

深水多种溶解性气体原位同步测定方法及其在三峡水库的初步应用*

李浩^{1,2}, 杨正健^{1,3,4**}, 黄亚男⁵, 李晓玲^{1,2}, 韦武昌¹, 魏辰宇^{1,6}, 刘鑫宁⁷, 刘德富¹

(1: 水利部长江上中游水库群调度运行对河流生态系统影响要素野外科学观测研究站, 宜昌 443002)

(2: 三峡大学生物与制药学院, 宜昌 443002)

(3: 郑州大学生态与环境学院, 郑州 450001)

(4: 三峡库区生态环境教育部工程中心, 宜昌 443002)

(5: 三峡大学水利工程博士后科研流动站, 宜昌 443002)

(6: 武汉大学水利水电学院, 武汉 430000)

(7: 中国长江三峡集团有限公司流域枢纽运行管理中心, 湖北 宜昌 443000)

摘要: 水体溶解性气体是生物地球化学反应的标志性产物, 对水生态系统演变过程具有重要指示作用, 但传统顶空平衡取样测定法因易受空气干扰, 存在样品减压脱气和检测精度不高等问题。针对这一问题, 本研究提出了一套可实现深水多种溶解性气体原位同步测定的方法, 并利用该方法测定了三峡水库水体溶解性气体分布特征。结果表明, 本研究方法能够实现甲烷(CH₄)、氮气(N₂)、氧气(O₂)、氩气(Ar)和二氧化碳(CO₂)五种关键溶解性气体的原位同步高精度测定, 测定深度最高可达百米级。通过多温度、多浓度系统标定, 为上述五种气体建立了高精度校准模型, 仪器读数的最小分辨率为1 ppm。相较于传统顶空平衡取样测定法, 本研究方法克服了空气干扰、样品减压脱气和检测精度不高等固有缺陷, 显著提升了数据保真度。与商业高精度仪器(Picarro 温室气体仪、水质多参数仪)的野外同步对比验证结果显示出极高的一致性(R²>0.96, 一致性相关系数CCC>0.98), 充分证明了其测量结果的准确性和可靠性。在时效性、高分辨率以及监测效率方面, 本方法实现了对传统方法的全面超越。通过本方法在三峡水库澎溪河库湾的现场应用中, 成功获取了42km纵向断面的高分辨率气体二维分布图谱。结果清晰揭示了夏、秋季库湾内强烈的垂直分层、大范围的底层缺氧, 以及与之耦合的CO₂和CH₄的显著累积, 精准定位了强烈的生物地球化学活动热点。本研究发展的原位监测技术不仅在准确性上与传统方法相当, 更在数据保真度、时空分辨率和监测效率上实现了全面超越, 可为温室气体排放评估、水质管理、水体氮循环以及复杂水环境物质循环与生态演变规律研究等领域提供创新性的技术支撑。

关键词: 深水溶解性气体; 原位同步测定; 膜进样质谱; 三峡水库; 澎溪河

An In-situ Method for the Simultaneous Determination of Multiple Dissolved Gases in Deep Waters and Its Preliminary Application in the Three Gorges Reservoir

Li Hao^{1, 2}, Yang Zhengjian^{1, 3, 4**}, Huang Yanan⁵, Li Xiaoling^{1, 2}, Wei Wuchang¹, Wei Chenyu^{1, 6}, Liu Xinling⁷, Liu Defu¹

(1: Field Scientific Observation Station on Key Factors Affecting River Ecosystems from Reservoir Operation in the Upper-Middle Yangtze River, Ministry of Water Resources, Yichang 443000, P.R.China)

(2: College of Biology and Pharmacy, China Three Gorges University, Yichang 443000, P.R.China)

(3: College of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, P.R. China)

* 2025-10-09 收稿; 2026-01-04 收修改稿。

国家自然科学基金重点项目 (U25A20361)、国家自然科学基金项目 (52409097)、中国长江三峡集团有限公司科研项目 (0704253)、高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目 (T2023003) 和长江上中游水库群调度运行对河流生态系统影响要素野外科学观测研究站开放基金项目 (2025SLBZ01) 联合资助。

**通信作者; E-mail: yangzj1984@ctgu.edu.cn

(4: Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Yichang 443002, P.R.China)

(5: Post Doctoral Research Station of Hydraulic Engineering of Three Gorges University, Yichang 443002, P.R.China)

