

# Argo 浮标观测溶解氧数据的原理与质量控制

刘 焯, 邢小罡

(自然资源部第二海洋研究所, 浙江 杭州 310012)

**摘要:** Argo 剖面浮标已成为海洋溶解氧观测数据的主要来源, 截至 2018 年 7 月已在全球范围内获取了超过 13 万条溶解氧剖面, 然而目前其数据的质量控制仍然存在不足。本文首先介绍了 Argo 浮标上携带的溶解氧传感器的测量原理、主要误差来源以及两种校正方法: 气候态校正法与空气测量校正法, 并提出了目前在溶解氧传感器数据质量控制研究亟需解决的技术问题, 包括: ①由于传感器伸出水面的高度不够, 一些浮标并不能有效测量空气氧含量, 因为无法进行空气测量校正方法; ②Argo 观测的溶解氧数据库中目前存在一些异常测量剖面没有得到有效剔除, 影响校正系数的计算; ③使用平均值确定校正系数的方法容易受到异常剖面的干扰。

**关键词:** Argo 浮标; 溶解氧; 质量控制; 空气测量; 气候态校正方法

中图分类号: P714

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2019)01-0028-10

DOI: 10.11759/hyxx20181102001

溶解氧(dissolved oxygen, DO)是溶解于水体中的氧气, 它为海洋生物生存提供必要的生化环境, 是海洋生命活动不可缺少的重要物质。作为海洋学最基本的参数之一, 溶解氧不仅与海-气相互作用联系紧密, 还与海洋中各种生化过程密切相关, 海洋中绝大多数的生命都需要氧气的维持。因此, 海水中的溶解氧含量不仅是衡量海水水质状况、评估海洋生态环境的主要指标、海洋科学实验和资源勘探的重要依据, 也是了解海洋生物地球化学过程、全球气候变化以及海洋碳循环的必要参数, 具有重要的观测价值与研究意义<sup>[1-7]</sup>。特别是近年来, 在全球变暖的大背景下, 海洋中层的最低含氧区(oxygen minimum zone, OMZ)已成为海洋学研究的一大热点, 更凸显出溶解氧观测数据的重要性<sup>[8-11]</sup>。

然而, 传统的溶解氧观测方式主要通过船载平台获取数据, 先进行水样采集再通过 Winkler 化学方法<sup>[12]</sup>进行测定。虽然 Winkler 方法被认为是最准确的溶解氧观测方式, 但其人力成本与经济成本都很高。此外, 船载平台还存在采样率过低和时空分辨率不足的缺点。以世界海洋地图集 World Ocean Atlas 2013(WOA13)<sup>[13]</sup>为例, 对于绝大部分的开阔大洋水体, 在近 60 年(1955—2012)中表层溶解氧的观测次数都不超过 10 次(1°×1°分辨率)。而且, 船载观测平台常常受制于天气与气候条件, 在极端天气(如台风)、恶劣海况(如西风带)的条件下、极地海区以及

冰下观测数据都非常缺乏。此外, 船载观测通常是计划性非常强的海洋观测活动, 一次远洋观测通常至少需要提前 1 个月时间的准备, 因此对于一些偶发事件(如台风、火山喷发、沙尘暴等)的观测能力不足。

Argo 计划的出现为海洋现场观测能力带来了革命性的提高, 它通过 Argo 浮标长期自动化的剖面观测能力以及大量浮标阵列式的投放方法, 可以实现快速、准确、大范围地收集全球海洋上层 2000 m 的海水温度、盐度和浮标漂移轨迹资料<sup>[14]</sup>。在全球 20 余个国家的积极参与共同努力下, 超过 3000 台 Argo 浮标组成的全球海洋实时监测系统于 2009 年正式建成<sup>[15]</sup>。

随着 Argo 计划的成功运行, 美、法、德等国科学家开始尝试在传统的温盐剖面浮标上装载各种传感器以进行海洋生物光学与生物地球化学参数的自动化长期剖面观测, 这种新型的剖面浮标, 被称为生物光学剖面浮标(bio-optical profiling float)或生物地球化学剖面浮标(biogeochemical profiling float)<sup>[16]</sup>, 目前在剖面浮标平台上已得到广泛应用的传感器包

收稿日期: 2018-11-02; 修回日期: 2018-12-05

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目(QNYC1702, 14283)

[Foundation: Scientific Research Fund of the Second Institute of Oceanography, MNR, No. QNYC1702, 14283]

作者简介: 刘焯(1994-), 女, 浙江丽水人, 2016 级物理海洋学专业, 硕士研究生, 从事物理海洋学研究, E-mail: 1439574997@qq.com; 邢小罡, 通信作者, 男, 山东青岛人, 副研究员, 博士, E-mail: xing@sio.org.cn

括溶解氧、硝酸盐、pH 传感器、辐射计、叶绿素荧光计、后向散射计、黄色物质荧光计以及透射计。基于多年的实验性研究,包括溶解氧 Argo 浮标在内的各种生物地球化学剖面浮标已被证明可以广泛应用于海洋光学、海洋生态学以及生物地球化学的研究<sup>[5, 17-19]</sup>,其海量的观测数据为上述学科的发展带来了巨大的推动作用。在各国科学家的共同推动下,国际 Argo 计划确立了生物地球化学 Argo 浮标的发展方向<sup>[20]</sup>,并于 2016 年 10 月正式启动了国际生物地球化学 Argo 计划(Biogeochemical-Argo Program),作为 Argo 计划下属的一个官方的国际组织,这也标志着生物地球化学剖面浮标正式进入了 Argo 时代<sup>[21]</sup>。

自 2002 年起,溶解氧传感器就成为第一个被装

载在 Argo 浮标上的生物地球化学传感器<sup>[5]</sup>,其观测数据在海洋学研究中发挥着越来越重要的作用,研究领域包括海洋通风过程(Ventilation)<sup>[5]</sup>、净群落生产力<sup>[19, 22-23]</sup>、海洋碳输出<sup>[18]</sup>、海气通量<sup>[24-25]</sup>、以及最低含氧区的变化<sup>[10, 26-28]</sup>等。伴随着近三十年船载观测数据量的大幅度下降,Argo 浮标已成为全球海洋溶解氧观测最主要的数据来源<sup>[29]</sup>,到 2015 年时 Argo 浮标的溶解氧观测量已接近 12 000 条/年,这是船载方式所无法比拟的。截至 2018 年 7 月全球大洋中总计已投放了 926 台携带溶解氧传感器的 Argo 浮标(图 1),测量的溶解氧剖面超过 13 万条,广泛分布于南大洋、印度洋、北大西洋、北太平洋以及地中海,其中仍在工作的浮标 228 台。

