可靠数据^[99]。

3.3.3 在海气通量测定应用中存在的问题

目前采用涡动相关法测量海气界面 CO_2 通量的研究还相当少,主要是由以下几个原因造成的:(1)海上走航或浮标定点观测时船体或浮标自身的运动对仪器造成的影响;(2)测量平台对周围风场的影响;(3)仪器响应精度和频率的限制,当然,相关仪器的价格较为昂贵也是限制其大规模应用的因素之一。

除了外部条件(涡动相关通量系统以外),在微气象学方面的干扰外,系统自身的性能也是需要慎重考虑的因素之一,尤其是 CO_2 传感器的响应性能,

因为在大部分海域,海气 CO₂ 分压差都比较小,Taro Takahashi 曾估算全球海水表层混合层中的 CO₂ 分压平均比大气中 CO₂ 分压低 $4 \pm 4 \mu\text{atm}$,与较小的海气 CO₂ 分压差相应的是海表大气中 CO₂ 浓度的波动较小,因而我们除了需要选择高灵敏度的 CO₂ 传感器外,还要从各个方面提高测量的信噪比^[26,49]。技术上的因素在一段时间内限制了涡动相关法在海气界面 CO₂ 通量测定上的应用。随着技术的进步,单纯的涡动相关法所需要的仪器现已能满足要求,但对安装平台(如船体、浮标等)以及水蒸气蒸发或冷凝引起的干扰的校正仍在不断的完善之中,这些干扰常常比实际通量还大,准确地校正对取得正确数据是一个关键问题。

在海面测量 CO₂ 通量时水蒸气传输引起的误差可能比较大(相对陆地植被)。在不稳定的大气中,常有热卷流(thermal plume)发展形成,当卷流(plume)温度变化时,卷流就会膨胀或压缩,这种空气(湿空气,可简单看成干空气+水蒸气)的膨胀或压缩就会导致空气中各成分(如 CO₂ 和水蒸气)密度的变化,因而在计算这些成分的通量时有必要作一定的校正。早在 1980 年,Webb 等^[100]就研究了干空气的膨胀或压缩对通量的影响,但他忽略了水蒸气的作用,Liu 同时考虑了干空气和水蒸气(即湿空气)的膨胀或压缩对通量的影响,两种校正方法对潜热通量的结果影响不大,而对 CO₂ 的校正有较大的差别^[101]。

综上所述,目前采用涡动相关法计算海气界面 CO₂ 通量所需解决的问题有^[49]校正搭载平台的运动对风速的影响,选择适合安装位置,减少搭载平台对气流的扰动,选择具有足够响应精度和速度的传感器,根据实际情况合理校正整个仪器系统。

4 涡动相关法应用于海气 CO₂ 通量观测展望

在海气界面通量的观测和研究中,涡动相关法占有重要的地位,因为它是目前唯一一种在理论上不基于任何假设,不需要任何试验参数(如海气 CO₂ 交换系数)的方法,所需数据全部基于实测,计算方法有完整的理论论证,在海洋方面的应用也正越来越受到重视,相关的技术难点正逐渐被解决,浮动平台(如船载自动观测和浮标自动观测)对各种干扰因素进行校正虽然比较复杂,而且有一定的难度,但在实验安排上较为灵活,有更广阔的应用前景。

总的来说,涡动相关法在测定 CO₂ 通量在陆地植研究方面有较深入的探讨,但在海气 CO₂ 交换的应用上还刚刚开始进行,仍然存在诸多问题有待解决,但其相对传统方法表现出来的优势也是显而易见的,对我们深入理解气体物理性质、表面过程及海气 CO₂ 交换有重要意义^[77]。

参考文献(References):