(6: College of Water Resources and Hydropower, Wuhan University, Wuhan 430000, P.R.China)

(7: Yangtze River Basin Operation Management Center, China Three Gorges Co. Ltd., Yichang 443000, P.R.China)

Abstract: Dissolved gases serve as key byproducts of biogeochemical reactions and are critical indicators of aquatic ecosystem evolution. However, conventional headspace equilibrium sampling methods are susceptible to atmospheric contamination, decompression-induced degassing, and limited measurement precision. To address these limitations, this study developed an in-situ system for the simultaneous determination of multiple dissolved gases in deep waters and applied it to characterize dissolved gas distributions in the Three Gorges Reservoir. Results show that the proposed method enables high-precision, simultaneous in-situ measurement of five key gases—methane (CH₄), nitrogen (N₂), oxygen (O₂), argon (Ar), and carbon dioxide (CO₂)—at depths of up to 100 meters. High-precision calibration models for these gases were established through systematic multi-temperature and multi-concentration calibration, achieving a measurement resolution of 1 ppm. Compared to traditional headspace sampling, this method effectively eliminates atmospheric interference and decompression-induced degassing, substantially improving data fidelity. Field validation against commercial high-precision instruments (Picarro greenhouse gas analyzer and multi-parameter water quality sondes) showed excellent agreement ($R^2 > 0.96$; Concordance Correlation Coefficient [CCC] > 0.98), confirming measurement accuracy and reliability. Moreover, the proposed technique outperforms conventional methods in real-time response, spatial resolution, and monitoring efficiency. When applied in Pengxi River Bay of the Three Gorges Reservoir, the system successfully generated high-resolution two-dimensional distribution profiles along a 42-km longitudinal section. Results clearly revealed pronounced vertical stratification, extensive bottom-water hypoxia, and coupled accumulation of CO₂ and CH₄ during summer and autumn, effectively identifying hotspots of intense biogeochemical activity. This in-situ monitoring technology achieves accuracy comparable to traditional laboratory methods while offering superior data fidelity, spatiotemporal resolution, and monitoring efficiency, providing innovative technical support for greenhouse gas emission assessment, water quality management, aquatic nitrogen cycling, and the study of material cycling and ecological evolution in complex aquatic environments.

Keywords: Deep-water dissolved gases; In-situ simultaneous determination; Membrane inlet mass spectrometry; Three Gorges Reservoir; Pengxi River

水体溶解性气体是水生态系统物质循环与温室气体排放的重要载体,其时空变化不仅反映水体健康状况,还对水华预警、海洋油气勘探以及全球气候变化研究具有重要意义^[1-4]。其中,溶解氧是水生生物呼吸及水体自净能力的核心指标^[5]; N₂参与水体氮循环^[6];而 CO₂和 CH₄作为关键温室气体,其在水体中的溶解与释放过程直接影响区域及全球碳收支平衡和气候系统^[7]。因而,获取高时空分辨率、准确的多组分溶解气体信息,对于理解水生态过程、评估水质与预测气候变化趋势具有不可替代的科学价值。

然而,传统检测技术(如气相色谱法、电化学传感器)依赖实验室分析,需要经过采样、运输和预处理等环节,不仅导致数据滞后数小时至数天,还易因减压脱气、氧化反应等造成结果失真^[8-10]。在内陆深水水库或湖泊环境中,上述传统检测技术的局限性依然显著,较高静水压力下的样品在提升至水面接触大气后易发生气体逸散,离散式采样的空间分辨率不足,难以准确反映三维分布特征^[11-13]。目前的新兴技术虽然在单一气体的高精度监测上有所突破,但能够同步测量多种气体的手段仍有限,仅膜进样质谱仪、气相色谱仪与 Picarro 温室气体分析仪等少数设备经过技术优化后具备该能力^[14-16]。

质谱技术因其高灵敏度与多组分同步检测优势,在溶解气体原位分析中展现出巨大潜力^[8, 11, 17]。但现有装置仍面临瓶颈:多数系统采用外接半透膜进行水气分离,容易堵塞且难以长时间连续运行^[18-20];膜进样效率受温度影响显著,在深水宽温区条件下需额外的温度补偿^[21];传统潜水泵采样受管长与流速限制,不适应深水长距离输水,并可能扰动水体而影响测量精度。