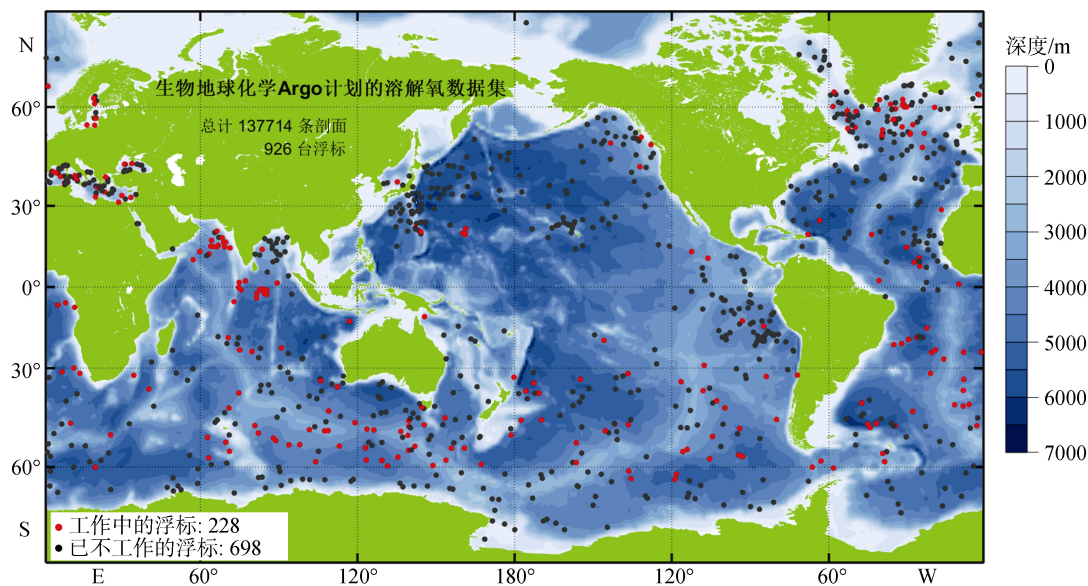


图 1 截至 2018 年 7 月全球大洋中投放的携带有溶解氧传感器的 Argo 浮标分布图

Fig. 1 The global distribution map of the deployed Argo floats equipped with a dissolved oxygen sensor up to July 2018 (Red points represent the active floats, whereas the black points represent the inactive ones)

注: 红色代表 2018 年 7 月仍然工作中的浮标, 黑色代表已不工作的浮标

我国对于溶解氧 Argo 浮标的了解与研究起步较晚,2014 年中国海洋大学首次在西北太平洋投放了 17 台此类浮标<sup>[30]</sup>。然而,目前国内海洋学界对其传感器的测量原理、主要误差来源与质量控制方法等相关内容研究较少。在此背景下,本文将围绕上述三个内容以及目前在数据质控过程中存在的问题逐一介绍,以进一步推动我国生物地球化学 Argo 浮标的技术与科学应用。

## 1 溶解氧传感器的测量原理

目前装载在 Argo 浮标上的溶解氧传感器,主要

分为两型产品:挪威 Aanderaa 公司生产的 4330 型和美国 Seabird 公司生产的 SBE63 型。两者的差别主要在于:①SBE63 的响应时间(<6 s)比 4330(8~25 s)更短;②4330 目前已应用于 APEX、Provor 和 Arvor 型 Argo 浮标上,SBE63 仅装载 Navis 型浮标上;③SBE63 通过 CTD 水泵将海水抽进传感器内部进行测量,优点是最大程度上降低传感器膜受光分解和生物附着等原因产生的数据漂移,缺点是不能进行空气中的氧气观测;4330 则可通过将传感器加高至天线高度附近,使其每次浮出水面后进行空气中的氧含量测量,用于传感器的数据校正<sup>[29, 31-32]</sup>(详见 2.3 节)。

上述两种传感器均属于荧光法传感器(Fluorescent/fluorescence dissolved oxygen sensor), 也称为“荧光淬灭溶解氧传感器(Fluorescent quenching dissolved oxygen sensor)”、“荧光寿命溶解氧传感器(Fluorescence lifetime oxygen sensor)”以及“相位荧光溶解氧传感器(Phase fluorescent dissolved oxygen sensor)”。此外, Seabird 公司称 SBE63 型传感器为“数字光学溶解氧传感器(Digital optics dissolved oxygen sensor)”, Aanderaa 公司称 4330 型为“光极(Optode)”, 其检测原理是基于荧光淬灭和荧光相位差(寿命)反演溶解氧浓度<sup>[33-34]</sup>。传感器主要由三个重要的部分组成: 传感器膜、激发光系统以及相敏检测系统。由于氧气是许多荧光敏感物质的良性淬灭剂, 所以氧气的浓度和荧光指示剂的一些本征参数(荧光效率、荧光时间等)具有一定的定量关系, 通过测量指示剂的荧光信息就可以计算所测水体中的氧含量。其测量原理如图 2 所示: 处于传感器膜上的荧光敏感物质(指示剂)开始处于基态(Initial state), 当受到激发光的照射后, 吸收光能跃迁至激发态(Excited state)。当没有氧分子存在的时候, 荧光物质会发射更强、更长时间的荧光, 并最终返回基态; 而当有氧分子存在的时候, 荧光物质会将一部分能量转移到与之碰撞的氧分子上, 从而导致发射荧光量的降低以及时间的缩短, 这种荧光量的减少就称为淬灭(Quenching)<sup>[35]</sup>。氧分子越多, 则荧光量的强度越低、时间越短。

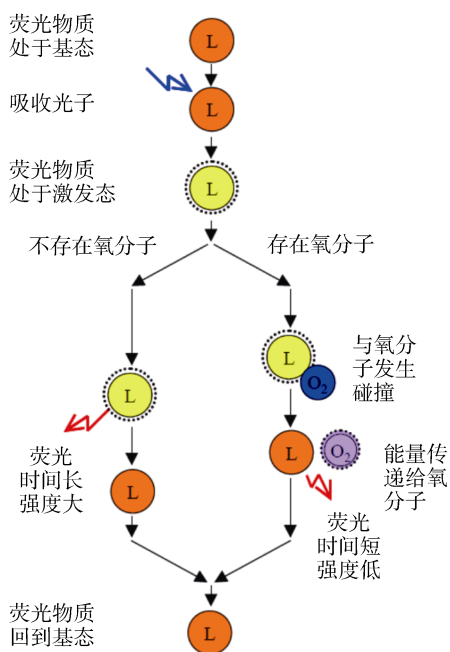


图 2 荧光法溶解氧传感器的测量原理(图片来源: 文献[33])  
Fig. 2 The measurement principle of a fluorescent dissolved oxygen sensor (Source: [33])