- [1] Petit J R, Jouzel J, Raynaud D, et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica[J]. Nature, 1999, 399(6735): 429-436.
- [2] NOAA/CMDL. Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Summary[R/OL]. <http://www.cmdl.noaa.gov/publications/annrp26/index.html>, 2002.
- [3] Wang G C, Wen Y P, Kong Q X, et al. CO₂ background concentration in the atmosphere over the Chinese mainland[J]. Chinese Science Bulletin, 2002, 47(14): 217-220.
- [4] Dai Minhan, Zhai Weidong, Lu Zhongming, et al. Regional studies of carbon cycles in China: Progress and perspectives[J]. Advance in Earth Sciences, 2004, 19(1): 120-130. [戴民汉, 翟惟东, 鲁中明等. 中国区域碳循环研究进展与展望[J]. 地球科学进展, 2004, 19(1): 120-130.]
- [5] NOAA/CMDL. Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Summary[R/OL]. <http://www.cmdl.noaa.gov/publications/annrp27/carboncycle2.pdf>, 2003.
- [6] Chen Zhi, Li Shiming, Li Jinaiping, et al. Results of air-sea flux observation during TOGA-COARE IOP[J]. Chinese Journal of Geophysics, 1997, 40(6): 753-762. [陈陟, 李诗明, 吕乃平, 等. TOGA-COARE IOP 期间的海气通量观测结果[J]. 地球物理学报, 1997, 40(6): 753-762.]
- [7] Global Carbon Project. Science Framework and Implementation[R/OL]. http://www.globalcarbonproject.org/about_gcp.htm, 2003: 69.
- [8] SOLAS. Surface Ocean-Lower Atmosphere Study[Z]. <http://www.solas-int.org/>, 2005.
- [9] NACP. The North American Carbon Program Plan[Z]. <http://www.isse.ucar.edu/nacp/2006-08-28>.
- [10] Doney S, Hood M. A Global Ocean Carbon Observation System - A Background Report[R/OL]. <http://unesdoc.unesco.org/im-a-ges/0012/001270/127070e.pdf>, 2002.
- [11] Bender M, Doney S, Feely R A, et al. A Large-Scale CO₂ Observing Plan: In Situ Oceans and Atmosphere (LSCOP)[R]. Washington DC: NOAA OAR Special Report, NOAA Office of Global Programs, 2002.
- [12] McCartney M. Climate change-Is the ocean at the helm?[J]. Nature, 1997, 388(6642): 521-522.
- [13] Norby R. Carbon cycle—Inside the black box[J]. Nature, 1997, 388(6642): 522-523.
- [14] Xu Yongfu, Zhao Liang, Pu Yifen, et al. Uncertainties in the estimate of the air-sea exchange flux of carbon dioxide[J]. Earth Science Frontiers, 2004, 11(2): 565-571. [徐永福, 赵亮, 浦