针对上述技术难题,本文拟基于亨利定律、道尔顿分压定律与静态顶空法原理,通过集成新型水气分

离装置^[22]、双蠕动泵协同采样系统、高精度膜进样质谱分析仪以及多参数水质传感器等关键技术，构建一套集成的深水溶解性气体现场连续采样观测系统及其方法^[12, 23]。其目的在于解决传统离线采样带来的样品失真、多气体无法同步测量以及现有原位质谱系统膜堵塞、温度依赖性强和长距离采样受限等问题。通过多温度、多浓度的系统标定与校准，验证该装置在深水复杂环境条件下实现多种溶解气体高精度、高分辨率同步测量的可靠性。最终将该方法应用于水体垂直剖面观测与走航监测，为水库、湖泊等深水环境的温室气体排放评估、水质管理（特别是缺氧动态）以及水体氮循环等生物地球化学过程研究提供强有力的技术支持。

1 材料与方法

1.1 装置设计与技术原理

1.1.1 装置设计 本研究基于自主研发的一体化深水溶解性气体原位测定装置，能够对不同深度的水体剖面中多种溶解性气体进行连续、快速的在线分析（图 1）。该装置由水样采集单元、水气分离单元和气体分析单元三部分组成。首先，在水下采样端，一台大流量蠕动泵通过 PU 管道将目标深度的水样持续输送至水面分析平台。采样入口集成了多参数水质仪（YSI，美国），能够实时记录取样点的温度、深度、电导率和溶解氧等环境参数。为避免空气混入，水样在出水口处首先经过一个反“L”型泄压溢流口，再由另一台微量蠕动泵以 mL/min 级的恒定低流速从溢流口底部提取未受干扰的水样进入水气分离模块^[22]。双泵协同工作，可稳定维持管路内的水压，并确保样品与大气隔绝。在水气分离模块内，精密流量计控制的高纯度氮气以恒定流速作为载气，与水样在专门设计的流动腔体中按固定比例充分接触。由于水相中各目标气体的分压远高于载气分压，在浓度梯度驱动下，溶解气体迅速从液相转移至气相，形成与原位水体溶解气体浓度成正比的平衡顶空。整个流程水样未与外界接触，有效避免了传统取样过程中因压力骤降或温度波动引起的样品失真。分离后的气体样品直接导入膜进样质谱仪（Mini-Ruedi，英国）进行在线分析。质谱仪对混合气体实现实时电离和检测，同步获取各目标气体的浓度数据。仪器输出信号经本装置专用校准公式处理后，即可得出水体中各溶解性气体的含量。上述各单元环环相扣，构成了一条自动化、无缝衔接的分析链路，确保了监测数据的高时效性、连续性与高保真度。