理论上可以通过两种方法检测溶液中的氧含量, 一是检测荧光强度, 二是测量荧光寿命。检测荧光强度的方法会受到荧光敏感膜的光耦合(optical coupling)或光漂白(optical bleaching)的影响, 所以测量精度不高。因此目前基于荧光淬灭原理的溶解氧传感器都采用测量荧光寿命的方法。荧光寿命(lifetime), 也称为荧光衰变时间(decay time), 会随溶解氧含量的增大而降低, 两者满足 Stern-Volmer 方程:

$$[O_2] = (\tau_0 / \tau - 1) / K_{SV}, \quad (1)$$

式中,  $K_{SV}$  称为 Stern-Volmer 常数,  $\tau$  为荧光寿命,  $\tau_0$  为没有氧分子存在时的荧光寿命。实际测量时, 由于荧光寿命测量也受到诸多因素的影响, 而荧光寿命是荧光相位的函数<sup>[36]</sup>, 因此传感器实际是通过测量荧光相位差反演溶解氧浓度, 但荧光相位同样满足 Stern-Volmer 方程。

荧光法传感器的基本结构如图 3 所示: 荧光敏感膜位于光学窗口之外, 并暴露于水体中, 通常设置红蓝两个 LED 光源。光敏二极管置于中间, 用于测量荧光, 并使用红光滤光片阻挡反射光。蓝光 LED 光源照射传感器膜上的荧光敏感物质, 使之发射荧光, 光敏二极管接收荧光后, 计算其荧光相位; 考虑到观测数据的准确性以及仪器本身的漂移, 传感器还需要一个红光 LED 光源, 该光源发射与蓝光激发的荧光相同波长的参考光, 经传感器膜反射后到达光敏二极管, 用于计算其红光相位, 两者差值即为相位差。荧光相位与红光相位即是荧光法传感器的观测值, 依据两者的相位差, 即可反演溶解氧浓度。

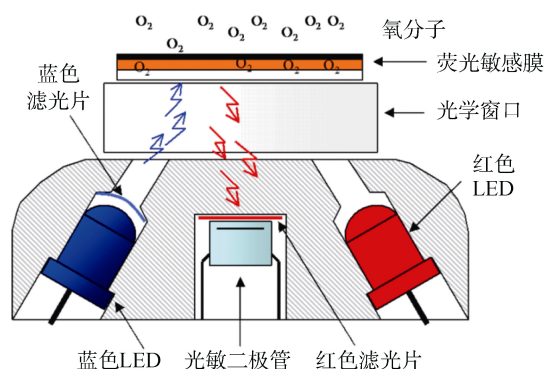


图 3 荧光法溶解氧传感器的结构示意图(图片来源: www.aanderaa.com)

Fig. 3 The structural diagram of the fluorescent dissolved oxygen sensor (Source: www.aanderaa.com)

## 2 溶解氧数据的质量控制方法

### 2.1 误差来源

荧光法传感器的主要误差来源于“存放漂移

(storage drift)<sup>[29]</sup>, 这一误差在海表层可达 30  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  (海表面溶解氧含量通常在 200  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  左右)<sup>[37-38]</sup>, 这在很大程度上限制了数据的可信性和精度。不过目前还没有研究发现传感器在浮标投放后存在非常明显的数据漂移<sup>[29, 31, 38]</sup>, 说明漂移现象主要发生在“传感器定标后至投放前(一般存放在仓库中)”这一期间, 因而被称为“存放漂移”。这一漂移现象表现为所有观测值的成倍变化, 即观测数据与真实值之间存在一个固定的斜率值  $m$ :

$$[\text{O}_2] = m[\text{O}_2]_{\text{raw}}, \quad (2)$$

式中,  $[\text{O}_2]_{\text{raw}}$  代表溶解氧传感器观测的原始数据,  $[\text{O}_2]_{\text{cor}}$  代表校正后的溶解氧数据。溶解氧的数据质量控制过程需要确定每台传感器的  $m$  值, 即传感器的校正系数。

前人提出了三种不同的校正方法: 参考剖面校正<sup>[31]</sup>、气候态校正<sup>[38]</sup>、空气测量校正<sup>[29, 31-32, 36]</sup>。参考剖面校正即是在浮标投放时, 在投放位置进行水样采集并利用 Winkler 法确定其溶解氧剖面, 并与浮标观测的第一个溶解氧剖面进行比对, 获得校正系数  $m$  值。但由于大部分 Argo 浮标投放时并没有同步的船载观测数据, 因此这一方法的普适性不高。

## 2.2 气候态校正方法

气候态校正是 Takeshita 等<sup>[38]</sup>提出的使用海洋气候态平均数据集 WOA 对浮标观测的溶解氧进行校正的方法。WOA 是由美国国家大气与海洋局(NOAA)下属的国家海洋数据中心-海洋气候实验室发布的全球海洋年、季节以及月气候态的温度、盐度、溶解氧、磷酸盐、硅酸盐、硝酸盐剖面数据。最早的版本于 1994 年发布, 由于新的海洋学观测数据不断增加, WOA 大约每四年发布新的版本。目前最新的版本为 WOA13v2, 水平分辨率包括  $5^\circ \times 5^\circ$ 、 $1^\circ \times 1^\circ$  和  $0.25^\circ \times 0.25^\circ$  三个版本, 垂向 102 个深度(海表面到 5 500 m)。

WOA 提供两种溶解氧数据, 溶解氧浓度  $[\text{O}_2]$  和溶解氧饱和度  $\text{Sat}_{\text{O}_2}$ 。荧光法溶解氧传感器实际观测的是氧分压( $p_{\text{O}_2}$ ), 因此通过  $p_{\text{O}_2}$  或  $\text{Sat}_{\text{O}_2}$  (与  $p_{\text{O}_2}$  基本是等效的)进行校正更符合传感器的测量原理。由于气候态数据仅反映溶解氧月变化的平均态, 并不能真实反映 Argo 浮标观测的瞬时剖面, 特别是在生物活动丰富的海洋次表层, 两者不可能完全吻合。据此, Takeshita 等<sup>[38]</sup>提出了两种校正方法: 深水值校正与表层值校正。前者基于深水中(>1500 m)溶解氧浓度年际间变化不大的假设, 后者则基于表层溶解氧值

