

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

（编制说明）

厦门大学

国家海洋环境监测中心

二〇二一年十月

海-气二氧化碳交换通量监测与评估技术规程第七部分： 二氧化碳分压数据处理 编制说明

一、 制定标准的背景、目的和意义

1958年，Keeling在美国夏威夷岛名为莫纳罗亚山（Mauna Loa）的活火山站开辟了人类监测大气CO₂含量的先河，并绘制了著名的Keeling曲线，为大气CO₂浓度增加和全球变化研究提供了最为关键和令人信服的证据。随着全球CO₂排放量的逐年增加，海洋吸收CO₂的量也在逐年增大，由二十世纪六十年代年均吸收量1.0±0.5 Gt C增大到近十年平均每年2.4±0.5 Gt C^[1]。海表-大气CO₂分压差是评估海-气CO₂通量进而界定海洋碳源汇格局的必要参数。而不同海区的海-气CO₂通量存在着显著的时空差异^[2]，因此有必要在不同海区进行海表、大气CO₂含量的监测。国际上对海表CO₂含量的监测已经由单个站位的断续采样测定发展到现在的大面走航以及浮标定点连续观测，监测范围涵盖了世界主要大洋的大部分海区^[3]。

CO₂含量监测得到的原始数据是CO₂的摩尔分数，而计算海-气CO₂通量需要的是海表和大气CO₂的分压，国际上报导的CO₂含量通常也是用CO₂的分压来表示。目前，根据监测得到的海表和大气CO₂摩尔分数计算相应CO₂分压的原理及其步骤已经基本成熟，在国际学术界的共识度很高。我国对海表和大气CO₂含量的监测已日益业务化和常态化，近几年业务监测部门先后开展了相关的监测工作，因此迫切需要国际通用的数据处理流程来规范地提供CO₂分压数据，以科学评估我国CO₂监测数据的质量及国际可比性。2009-2010年，厦门大学承担并完成了国家海洋局环保司的海洋环境评价方法研究“CO₂海-气通量评估方法（任务代码DOMEPM(EA)-01-10)”，并开发了CO₂海-气交换通量计算软件（软件证书编号：软著登字第0478613号），规范了基于海表和大气CO₂测定摩尔分数计算相应CO₂分压的流程，但是尚未形成规范或标准。因此，参照现在国际上通常采用的计算方法，标准化国内海表和大气CO₂分压的计算流程亟需提上日程。

本部分基于国际通用的由海表和大气 CO₂ 原始监测数据计算相应 CO₂ 分压的原理，结合相关的科研成果，使 CO₂ 监测数据处理流程规范化，能够满足业务监测部门及相关科研工作者对 CO₂ 原始监测数据处理模式的需求。该部分不仅可以提升业务监测数据的科学性和有效性，增强其适时应用性，也有利于提升我国相关监测数据的国际可比性，为我国在国际气候环境外交谈判中提供可靠的数据支撑。

二、 工作简况

任务来源：国家海洋局国海科字[2015]141 号“国家海洋局关于下达 2015 年度第一批海洋行业标准制定计划项目的通知”

计划项目编号：201504026-T

标准负责起草单位：厦门大学

标准参与起草单位：国家海洋环境监测中心

主要工作过程：

2014 年 4 月：厦门大学收到厦门市海洋与渔业局转发的《国家海洋局关于 2014 年度海洋国家标准和行业标准计划项目申报的通知》；

2014 年 5 月-6 月：厦门大学联系国家海洋环境监测中心，成立标准申报/起草工作组，进行任务分工，开始标准项目申报书及标准的起草；

2014 年 6 月-7 月：标准申报工作组提交申报书，项目初审；

2014 年 8 月-9 月：国家标准化管理委员会审批立项、公示；

2015 年 4 月：标准制定计划项目下达；

2015 年 5 月-6 月：标准起草工作组制定工作方案，报送主管部门和全国海洋标准化技术委员会；

2015 年 7 月-2016 年 12 月：标准起草工作组进行了调研、查阅资料、研讨，起草完成了标准草稿；

2017 年 1 月-5 月：标准起草工作组将标准草稿送至山东大学、国家海洋局第三海洋研究所和福建师范大学三家单位进行了标准试验验证，三家单位提供了标准试验验证报告；