- 一芬, 等. 二氧化碳海气交换通量估计的不确定性[J]. 地学前缘, 2004, 11(2): 565-571.]
- [15] Broecker W S. Fate of fossil fuel carbon dioxide and the global carbon budget[J]. *Science*, 1979, 206: 409-418.
- [16] Siegenthaler U, Oeschger H. Predicting future atmospheric carbon dioxide levels[J]. *Science*, 1978, 199: 388-395.
- [17] Houghton J T, Jenkins G J, Ephraums J J. *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment* [M]. New York: Cambridge University Press, 1990.
- [18] Houghton J T, Calander B A, Varney S K. *Climate Change 1992: The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment* [M]. New York: Cambridge University Press, 1992.
- [19] Sundquist E T. The global carbon dioxide budget[J]. *Science*, 1993, 259: 934-941.
- [20] IPCC. *Summary for Policymakers: Land Use, Land-Use Change, and Forestry. A Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [R]. 2000.
- [21] Houghton J T, Ding Y, Griggs D J, et al. *Climate Change 2001: The Scientific Basis* [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2001.
- [22] Xu Xiaofeng, Song Changchun. Advances of the research on missing sink in global carbon cycling[J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Science*, 2004, 21(2): 145-152. [徐小锋, 宋长春. 全球碳循环研究中“碳失汇”研究进展[J]. 中国科学院研究生院学报, 2004, 21(2): 145-152.]
- [23] Samiento J L, Sundquist E T. Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide[J]. *Nature*, 1992, 356: 589-593.
- [24] Song Jinning. Carbon sources and sinks in oceans[J]. *Marine Environmental Science*, 2003, 22(2): 75-80. [宋金明. 海洋碳的源与汇[J]. 海洋环境科学, 2003, 22(2): 75-80.]
- [25] Wallace D W R. Introduction to special section: Ocean measurements and models of carbon sources and sinks[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(1): 3-10.
- [26] Matthews B J H. *The Rate of Air-Sea CO₂ Exchange: Chemical Enhancement and Catalysis by Marine Microalgae Type* [D]. Norwich: University of East Anglia, 1999.
- [27] Broecker W S, Peng T H. *Greenhouse Puzzles (2nd)* [M]. Edigio Press, 1998.
- [28] Watson A J, Orr J C. Carbon dioxide fluxes in the global ocean [C]. Field M, eds. *Ocean Biogeochemistry: The Role of the Ocean Carbon Cycle in Global Change*. Berlin: Springer, 2003: 123-141.
- [29] Keeling R, Piper S C, Heimann M. Global and hemispheric CO₂ sinks deduced from changes in atmospheric O₂ concentration [J]. *Nature*, 1996, 381: 218-221.
- [30] Keeling R F. Measuring correlations in atmospheric O₂ and CO₂ mole fractions: A preliminary study in urban air [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1988, 7: 153-176.
- [31] Keeling R F, Schertz S R. Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon-cycle [J]. *Nature*, 1992, 358: 723-727.
- [32] Sowers T M, Bender D, Raynaud Y S, et al. The delta ¹⁸O of atmospheric O₂ from air inclusions in the Vostok ice core: Timing of CO₂ and ice volume changes during the penultimate deglaciation [J]. *Paleoceanography*, 1991, 6: 679-696.
- [33] McKinley G A, Follows M J, Marshall J, et al. Interannual variability of air-sea O₂ fluxes and the determination of CO₂ sinks using atmospheric O₂/N₂ [J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(3): 101-104.
- [34] Wanninkhof R. Kinetic fractionation of the carbon isotopes ¹³C and ¹²C during transfer of CO₂ from air to seawater [J]. *Tellus Series B*, 1985, 37: 128-135.
- [35] Siegenthaler U, Oeschger H. Atmospheric carbon dioxide and the ocean [J]. *Nature*, 1993, 365: 119-125.
- [36] Orr J C. Accord between ocean models predicting uptake of anthropogenic CO₂ [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1993, 70(4): 465-481.
- [37] Takahashi T, Sutherland S C, Sweeney C, et al. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects [J]. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 2002, 49(9/10): 1601-1622.
- [38] Zhai Weidong. Air-sea Fluxes of Carbon Dioxide and Upper Ocean Biogeochemical Processes in the Northern South China Sea and the Pearl River Estuary Type [D]. Xiamen: Xiamen University, 2003. [翟惟东. 南海北部与珠江河口水域 CO₂ 通量及其调控因子 [D]. 厦门: 厦门大学, 2003.]
- [39] Frost T, Upstill-Goddard R C. Air-sea gas exchange in to the millennium: Progress and uncertainties [J]. *Oceanography and Marine Biology*, 1999, 37: 1-45.
- [40] Broecker W S, Peng T H. Gas exchange rates between air and sea [J]. *Tellus Series B*, 1974, 26: 21-35.
- [41] Elsinger R J, Moore W S. Gas exchange in the Pee Dee River based on ²²²Rn evasion [J]. *Geophysical Research Letters*, 1983, 10(6): 443-446.
- [42] Liss P S, Merlivat L. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis [C]. *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. Dordrecht: Reidel Publishing Company, 1986.
- [43] Tans P P, Fung I Y, Takahashi T. Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget [J]. *Science*, 1990, 247: 1431-1438.
- [44] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97(C5): 7373-7382.
- [45] Wang Gengchen. A view on measurement methods for greenhouse gases emission from terrestrial ecosystem [J]. *Climatic and Environmental Research*, 1997, 2(3): 251-263. [王庚辰. 陆地生态系统温室气体排放(吸收)测量方法简评 [J]. 气候与环境研究, 1997, 2(3): 251-263.]
- [46] Li Guitong, Li Baoguo, Chen Deli. Method for measurement of ammonia volatilization from large area field by bowen ratio system [J]. *Journal of China Agricultural University*, 2001, 6(5): 56-62. [李贵桐, 李保国, 陈德立. 利用 Bowen 比测定大面积