一般都接近饱和态(100%)的假设。

在比较了两种方法之后, Takeshita 等<sup>[38]</sup>指出深水值方法虽然从原理上更准确, 但在弱氧/缺氧水体中会出现高估溶解氧浓度的问题, 这主要是由于 WOA 数据库本身在低氧水体中普遍存在高估溶解氧浓度导致的<sup>[39-40]</sup>, 作者因此认为表层值校正更为准确, 该方法假设 WOA 观测的表层溶解氧饱和度 ( $\text{Sat}_{\text{O}_2, \text{WOA}}$ ) 与浮标观测的表层值 ( $\text{Sat}_{\text{O}_2, \text{raw}}$ ) 之间存在线性关系, 其斜率即为待校正的系数  $m$ 。在实际数据处理过程中, 由于一台浮标观测到的每条剖面均可以得到一个系数, 称为  $m_i$  (式 3),  $m$  值的确定则通过将该台浮标观测的所有  $m_i$  值取平均(式 4)。

$$\text{Sat}_{\text{O}_2, \text{WOA}} = m_i \text{Sat}_{\text{O}_2, \text{raw}}, \quad (3)$$

$$m = \text{average}(m_i). \quad (4)$$

## 2.3 空气测量校正方法

Körtzinger 等<sup>[41]</sup>于 2005 年首先提出了空气测量校正方法的设想, 认为通过将 Argo 浮标上的溶解氧传感器加高, 使其可以在浮标到达海表面时露出海面, 从而可以测量空气中的氧气分压, 再通过美国气象环境预报中心(National Centers for Environmental Prediction, NCEP)发布的再分析数据计算浮标所在时间与位置的海表面氧气分压, 从而完成对传感器的同步校正。之后人们对这一方法的实用性和准确性进行了多次研究与证实<sup>[31, 42-43]</sup>, 目前这一方法被认为是 Argo 观测的溶解氧漂移误差的标准校正方法<sup>[36]</sup>。

### 2.3.1 基本原理

空气测量法通过溶解氧分压  $p_{\text{O}_2}$  进行校正, 思路与气候态校正方法类似:

$$p_{\text{O}_2} = m p_{\text{O}_2, \text{raw}}, \quad (5)$$

式中,  $p_{\text{O}_2}$  代表校正后的溶解氧分压值或 NECP 计算的空气中氧分压,  $p_{\text{O}_2, \text{raw}}$  代表未校正的溶解氧分压值,  $m$  代表校正系数。虽然有研究发现如果不进行暗信号校正(截距校正)会导致一定的误差<sup>[44]</sup>, Johnson 等<sup>[29]</sup>和 Bittig 等<sup>[36]</sup>分别从实证角度和理论角度说明了空气测量法不进行暗信号校正的原因。从实证角度来说, Johnson 等<sup>[29]</sup>指出现场观测中发现在 OMZ 的低氧水体中, 仅使用斜率校正的溶解氧浓度观测值与 Winkler 法测量值基本一致, 反而考虑暗信号漂移的线性回归却经常导致溶解氧高估<sup>[38]</sup>, 说明暗信号校正的低值区可能产生更大的误差。Bittig 等<sup>[36]</sup>则指出, 空气校正方法仅通过海表面溶解氧的观测, 理论上无法进行两个参数(斜率和截距)的反演。由于海表面的溶

解氧饱和度基本接近于 100%，因此即便进行不同季节的多次观测，也仅有一个自由度，只能反演一个参数；只有在溶解氧饱和度接近 0%的情况下再进行一次观测，才可能进行两个参数的同时反演。考虑到通常情况下暗信号漂移仅产生不到 5 μmol/kg 的误差，而斜率漂移则可造成 10%量级的变化，因此斜率校正更为重要。

空气测量校正方法首先需要通过其他方法估算空气中的氧分压，进而得到校正斜率  $m$ 。空气中的氧分压定义为：

$$p_{O_2} = (p_{Air} - \varphi p_{H_2O}^*)x_{O_2}, \quad (6)$$

式中， $p_{Air}$  代表大气压强， $p_{H_2O}^*$  代表饱和水汽分压， $\varphi$  代表相对湿度，这里通常假设海表面的相对湿度是 100%，两者相减得到干空气的分压，再乘以干空气中的氧气比例常数  $x_{O_2} = 0.20946$ ，即为氧气分压。大气压强  $p_{Air}$  使用 NCEP 再分析气象数据集，并插值到浮标到达海面的时间和位置。

饱和水汽分压  $p_{H_2O}^*$  的估算可以使用简单的经验关系，直接根据海表面温度计算(空气中盐度为 0)。Johnson 等<sup>[29]</sup>使用了 4330 用户手册中的公式(即式 7)，该公式与 Weiss 和 Price<sup>[45]</sup>的方程基本一致，仅在回归系数上有微小的差别。

$$p_{H_2O}^* = \exp[52.57 - 6690.9/T_{abs} - 4.681\ln(T_{abs})]. \quad (7)$$

$T_{abs}$  表示绝对温标温度(单位: K)。

通过上面的计算得到空气中氧分压  $p_{O_2}$  后，与浮标观测的  $p_{O_2,raw}$  做比值，得到每次的斜率值  $m_i$ ，与气候态校正方法相同，空气测量校正方法也是通过多次测量后的均值计算系数  $m$  值(即式 4)。

### 2.3.2 携带效应

在实际观测过程中发现，传感器在海表面的空气观测值包含了空气中氧分压  $p_{O_2,air}$  和水中氧分压  $p_{O_2,water}$  的混合效应，Bittig 和 Körtzinger<sup>[31]</sup>将其称为“携带效应(carry-over effect)”，表示空气测量过程中会携带一部分水中氧分压的信息，这一效应通过携带斜率(carry-over slope) $c$  表示：

$$m_i p_{O_2,surf} - p_{O_2,air} = c(m_i p_{O_2,water} - p_{O_2,air}). \quad (8)$$

$p_{O_2,surf}$  和  $p_{O_2,water}$  表示实际观测中在海气界面上、下(即空气中和水中)的溶解氧传感器观测值。 $c$  的变化范围是 0~1(0%~100%)，其物理意义表示观测中有多少比例的水中氧分压的信息。0%代表完全空气中的信号，上式变为公式(5)，即没有携带效应；100%代表完全的水中信号，上式变为  $p_{O_2,surf} = p_{O_2,water}$ 。Bittig

和 Körtzinger<sup>[31]</sup>的实验发现，携带斜率  $c$  随时间变化较小，对于一台浮标来说表现为一个固定的系数<sup>[31]</sup>，大小一般在 0.2~0.3。式(8)也可写为：

$$p_{O_2,surf} = c p_{O_2,water} - (1-c)/m_i \times p_{O_2,air}. \quad (9)$$

$p_{O_2,air}$  仍然通过上述的 NCEP 再分析数据和经验关系计算， $p_{O_2,surf}$  变为  $p_{O_2,water}$  的一个线性函数，Bittig 和 Körtzinger<sup>[31]</sup>的计算方法是通过多次观测数据进行多元线性回归，即可得到携带斜率  $c$  与校正系数  $m_i$ 。