2017 年 6 月-2018 年 6 月：标准起草工作组根据标准试验验证报告对标准草

稿进行了修改；形成了标准征求意见稿；

2018年7月：标准起草工作组将标准征求意见稿、编制说明、试验验证报告、“征求意见函”和拟征求意见20家单位名单正式报送全国海洋标准化技术委员会海洋环境保护分技术委员会；

2018年8月-9月：20家征求意见单位中有19家单位反馈了意见；

2018年10月-11月：标准起草工作组根据19家征求意见单位反馈的意见进行归纳汇总，对标准草稿进行了修改，形成了标准送审稿草稿；

2018年12月-2019年8月：标准送审稿草稿审查、修改，形成标准送审稿；

2019年9月：标准送审稿连同“编制说明”、“意见汇总处理表”，以及“标准送审稿审查申请表”报全国海洋标准化技术委员会海洋环境保护分技术委员会；

2019年10月：全国海洋标准化技术委员会海洋环境保护分技术委员会组织9位专家对标准送审稿进行会审；

2019年11月：标准起草工作组根据审查意见进行标准文本修改完善，形成标准报批稿提交。

标准主要起草人及其工作如下：

王桂芝，厦门大学，起草初稿，汇总修改形成工作过程中的征求意见稿、送审稿和报批稿；

赵化德、郑楠、徐雪梅，国家海洋环境监测中心，对该文件提供业务监测部门的需求，负责提供拟征求意见单位名单及收集征求意见，负责与技术归口单位接洽，对标准文本内容和格式进行修改；

郭香会，厦门大学，初稿审查及修改；

许懿，厦门大学，参与起草初稿；

戴民汉，厦门大学，参与起草初稿，提供技术支持。

三、 标准编制原则和确定标准主要内容

（一）标准编制原则

本标准编写过程中遵循以下原则：

1. 符合性：本部分符合国家和行业有关方针、政策、法律、法规。
2. 适用性：在调研了我国海洋CO₂研究及海洋环境监测工作现状的基础上，

提出了本部分,计划在高校、研究所及海洋局监测系统内推进本部分的验证工作。

3. 先进性: 本部分编写初期,查阅了大量的国内外关于海表和大气 CO₂ 含量监测方法的资料,重点参考了近几年国际上推荐的走航 CO₂ 测定数据的处理方法,在归纳总结以上资料的基础上完成本部分的编写,以保证其先进性。

4. 目的性: 规范了由 CO₂ 原始监测数据计算 CO₂ 分压的流程,有利于促进我国管辖海域 CO₂ 海-气交换通量监测工作的规范化运行。

5. 协调性: 本部分与相关国家和行业标准协调一致。

(二) 标准主要内容的确定依据

CO₂ 分压的计算流程是根据 CO₂ 含量的测定流程来确定的。目前 CO₂ 含量的测定方法中,水-气平衡法应用最广,而分光光度法和膜法等应用相对较少,因此本部分主要针对基于水-气平衡法连续观测得到的 CO₂ 含量原始监测数据的数据处理。水-气平衡法的测定流程是:海水或大气样品输送到水-气平衡器中,与平衡器中的空气快速达到平衡,平衡后的空气经过干燥系统脱除湿气,进入检测器测定干空气中的 CO₂ 含量。测定期间用 CO₂ 标准气体校验检测器的状态(详见 HY/T XXXX.6-2XXX《海-气二氧化碳交换通量监测与评估技术规程 第 6 部分:二氧化碳分压测定非色散红外法》)。由于检测器响应的是干空气中 CO₂ 的吸光度,给出的是干空气中 CO₂ 的摩尔分数,所以必须经过以下的数据处理与校正才能得到现场 CO₂ 的分压^[4]。

a) 海水 CO₂ 分压计算流程

1) 仪器响应值校正

根据标准气体工作曲线,通过仪器响应值校正,将干空气 CO₂ 测定仪器响应值转换成干空气 CO₂ 摩尔分数。具体步骤如下:

a) 根据相邻两次标定 CO₂ 标准气体的测定仪器响应值,通过线性内插,计算得到 CO₂ 标准气体在这两次标定之间任意时刻的预期仪器响应值;

b) 通过不少于三个不同浓度的标准气体预期仪器响应值和标称值的线性拟合,得到该时刻的工作曲线;

c) 若线性拟合的显著性水平小于 0.05,根据工作曲线,将干空气 CO₂ 测定仪器响应值转换为干空气 CO₂ 摩尔分数;否则,检查标准气体原始测定数据,

找出异常原因，剔除异常数据，重新进行线性内插和拟合计算；若剔除异常数据后的标准气体原始测定数据少于 3 个，该组数据无效。

2) 压力转换和水汽校正

压力转换将干空气 CO₂ 摩尔分数转换为干空气 CO₂ 分压，水汽校正将干空气 CO₂ 分压转换为平衡器水汽饱和 CO₂ 分压。压力转换和水汽校正的理论基础是道尔顿分压定律 ($P_E = pN_2^{wet} + pO_2^{wet} + pAr^{wet} + \dots + pCO_2^{wet} + pH_2O^E$)，即水-气平衡器中的气压等于各气体组分分压之和，这里假设其中的水汽是饱和的。干燥之后仪器检测到的是 CO₂ 摩尔分数，根据上述道尔顿分压定律，

$$xCO_2 = pCO_2^{wet} / (P_E - pH_2O^E) \quad (1)$$

式中

xCO_2 —干空气中CO₂的摩尔分数，单位为微摩尔每摩尔 ($\mu\text{mol/mol}$)；

pCO_2^{wet} —表层海水在水汽饱和的水-气平衡器中 CO₂ 的分压，单位为帕斯卡 (Pa)；

P_E —水-气平衡器内部的气压，单位为帕斯卡 (Pa)；

pH_2O^E —水-气平衡器内部海水温度和盐度下的饱和水汽压，单位为帕斯卡 (Pa)。

公式 (1) 变形之后即可得到压力转换与水汽校正的计算公式。具体如下：依据同步观测的水-气平衡器内部海水温度以及盐度数据，用 Weise 和 Price^[6] 饱和水汽压公式 (2) 计算水-气平衡器出口空气中的水汽压；依据同步观测的水-气平衡器内部气压，按照公式 (3) 计算出水-气平衡器水汽饱和的空气中 CO₂ 的分压；

$$pH_2O^E = e^{\left[\frac{24.4543 - \frac{6745.09}{T_E + 273.15} - 4.8489 \times \ln\left(\frac{T_E + 273.15}{100}\right) - 0.000544 \times SSS \right]} \times 1.01325 \times 10^5 \quad (2)$$

式中：

pH_2O^E —水-气平衡器内部海水温度和盐度下的饱和水汽压，单位为帕斯卡 (Pa)；

T_E —水-气平衡器中海水的温度，90温标 (ITS-90)，单位为摄氏度 (°C)；

SSS —表层海水的盐度，1978实用盐度标度 (PSS78)，无量纲。

$$pCO_2^{wet} = xCO_2 \times (P_E - pH_2O^E) \quad (3)$$

式中：

$p\text{CO}_2^{\text{Wet}}$ —表层海水在水汽饱和的水-气平衡器中二氧化碳的分压，单位为帕斯卡（Pa）；

$x\text{CO}_2$ —干空气中 CO_2 的摩尔分数，单位为微摩尔每摩尔（ $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ）；

P_E —水-气平衡器内部的气压，单位为帕斯卡（Pa）；

$p\text{H}_2\text{O}^E$ —水-气平衡器内部海水温度和盐度下的饱和水汽压，单位为帕斯卡（Pa）。

3) 温度校正

根据同步观测的海表温度，通过 Takahashi 等人^[7]的温度校正系数 $0.0423\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ，将平衡器水汽饱和 CO_2 分压转换成海水 CO_2 碳分压（见公式 4）。

$$p\text{CO}_2^{\text{Seawater}} = p\text{CO}_2^{\text{Wet}} \times e^{[(SST-T_E) \times 0.0423]} \quad (4)$$