- 农田土壤氮挥发的方法研究[J]. 中国农业大学学报, 2001, 6(5): 56-62.]
- [47] Liu Shirong, Guo Quanshui, Wang Bing. Likely impacts of rising atmospheric CO₂ concentration on plants and ecosystems I—CO₂ experimental techniques and responses of cells, leaves and individual plants to CO₂ enrichment[J]. Acta Geographica Sinica, 1996, 51: 129-140. [刘世荣, 郭泉水, 王兵. 大气 CO₂ 浓度增加对生物组织结构与功能的可能影响——模拟 CO₂ 实验技术以及细胞、叶片和个体生长对 CO₂ 的响应[J]. 地理学报, 1996, 51: 129-140.]
- [48] Huang Miaofen. Advance of research on surface flux[J]. Arid Land Geography, 2003, 26(2): 159-165. [黄妙芬. 地表通量研究进展[J]. 干旱区地理, 2003, 26(2): 159-165.]
- [49] McGillis W R, Edson J B, Hare J E, et al. Direct covariance air-sea CO₂ fluxes[J]. Journal of Geophysical Research-Oceans, 2001, 106(C8): 16 729-16 745.
- [50] Swinbank W C. The measurement of vertical transfer of heat and water vapor by eddies in the lower atmosphere[J]. Journal of Meteorology, 1951, 8: 135-145.
- [51] Zhu Zhilin, Sun Xiaomin, Zhang Renhua, et al. The estimate of energy and mass exchanges in inner mongolian arid grassland using micrometeorological methods[J]. Climatic and Environmental Research, 2002, 7(3): 351-358. [朱治林, 孙晓敏, 张仁华, 等. 内蒙古半干旱草原能量物质交换的微气象方法估算[J]. 气候与环境研究, 2002, 7(3): 351-358.]
- [52] Dyer A J, Pruitt W O. Eddy flux measurements over a small, irrigated area[J]. Journal of Applied Meteorology, 1962, 1(4): 471-473.
- [53] Anderson D E, Vem a S B, Roeben N J. Eddy correlation measurements of CO₂, latent heat, and sensible heat fluxes over a crop surface[J]. Boundary Layer Meteorology, 1984, 29: 263-272.
- [54] Jones E P, Smith S D. A first measurement of sea air CO₂ flux by eddy correlation[J]. Journal of Geophysical Research, 1977, 82: 5 900-5 992.
- [55] Vem a S B. Micrometeorological methods for measuring surface fluxes of mass and energy[J]. Remote Sensing Review, 1990, 5(1): 99-115.
- [56] Kaimal J C, Finnigan J J. Atmospheric Boundary Layer Flows[M]. New York: Oxford University Press, 1994.
- [57] Foken T, Wichura B. Tools for quality assessment of surface-based flux measurements[J]. Agricultural and Forest Meteorology, 1996, 78: 83-105.
- [58] Anderson D E, Farrar C D. Eddy covariance measurement of CO₂ flux to the atmosphere from an area of high volcanogenic emissions, Mammoth Mountain, California[J]. Chemical Geology, 2001, 177(1/2): 31-42.
- [59] Moncrieff J B, Massheder J M, DeBruin H, et al. A system to measure surface fluxes of momentum, sensible heat, water vapour and carbon dioxide[J]. Journal of Hydrology, 1997, 189(1/4): 589-611.
- [60] Shen Yan, Liu Yunfen, Wang Yan. Advances in applying the eddy-covariance technique to calculate heat, moisture and CO₂ flux[J]. Journal of Nanjing Institute of Meteorology, 2005, 28(4): 559-566. [沈艳, 刘允芬, 王堰. 应用涡动相关法计算水热、CO₂ 通量的国内外进展概况[J]. 南京气象学院学报, 2005, 28(4): 559-566.]
- [61] Song Xia, Yu Guimi, Liu Yunfen, et al. Science in China Ser[J]. Science in China (Series D), 2004, 34(suppl): 67-76. [宋霞, 于贵瑞, 刘允芬, 等. 开路与闭路涡度相关系统通量观测比较研究[J]. 中国科学: D 辑, 2004, 34(增刊): 67-76.]
- [62] Wang Ying, Bian Lingeng, Chen Zhiguang. Correction of errors and uncertainty in the measurements of CO₂ turbulent flux[J]. Quarterly Journal of Applied Meteorology, 2004, 15(2): 234-244. [汪瑛, 卞林根, 谌志刚. 湍流通量误差的修正和不确定性研究进展[J]. 应用气象学报, 2004, 15(2): 234-244.]
- [63] Edson J B, Hinton A A, Prada K E, et al. Direct covariance flux estimates from mobile platforms at sea[J]. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 1998, 15(2): 547-562.
- [64] Blanc T V. An error analysis of profile, flux, stability, and roughness length measurements made in the atmospheric surface layer[J]. Boundary-Layer Meteorology, 1983, 26: 234-267.
- [65] Blanc T V. A practical approach to flux measurements of long duration in the marine atmospheric surface layer[J]. Journal of Climate Applied Meteorology, 1983, 22: 1093-1110.
- [66] Wesley M L, Cook D R, Hart R L, et al. Air-sea exchange of CO₂ and evidence for enhanced upward fluxes[J]. Journal of Geophysical Research, 1982, 87(C11): 8 827-8 832.
- [67] Smith S D, Jones E P. Evidence for wind-pumping of air-sea gas-exchange based on direct measurements of CO₂ fluxes[J]. Journal of Geophysical Research-Oceans, 1985, 90(C1): 8 69-8 75.
- [68] Broecker W S, Ledwell J R, Takahashi T, et al. Isotopic versus micrometeorologic ocean CO₂ fluxes: A serious conflict[J]. Journal of Geophysical Research, 1986, 91(C9): 10 517-10 527.
- [69] Oost W A, Fairall C W, Edson J B, et al. Flow distortion calculations and their application in HEXMEX[J]. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 1994, 11: 366-386.
- [70] Oost W A. The ASGASEX '93 experiment[C]. Jahne B, Monahan B J, eds. Air-Sea Gas Transfer. Monahan, AECN Verlag and studio, Hanau, 1995.
- [71] Nightingale P D, Malin G, Law C S, et al. In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2000, 14(1): 373-387.
- [72] Jacobs C, Kjeld J F, Nightingale P, et al. Possible errors in CO₂ air-sea transfer velocity from deliberate tracer releases and eddy covariance measurements due to near-surface concentration gradients[J]. Journal of Geophysical Research-Oceans, 2002, 107(C9): 101-1126.
- [73] Anderson D E, Striegl R G, Stannard D I, et al. Estimating lake-atmosphere CO₂ exchange[J]. Limnology and Oceanography, 1999, 44(4): 988-1001.
- [74] Crawford T L, McMillen R T, Meyers T P, Hicks B B. Spatial