## 3 讨论

### 3.1 两种方法的比较

空气测量法目前被认为是最准确的校正方法，其优势是：它可以看作是一种“实时”校正方法，浮标每次剖面观测之后都在海表层进行一次校正系数的测量，虽然每次计算的  $m_i$  并不单独作为校正系数(所有  $m_i$  求平均得到  $m$ )，但可以进行长期监测传感器是否存在缓慢的漂移或仪器老化。但缺点在于：历史上投放过大量的无法进行空气测量的 Argo 浮标(目前仍然占总数超过 70%)，此外不同 Argo 浮标对于空气测量法的策略并不统一。目前国际上共投放过四型携带溶解氧传感器的 Argo 浮标，分别为法国 NKE 公司生产的 Provor 型和 Arvor 型(一种类似于 Provor 型的小型浮标)、美国 Teledyne Marine 公司生产的 APEX 型以及美国 Seabird 公司生产的 Navis 型，四型浮标目前对于空气测量的方式不一：Navis 型浮标设计的 SBE63 传感器与 CTD 水泵相连，不能伸出水面；APEX 型浮标采用“水上漂浮测量模式”，在浮标到达海表面之后进行 10~15 次空气测量，但 APEX 型浮标一般不在近表面进行观测(深度 < 5 m)；Provor 和 Arvor 型浮标则采用“水中-空气连续测量模式”，传感器在上浮过程中直至传感器露出水面连续观测，这种观测模式是为了去除“携带效应”的影响，需要获取空气氧分压  $p_{O_2,surf}$  和水中氧分压  $p_{O_2,water}$  两个观测值。简言之：Navis 型浮标不能使用空气测量校正方法(式 10)，仅 Provor 和 Arvor 型浮标可以进行携带效应的去除。由于不同类型的浮标数据无法采用同一种校正方法，则校正系数之间可能存在系统性误差，这对于建立一个全球 Argo 溶解氧数据集会带来一定的困难。

气候态校正方法的优势则在于：它可以应用于目前所有的浮标，采用统一的气候态数据集进行校

正,不同类型浮标的校正系数之间不会存在系统性误差,但缺点在于:气候态数据集仅反映了该海区溶解氧的平均态,而浮标观测的是瞬时状态,两者不可能完全一致;此外,对于一些现场观测数据较少的海区,其WOA气候态数据集是基于插值得到的,可信度不高,在一定程度上增加了气候态校正方法的难度。

需要说明的是,Johnson等<sup>[29]</sup>对气候态方法与空气测量方法进行了对比,结果表明两种方法得到的  $m$  值非常接近,相对误差仅为 1.6%。说明对于大部分浮标,两种方法的校正结果具有很高的一致性。

### 3.2 空气测量法存在的问题

空气测量法是目前被认为最准确的溶解氧传感器校正方法,但我们在实际操作过程中发现大量浮标其“水中-空气连续测量模式”可能没有观测到空气中的氧含量。这种模式虽然可以连续获得表层海水中的氧分压和空气中的氧分压,但也增加了测量的不准确性,传感器很有可能还未完全露出水面,

就已经提前结束了“空气测量”。此外,Provior和Arvor型浮标没有气囊设计,增加了传感器探出水面的难度。气囊的作用是使浮标在到达海表面时为浮标提供足够的浮力将其顶出水面,没有气囊的Provior和Arvor型浮标则很有可能在到达海表面时,溶解氧传感器还浸渍在水中。图4显示了一台Provior型浮标(WMO编号6900953)观测的空气氧分压  $p_{O_2,surf}$  和水中氧分压  $p_{O_2,water}$  以及NCEP数据计算的空气氧分压。可以看到,该浮标测量到的空气和水中氧分压几乎是相同的,且与NCEP空气氧分压的季节变化形态相差较大,说明该浮标测量到的空气氧分压几乎都是水中氧分压的信号,无法得到准确的  $m$  值。图5展示了所有可计算携带效应的浮标计算得到的携带系数  $c$  值,大部分Provior和Arvor型浮标计算后携带系数  $c$  异常偏大( $c > 0.8$ ),而采用“水上漂浮测量模式”的APEX型浮标出现这种情况的情况非常少(注意:另有大量APEX型浮标没有观测到近表层溶解氧因而无法计算携带系数)。正常情况下,浮标的携带系数

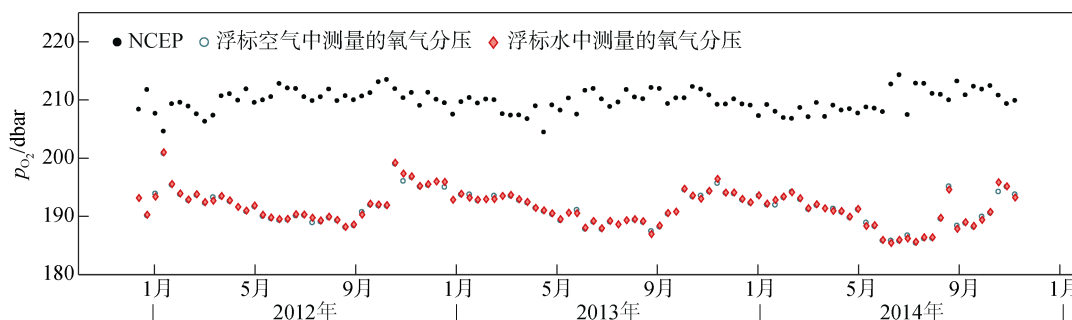


图4 浮标6900953(WMO编号)观测的空气氧分压  $p_{O_2,surf}$ (绿色)水中氧分压  $p_{O_2,water}$ (红色)以及NCEP数据计算的空气氧分压(黑色)

Fig. 4 The partial oxygen pressure in air,  $p_{O_2,surf}$  (green), and in water,  $p_{O_2,water}$  (red), observed by Float 6900953 (WMO number) as well as  $p_{O_2}$  in air calculated using the NCEP dataset (black)

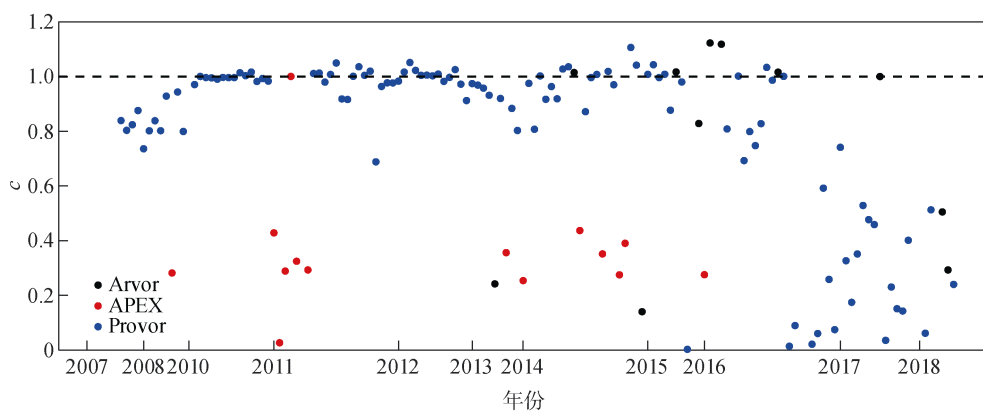


图5 携带系数  $c$  值与浮标投放时间

Fig. 5 The carry-over coefficient ( $c$ ) values vs. the deployment dates of float