式中：

$p\text{CO}_2^{\text{Seawater}}$ —现场表层海水的 CO_2 分压，单位为帕斯卡（Pa）；

$p\text{CO}_2^{\text{Wet}}$ —表层海水在水汽饱和的水-气平衡器中 CO_2 的分压，单位为帕斯卡（Pa）；

SST —表层海水的原位温度，90温标（ITS-90），单位为摄氏度（ $^\circ\text{C}$ ）；

T_E —水-气平衡器中海水的温度，90温标（ITS-90），单位为摄氏度（ $^\circ\text{C}$ ）。

b) 大气 CO_2 分压计算流程

1) 仪器响应值校正

根据标准气体工作曲线，通过仪器响应值校正，将干空气 CO_2 测定仪器响应值转换成干空气 CO_2 摩尔分数。

2) 压力转换和水汽校正

根据海表温度、盐度和现场大气压，通过压力转换和水汽校正，将干空气 CO_2 摩尔分数转换成大气 CO_2 分压。与海表 CO_2 分压计算流程中压力转换和水汽校正略有不同的是，大气 CO_2 分压计算中计算的饱和水汽压是海表温度和盐度下的饱和水汽压（公式 5），压力转换（公式 6）中采样了现场大气压：

$$p\text{H}_2\text{O}^{\text{Air}} = e^{\left[24.4543 - \frac{6745.09}{SST+273.15} - 4.8489 \times \ln\left(\frac{SST+273.15}{100}\right) - 0.000544 \times S\right]} \times 1.01325 \times 10^5 \quad (5)$$

式中：

$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Air}}$ — 海表温度和盐度下的饱和水汽压，单位为帕斯卡（Pa）；

SST — 表层海水的原位温度，90温标（ITS-90），单位为摄氏度（ $^{\circ}\text{C}$ ）；

SSS — 表层海水的盐度，1978实用盐度标度（PSS78），无量纲。

$$p_{\text{CO}_2}^{\text{Air}} = x_{\text{CO}_2} \times (P - p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Air}}) \quad (6)$$

式中：

$p_{\text{CO}_2}^{\text{Air}}$ — 大气 CO_2 分压，单位为帕斯卡（Pa）；

x_{CO_2} — 干空气中 CO_2 的摩尔分数，单位为微摩尔每摩尔（ $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ）；

P — 海平面之上10米以内的现场大气压，单位为帕斯卡（Pa）；

$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Air}}$ — 海表温度和盐度下的饱和水汽压，单位为帕斯卡（Pa）。

c) 单位转换

以上 CO_2 分压计算结果的单位是帕斯卡（Pa）。考虑到 CO_2 领域经常使用的 CO_2 分压的单位是微大气压，可将二氧化碳分压除以单位转换系数 0.101325，把单位从帕斯卡（Pa）转换成微大气压（ μatm ）。附录 A 中给出了表层海水 CO_2 分压具体计算实例供参考。

四、 主要试验（或验证）的分析、综述，技术经济论证、预期的经济效果

本部分主要参考 Pierrot 等人 2009 年发表于《Deep-Sea Research II》第 56 卷第 512-522 页的《Recommendations for autonomous underway p_{CO_2} measuring systems and data-reduction routines》和 Dickson 等人 2007 年编写的《Guide to best practices for ocean CO_2 measurements》，基于国家海洋局环保司的海洋环境评价方法研究“ CO_2 海-气通量评估方法（任务代码 DOMEPM(EA)-01-10）”的成果编写而成。具体的验证数据和结果由翟惟东^[8]发表在《海洋学报》2015 年第 37 卷第 6 期上的《南海北部春季非水华期的 CO_2 分压及其调控》，简述如下：根据 2009 年在南海北部和吕宋海峡附近海域调查取得的海-气 CO_2 走航观测数据，对走航数据的处理做出评述，其中，压力转换和水汽校正的理论基础是道尔顿分压定律。忽略水汽校正将导致计算的南海表层水的 CO_2 分压数值偏高。山东大学、国家

海洋局第三海洋研究所、福建师范大学三家单位分别对本数据处理流程和计算结果进行了验证，验证过程包括：

- 将相关术语和参数的定义和数据处理与国际规范进行对比；
- 检验附录 A 中提供的数据处理实例的正确性；
- 选取实测数据用本方法处理，与用国际推荐的方法处理的结果进行比较。