- and temporal variability of heat, water-vapor, carbon-dioxide, and momentum air-sea exchange in a coastal environment [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1993, 98 (D7): 12 869-12 880.
- [75] Kunz G J de, Leeuw G, Larsen S E, et al. Over-water eddy correlation measurements of fluxes of momentum, heat, water vapor and CO₂ [C]. Jahne B, Monahan E C, eds. *Air Water Gas Transfer*. AEON Verlag and Studio, Hanau, 1995.
- [76] Donoian M A, Drennan W M. Direct field measurements of the flux of carbon dioxide [C]. Jahne B, Monahan E C, eds. *Air Water Gas Transfer*. AEON Verlag and Studio, Hanau, 1995.
- [77] McGillis W R, Edson J B, Ware J D, et al. Carbon dioxide flux techniques performed during GasEx-98 [J]. *Marine Chemistry*, 2001, 75(4): 267-280.
- [78] Mitsuta Y, Fujitani T. Direct measurement of turbulent fluxes on a cruising ship [J]. *Boundary-Layer Meteorology*, 1974, 6: 203-217.
- [79] Fujitani T. Method of turbulent flux measurements on a ship by using a stable platform system [J]. *Meteorology and Geophysics*, 1985, 36: 157-170.
- [80] Tsukamoto O, Ohtaki E, Ishida H, et al. On-board direct measurements of turbulent fluxes over the open sea [J]. *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 1990, 68: 203-211.
- [81] Tsukamoto O, Ishida H. Turbulent flux measurements and energy budget analysis over the equatorial Pacific during TOGA-COARE IOP [J]. *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 1995, 73: 557-568.
- [82] Bradley E F, Coppin P A, Godfrey J S. Measurements of sensible and latent heat flux in the western tropical Pacific Ocean [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1991, 96: 3375-3389.
- [83] Friehe C A, Shaw W J, Rogers D P, et al. Air-sea fluxes and surface layer turbulence around a sea surface temperature front [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1991, 96 (C5): 8593-8609.
- [84] Fairall C W, White A B, Edson J B, et al. Integrated shipboard measurements of the marine boundary layer [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 1997, 14(3): 338-359.
- [85] Tsukamoto O, Osumi T, Takehiko Kono S T. On-board direct CO₂ flux measurement with eddy covariance method over open ocean [J]. *IUGG 2003*, 2003.
- [86] Lu Aiqing, Zhao Yongqing, Chen Yongli, et al. Ship speed and posture angle monitoring system [J]. *Marine Sciences*, 1994, (3): 16-19. [陆蔼庆, 赵永平, 陈永利, 等. 船舶运动速度及姿态角监测系统 [J]. *海洋科学*, 1994, (3): 16-19.]
- [87] Hu Dunxin, Zhao Yongqing, Lu Aiqing, et al. Study on the air-sea turbulent flux measurements on a ship [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1996, 27(2): 163-168. [胡敦欣, 赵永平, 陆蔼庆, 等. 船上海气之间湍流通量的观测研究 [J]. *海洋与湖沼*, 1996, 27(2): 163-168.]
- [88] Yukio Y, Watanabe T. Comparative measurements of CO₂ flux over a forest using closed-path and open-path CO₂ analyzers [J]. *Boundary-Layer Meteorology*, 2001, 100(2): 191-208.
- [89] Aubinet M, Grelle A, Ibrom A, et al. Estimates of the annual net carbon and water exchange of forests: The Eurflux methodology [J]. *Advances in Ecological Research*, 2000, 30: 113-175.
- [90] Goulden M L, Minger J W, Fan S M, et al. Measurements of carbon sequestration by long-term eddy covariance: Methods and a critical evaluation of accuracy [J]. *Global Change Biology*, 1996, 2: 159-168.
- [91] Lee X H. On micrometeorological observations of surface-air exchange over tall vegetation [J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 1998, 91(1/2): 39-49.