$c$ 值应小于0.5(表示更多的信号来自于空气中), 如果携带系数过高, 则说明测量到的空气氧分压携带较多的水汽信号, 最可能的原因就是传感器并没有充分伸出水面。此外值得注意的是, 这些异常高的携带系数主要出现在2016年之前投放的浮标, 这是由于早期溶解氧传感器一般只加高10 cm, 最近则开始使用加高20 cm的设计方式, 由此也可以看出更高的传感器位置可以大大提高空气测量的准确性。

### 3.3 异常剖面对校正系数的影响

Argo浮标观测的溶解氧剖面大部分都拥有较高的准确性, 但是仍然存在一些异常剖面。异常剖面指

某个剖面因仪器老化或不明原因而大幅度偏离正常值的剖面。图6a显示了一台浮标(WMO编号5902303)基于气候态校正方法得到的系数 $m_i$ 的时间序列及其平均值 $m$ 。可以看出, 除7个点计算的 $m_i$ 值明显偏低外, 剩余大部分 $m_i$ 值非常接近, 平均值 $m$ 值则明显低于这些 $m_i$ 值, 说明7个异常值的存在影响了 $m$ 值的计算。图6b—d展示了其中一个异常剖面(剖面10)及其相邻的两个剖面(剖面09和11)观测的溶解氧饱和度 $Sat_{O_2}$ , 可以看出, 前后两个剖面与气候态溶解氧剖面非常接近, 但剖面10则出现明显的高估, 从表层至2000 m所有的溶解氧饱和度均超过100%。

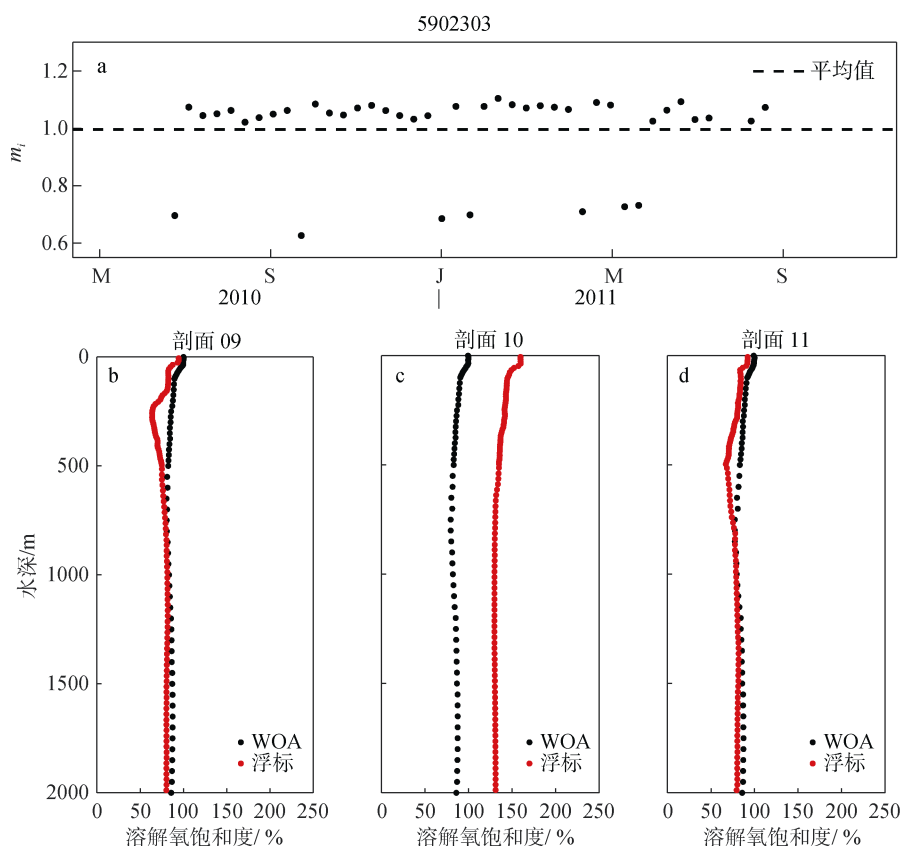


图6 浮标5902303(WMO编号)基于气候态校正方法计算的 $m_i$ 值时间序列及其平均值(黑色虚线)(a)以及它的三个相邻剖面(剖面09、10、11)的溶解氧饱和度(黑色代表WOA13气候态剖面, 红色代表浮标观测剖面)(b—d)

Fig. 6 The time series of the climatology-based obtained  $m_i$  for Float 5902303 (WMO number) and average value  $m$  (black dashed line) (a) as well as the three adjacent profiles (Profiles 09, 10, and 11) of  $Sat_{O_2}$  (%) (WOA13 in black and float-observed profile in red) (b—d)

异常剖面的存在不仅影响 $m$ 值的计算, 还会干扰数据分析的结果, 因而需要在使用数据之前将其识别并剔除, 这应该是溶解氧数据质量控制中的关键步骤。然而到目前为止, 国际上还没有此类的质控研究, 这在一定程度上大大限制了Argo溶解氧数据的可靠性。

目前两种溶解氧校正方法都使用 $m_i$ 的平均值作为最终该传感器的校正系数(式(4))。当传感器测量到的都是正常剖面时, 选择平均值作为校正系数可以较为准确获得这一系数; 但由于平均值对于异常值较为敏感的特性, 一旦浮标测量到多个异常剖面,

校正系数就会受到比较大的影响,图 5a 显示出 7 个异常剖面对于整体平均值的影响,使其显著低于大部分  $m_i$  值,用这种方法得到的  $m$  值将导致该浮标观测的大部分剖面低于 WOA 气候态平均值。虽然剔除异常剖面也是一种有效的解决办法,但这也表明在计算  $m$  值时使用  $m_i$  的平均值可能存在问题。

此外,对于某些浮标还存在传感器老化或海洋生物附着的问题。图 7 显示了一台浮标(WMO 编号 3900347)基于气候态校正方法得到的  $m_i$  的时间序列,可以看到,该浮标从 2005 年投放开始至 2008 年夏季

的  $m_i$  值一直保持较高的稳定性,但自 2008 年夏季开始,  $m_i$  值突然持续增大,从 1.1 一直增大至接近 11.0,在不到一年的时间内增大了接近 10 倍。虽然气候态数据集并不能真实反映浮标现场观测的溶解氧剖面,但如此巨大的  $m_i$  值变化则是由于该传感器的老化或海洋生物附着导致的。对于这种情况,如果使用平均值得到的  $m$  值( $m=1.6$ )则会显著高于之前正常观测时的  $m_i$  值,进而导致校正后的溶解氧含量显著高于气候态平均值。值得注意的是,  $m_i$  的中值没有受到后期传感器老化的影响,这时使用中值则更加准确。