这三家单位出具的验证报告的结论汇总如下：本部分的数据处理流程与目前国际通用的走航 CO₂ 数据处理流程一致，文中数据处理的相关文字说明与目前国内通用的专业词汇一致，验证的计算结果与文中的结果吻合。

本部分验证后向 20 家科研和业务监测单位征求意见，其中 19 家单位（包括国家海洋局北海环境监测中心、福建省海洋预报台、国家海洋局东海环境监测中心、国家海洋局第三海洋研究所、中国海洋大学、国家海洋局宁波海洋环境监测中心站、福建师范大学、国家卫星海洋应用中心、国家海洋局南海调查技术中心、山东大学、山东省海洋环境监测中心、浙江大学海洋学院、国家海洋局第二海洋研究所、国家海洋局第一海洋研究所、国家海洋局宁德海洋环境监测中心站、国家海洋局烟台海洋环境监测中心站、国家海洋局北海预报中心、集美大学、国家海洋局东海标准计量中心）回函，回函率 95%，回函单位中 5 家单位无意见，回函意见和建议归纳后有 17 条。总体而言，每家单位均对本部分的内容进行了肯定，在个别文字使用及编排细节上提出了一些修改意见。本部分送审稿采纳了大部分的修改意见，对部分采纳和不采纳的建议给出了相应的原因。

本部分的实施将标准化我国由海表和大气 CO₂ 监测数据计算相应 CO₂ 分压的流程，为后续的计算和评估海-气 CO₂ 通量提供可靠的国际认可的数据。

五、 标准水平分析

本部分借鉴了目前国际上推荐的根据海表和大气 CO₂ 含量的测定值计算 CO₂ 分压的方法，等效引用 Pierrot 等人（2009）发表的《Recommendations for autonomous underway pCO₂ measuring systems and data-reduction routines》（Deep-Sea Research II 56, 512-522），同时与国际上推荐的《Guide to best practices for ocean CO₂ measurements》（PICES Special Publication 3）一致，因此采用的是国际上目前最先进的概念和研究成果。

六、 与有关的现行法律、法规和标准的关系

本部分与现行的法律、法规和标准无相悖之处，并且是 GB 17378.3-2007《海洋监测规范》和 HY/T 196-2015《海水总溶解无机碳的测定非色散红外吸收法》的有益补充。

七、 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、 标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

该标准为推荐性行业标准。

九、 贯彻该标准的要求和措施建议

建议本标准颁布实施后，应在海洋环境监测相关部门进行宣贯，以规范海表和大气 CO₂ 监测数据的处理流程，提升海洋环境监测评价工作的科学性、规范性和可行性。

十、 废止现行有关标准的建议

无。

十一、 其他应予说明的事项

无。

参考文献:

- [1] Le Quéré C., Andrew R. M., Friedlingstein P., et al. Global Carbon Budget 2018. *Earth System Science Data* [J], 2018, 10(4), 2141-2194.
- [2] Le Quéré C., Takahashi T., Buitenhuis E. T., et al. Impact of climate change and variability on the global oceanic sink of CO₂ [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, 24, doi: Gb400710.1029/2009gb003599.
- [3] Fay A. R. and McKinley G. A. Global trends in surface ocean pCO₂ from in situ data [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2013, 27(2), 541-557.
- [4] Dickson A. G., Sabine C. L. and Christian J. R. (Eds.) Guide to best practices for ocean CO₂ measurements [M]. PICES Special Publication 3, 2007.
- [5] Pierrot D., Neill C., Sullivan K., et al. Recommendations for autonomous underway pCO₂ measuring systems and data-reduction routines [J]. *Deep-Sea Research II*, 2009, 56, 512-522.
- [6] Weiss R. F. and Price B. A. Nitrous oxide solubility in water and seawater [J]. *Marine Chemistry*, 1980, 8, 347-359.
- [7] 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.
- [8] 翟惟东.南海北部春季非水华期的CO₂分压及其调控[J]. *海洋学报*, 2015, 37(6), 31-40.