- [92] Flanagan K, Hummelshøj P, Jensen N O, et al. Two years of continuous CO₂ eddy flux measurements over a Danish beech forest [J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2001, 107(1): 29-41.
- [93] Tumipseed A A, Blanken P D, Anderson D E, et al. Energy budget above a high-elevation subalpine forest in complex topography [J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2002, 110(3): 177-201.
- [94] Malhi Y, Nobre A D, Grace J, et al. Carbon dioxide transfer over a Central Amazonian rain forest [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103: 31593-31612.
- [95] Gash J H C, Dolman A J. Sonic anemometer (co) sine response and flux measurement. The potential for (co) sine error to affect sonic anemometer-based flux measurements [J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2003, 119(3/4): 195-207.
- [96] Goulden M L, Daube B C, Fan S M, et al. Physiological responses of a black spruce forest to weather [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102: 28987-28996.
- [97] Lavigne M B, Ryan M G, Anderson D E, et al. Comparing nocturnal eddy covariance measurements to estimates of ecosystem respiration made by scaling chamber measurements at six coniferous boreal sites [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102: 28977-28985.
- [98] Suyker A E, Verma S B. Year-round observations of the net ecosystem exchange of carbon dioxide in a native tallgrass prairie [J]. *Global Change Biology*, 2001, 7(3): 279-289.
- [99] Scott R L, Edwards E A, Shuttleworth W J, et al. Interannual and seasonal variation in fluxes of water and carbon dioxide from a riparian woodland ecosystem [J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2004, 122(1/2): 65-84.
- [100] Webb E K, Pearman G I, Leuning R. Correction of flux measurements for density effects due to heat and water vapour transfer [J]. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 1980, 106: 85-100.
- [101] Liu H P. An alternative approach for CO₂ flux correction caused by heat and water vapour transfer [J]. *Boundary-Layer Meteorology*, 2005, 115(1): 151-168.

Advances in Air-Sea CO₂ Flux Study and the Application of Eddy Covariance Technique

LU Zhong-ming, DAI Min-han

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Determination of air-sea CO₂ transfer velocity and flux is a key to constrain the global carbon fluxes. A widely used method to estimate air-sea CO₂ flux has been based on so-called "bulk" CO₂ method. This method requires the determination of the difference between air and sea surface CO₂ partial pressure and the gas transfer velocity. The latter is typically obtained through the empirical relationship between transfer velocity and wind speed. Such a simplification would potentially induce uncertainties in the flux estimation due to for instance, the lack of on site gas transfer velocity data. Eddy covariance method is a direct measurement method, which in theory does not require any empirical parameters. During the past decade, significant progress has been achieved in the application of eddy covariance method in measuring air-sea CO₂ fluxes. This paper is attempting to provide an overview and a comparison between various techniques available for the measurement of air-sea CO₂ transfer velocity and for the estimates of fluxes. Principle, merit and demerit of each method will be briefly introduced. Our special attention is given to the eddy covariance technique, one of the potentially promising micrometeorological method.

Key words: CO₂; Air-sea exchange; Flux; Eddy covariance.