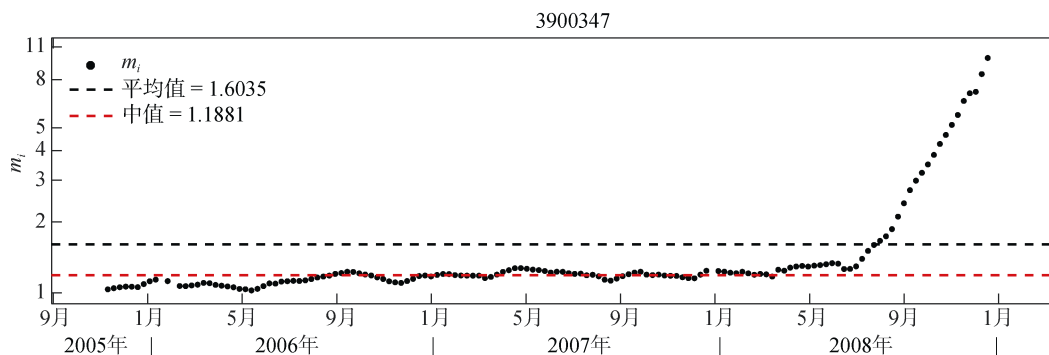


图 7 浮标 3900347(WMO 编号)基于气候态校正方法计算的  $m_i$  值时间序列、及其平均值(黑色虚线)与中值(红色虚线)  
Fig. 7 The time series of the climatology-based obtained  $m_i$  for Float 3900347 (WMO number) as well as the average (black dashed line) and median (red dashed line) values

## 4 总结与展望

目前国际上对于 Argo 浮标观测溶解氧的数据校正主要分为空气测量法和气候态校正法。随着空气测量校正方法的出现,气候态方法已不是校正斜率漂移的最优方法。然而,对于没有加高处理的溶解氧传感器观测的历史数据以及所有 Seabird 公司生产的 Navis 型浮标观测数据(不能进行空气测量),气候态校正方法仍然是一种可以有效降低溶解氧测量误差以及有效减小不同传感器之间差异的重要方法。

本文首先介绍了溶解氧传感器的测量原理与两种数据校正方法,并总结了目前溶解氧数据质控过程中存在的一些问题:

1) 表现为各型 Argo 浮标空气测量的策略不统一,这可能导致不同浮标之间(由于使用不同的校正方法)存在系统性误差;

2) 虽然采用了空气测量法,但大部分早期的溶解氧传感器并没有伸出水面观测到空气氧分压,致使计算得到的携带系数  $c$  偏大,  $m$  值估计不准确。浮标本身的浮力问题和测量模式对空气测量法存在比

较大的影响,建议至少将传感器加高到浮标卫星天线的高度。

3) 浮标的异常剖面会影响观测数据的准确性和校正系数的计算,有一些异常剖面原因不明,而有些则是因为传感器老化或者海洋生物附着引起的。使用  $m_i$  的平均值作为校正系数容易受到异常剖面的干扰,这时使用中值更加准确。

### 参考文献:

[1] Boyer B T, Conkright M E, Levitus S. Seasonal variability of dissolved oxygen, percent oxygen saturation, and apparent oxygen utilization in the Atlantic and Pacific Oceans[J]. Deep-Sea Research I, 1999, 46: 1593-1613.  
[2] Matear R J, Hirst A C, McNeil B I. Changes in dissolved oxygen in the Southern Ocean with climate change[J]. Geochem Geophys Geosyst, 2000, 1: 2000GC000086.  
[3] Keeling R, Garcia H. The change in oceanic O<sub>2</sub> inventory associated with recent global warming[J]. Proc. U S Natl Acad Sci, 2002, 99: 7848-7853.  
[4] Matear R J, Hirst A C. Long-term changes in dissolved oxygen concentrations in the ocean caused by pro-



- tracted global warming[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 2003, 17: 1125.
- [5] Körtzinger A, Schimanski J, Send U, et al. The ocean takes a deep breath[J]. *Science*, 2004, 306: 1337.
- [6] Garcia H E, Boyer T P, Levitus S, et al. On the variability of dissolved oxygen and apparent oxygen utilization content for the upper world ocean: 1955 to 1998[J]. *Geophys Res Lett*, 2005, 32: L09604.
- [7] Schmidtko S, Stramma L, Visbeck M. Decline in global oceanic oxygen content during the past five decades[J]. *Nature*, 2017, 542: 335-339.
- [8] Stramma L, Johnson G C, Sprintall J, et al. Expanding oxygen-minimum zones in the tropical oceans[J]. *Science*, 2008, 320: 655-658.
- [9] Keeling R F, Körtzinger A, Gruber N. Ocean deoxygenation in a warming world[J]. *Annual Rev Mar Sci*, 2010, 2: 199-229.
- [10] Ulloa O, Canfield D E, Delong E F, et al. Microbial oceanography of anoxic oxygen minimum zones[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 15996-16003.
- [11] Cavan E L, Trimmer M, Shelley F, et al. Remineralization of particulate organic carbon in an ocean oxygen minimum zone[J]. *Nature Communication*, 2017, 8: 14847.
- [12] Winkler L. Die bestimmung des in wasser gelösten sauerstoffes[J]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1888, 21: 2843-2855.
- [13] Garcia H E, Locarnini R A, Boyer T P, et al. *World Ocean Atlas 2013, Volume 3: Dissolved Oxygen, Apparent Oxygen Utilization, and Oxygen Saturation* (Levitus S, Mishonov A eds)[DB]// Silver spring, Maryland, US: NOAA Atlas NESDIS 75, 2014: 27.
- [14] 许建平. 阿尔戈全球海洋观测大探秘[M]. 北京: 海洋出版社, 2002.  
Xu Jianping. *Studies of Global Argo Ocean Observation*[M]. Beijing: Ocean Press, 2002.
- [15] Roemmich D, Johnson G C, Riser S, et al. The Argo Program: Observing the global ocean with profiling floats[J]. *Oceanography*, 2009, 22: 34-43.
- [16] Claustre H, Bishop J, Boss E, et al. Bio-optical profiling floats as new observational tools for biogeochemical and ecosystem studies[C]//Hall J, Harrison D E, Stammer D. *Proceedings of the "OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society" Conference* (Vol. 2), Venice, Italy, 21-25 September 2009. Paris: ESA Publication, 2010, WPP-306, doi: 105270/OceanObs09.cwp.17.
- [17] Bishop J K B, Davis R E, Sherman J T. Robotic observations of dust storm enhancement of carbon biomass in the North Pacific[J]. *Science*, 2002, 298: 817-821.
- [18] Martz T R, Johnson K S, Riser S C. Ocean metabolism observed with oxygen sensors on profiling floats in the Pacific[J]. *Limnol Oceanogr*, 2008, 53: 2094-2111.
- [19] Johnson K S, Riser S C, Karl D M. Nitrate supply from deep to near-surface waters of the North Pacific subtropical gyre[J]. *Nature*, 2010, 465: 1062-1065.
- [20] Jayne S R, Roemmich D, Zilberman N, et al. The Argo Program: Present and Future[J]. *Oceanography*, 2017, 30: 18-28.
- [21] Johnson K S, Claustre H. Bringing Biogeochemistry into the Argo Age[J]. *Eos*, 2016, 97: 11-15.
- [22] Riser S C, Johnson K S. Net production of oxygen in the subtropical ocean[J]. *Nature*, 2008, 451: 323-325.
- [23] Huang Y, Yang B, Chen B, et al. Net community production in the South China Sea Basin estimated from in situ O<sub>2</sub> measurements on an Argo profiling float[J]. *Deep-Sea Res I*, 2018, 131: 54-61.
- [24] Kihm C, Körtzinger A. Air-sea gas transfer velocity for oxygen derived from float data[J]. *J Geophys Res*, 2010, 115: C12003.
- [25] Bushinsky S M, Gray A R, Johnson K S, et al. Oxygen in the Southern Ocean from Argo Floats: Determination of Processes Driving Air-Sea Fluxes[J]. *J Geophys Res*, 2017, 122: 8661-8682.
- [26] Czeschel R, Stramma L, Johnson G C. Oxygen decreases and variability in the eastern equatorial Pacific[J]. *J Geophys Res*, 2012, 117: C11019.
- [27] Prakash S, Nair T M B, Bhaskar T V S U, et al. Oxygen variability in the central Arabian Sea: An Argo-oxygen study[J]. *J Sea Res*, 2012, 71: 1-8.
- [28] Stanev E, Poulain P-M, Grayek S, et al. Understanding the dynamics of the worlds' largest oxic-anoxic interface[J]. *Geophys Res Lett*, 2018, 45: 864-871.
- [29] Johnson K S, Plant J N, Riser S C, et al. Air oxygen calibration of oxygen optodes on a profiling float array[J]. *J Atmos Oceanic Technol*, 2015, 32: 2160-2172.
- [30] Gao W, Li P, Xie S P, et al. Multicore structure of the North Pacific subtropical mode water from enhanced Argo observations[J]. *Geophys Res Lett*, 2016, 43: 1249-1255.
- [31] Bittig H C, Körtzinger A. Tackling oxygen optode drift: Near-surface and in-air oxygen optode measurements on a float provide an accurate in situ reference[J]. *J Atmos Oceanic Technol*, 2015, 32: 1536-1543.
- [32] Bushinsky S M, Emerson S R, Riser S C, et al. Accurate oxygen measurements on modified Argo floats using in situ air calibrations[J]. *Limnol Oceanogr Methods*, 2016, 14: 491-505.
- [33] Tengberg A, Hovdenes J, Barranger D, et al. Optode to measure oxygen in the aquatic environment[J]. *Sea Technol*, 2003, 44: 10-20.
- [34] Tengberg A, Hovdenes J, Andersson H J, et al. Evalua-

- tion of a life time based optode to measure oxygen in aquatic systems[J]. *Limnol Oceanogr Methods*, 2006, 4: 7-17.
- [35] Kautsky H. Quenching of luminescence by oxygen[J]. *Trans Faraday Soc*, 1939, 35: 216-219.
- [36] Bittig H C, Körtzinger A, Neill C, et al. Oxygen Optode Sensors: Principle, Characterization, Calibration, and Application in the Ocean[J]. *Front Mar Sci.*, 2018, 4: 429.
- [37] D'Asaro E A, McNeil C. Calibration and stability of oxygen sensors on autonomous floats. *J. Atmos Oceanic Technol*, 2013, 30: 1896-1906.
- [38] Takeshita Y, Martz T R, Johnson K S, et al. A climatology-based quality control procedure for profiling float oxygen data[J]. *J Geophys Res Oceans*, 2013, 118: 5640-5650.
- [39] Fuenzalida R, Schneider W, Garcés-Vargas J, et al. Vertical and horizontal extension of the oxygen minimum zone in the eastern South Pacific Ocean[J]. *Deep Sea Res, Part II*, 2009, 56: 992-1003.
- [40] Bianchi D, Dunne J P, Sarmiento J L, et al. Databased estimates of suboxia, denitrification, and N<sub>2</sub>O production in the ocean and their sensitivities to dissolved O<sub>2</sub>[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 2012, 26: GB2009.
- [41] Körtzinger A, Schimanski J, Send U. High-quality oxygen measurements from profiling floats: A promising new technique[J]. *J Atmos Oceanic Technol*, 2005, 22: 302-308.
- [42] Fiedler B, Fietzek P, Vieira N, et al. In situ CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> measurements on a profiling float[J]. *J Atmos Oceanic Technol*, 2013, 30: 112-126.
- [43] Emerson S, Bushinsky S. Oxygen concentrations and biological fluxes in the open ocean[J]. *Oceanography*, 2014, 27: 168-171.
- [44] Nicholson D P, Feen M L. Air calibration of an oxygen optode on an underwater glider[J]. *Limnol Oceanogr Methods*, 2017, 15: 495-502.
- [45] Weiss R F, Price B A. Nitrous-oxide solubility in water and seawater[J]. *Mar Chem*, 1980, 8: 347-359.

## Sensor principle and quality control of the dissolved oxygen data observed using Argo floats

LIU Ye, XING Xiao-gang

(Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China)

**Received:** Nov. 2, 2018

**Key words:** Argo floats; dissolved oxygen; quality control; aerial measurement; climatology-based correction method

**Abstract:** Argo floats have become the major source of marine dissolved oxygen data and have acquired more than 130 thousand profiles of global oceans up to July 2018. However, the oxygen data quality control still exhibits some deficiencies. Here, we introduced a measurement principle for the oxygen sensors on the Argo floats, the main source of the data errors, and the following two types of correction methods: climatology-based and In-air-measurement-based. We further addressed some unresolved issues with respect to the Argo-based oxygen data quality control: ① The In-air measurements of some floats are not viable for determining the correction coefficient because the sensors on the floats are not adequately elevated to observe the oxygen concentration in the air; ② two current correction methods use the average value as the correction coefficient, which is vulnerable to an abnormal value. Therefore, we suggest the use of the median value; and ③ most importantly, there is no method for detecting and eliminating the abnormal profiles from all the Argo-observed oxygen datasets.

(本文编辑: 丛培秀)