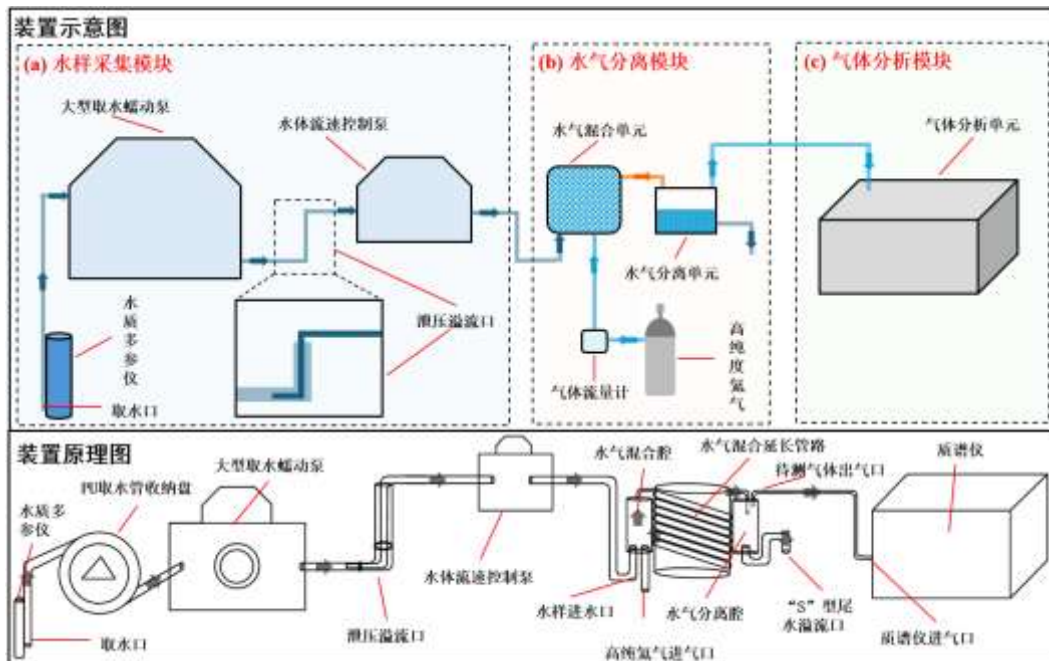


图 1 深水溶解性气体组分的测定装置原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for the in-situ determination of dissolved gas components in deep water

1.1.2 技术原理 本装置实现深水溶解性气体原位准确测量的核心技术原理，基于气液平衡热力学定律、动态压力、温度补偿模型及仪器响应校准算法，通过数学公式推导与参数修正，从理论层面确保测量数据的准确性，具体推导如下：

深水环境中，溶解性气体的气液分配遵循亨利定律，但需同步修正温度（T）与压力（P）对气体溶解度的影响，本研究参考了 Xiao 等人提出的系统原理，采用基于亨利定律的气液平衡模型^[23]：

$$C_w = \frac{P_g}{H(T)} \quad (1)$$

式中： C_w 为水体中目标溶解气体的真实浓度（mol/L）； P_g 为气相中目标气体的分压（atm）； $H(T)$ 温度依赖的亨利常数（atm·L/mol）。

本装置的水气分离模块采用“高纯氦气载气-流动腔体平衡”设计，载气与水样按固定比例充分接触，溶解气体在浓度梯度驱动下从水相转移至气相，形成与水相浓度成正比的平衡顶空。结合物料守恒与亨利定律，可推导出水体溶解气体浓度的计算式：

$$C_w = \frac{(C_g - C_{bg}) \cdot Q_g \cdot R \cdot T}{Q_w \cdot P_0} \cdot k_H(T) \quad (2)$$

式中： C_w 为水体中目标溶解气体的真实浓度（mol/L）； C_g 为质谱仪测得的载气与气体混合物中目标气体浓度（ppm）； C_{bg} 为高纯氦气中目标气体的背景浓度（ppm）； Q_g 、 Q_w 分别为载气流量与水样流量（L/min），由精密流量计实时控制，确保气液接触比恒定^[23]； P_0 为大气压（Pa），由水面平台的气压传感器采集，修正大气压力对气相体积的影响； T 为原位水体温度（K）； $k_H(T)$ 为温度修正后的亨利常数（mol/L/atm）； R 为通用气体常数（8.31 J/mol/K）。

质谱仪的检测信号与气相浓度并非完全线性，且受温度影响显著。为消除仪器系统误差，需通过实验室多温度、多浓度标定，建立“信号-温度-浓度”的三维校准模型。为确保校准模型精准选择，采用线性模型、二次模型和交互模型分别进行拟合，选择其决定系数（ R^2 ）最高者作为该种气体的校准公式，三种模型的公式如下：

$$D = a + b \cdot S + c \cdot T \quad (3)$$

$$D = a + b \cdot S + cS^2 + d \cdot T + e \cdot T^2 \quad (4)$$

$$D = a + b \cdot S + c \cdot T + d \cdot S \cdot T \quad (5)$$

式中， D 为水体中目标溶解气体的校准后浓度（mg/L）； S 为质谱仪对目标气体的实测浓度（ppm）； T 为水体原位温度（℃）； a 、 b 、 c 、 d 、 e 为各次项系数。

上述公式共同构成“原位测量-浓度换算-误差修正”的完整理论体系，从各方面确保数据准确，最终通过野外对比验证，证实理论模型的可靠性。

1.2 验证方法

1.2.1 标准标定方法 为消除仪器系统误差，建立质谱仪信号强度与溶解气体绝对浓度之间的定量关系，本研究采用“水袋-顶空平衡法”进行了多点、多温度校准。首先，校准实验设计覆盖了野外监测时可能遇到的环境温度范围，共设置 10℃、15℃、20℃、25℃ 和 30℃ 五个温度组。在每个温度组内，选取了水生态领域研究需求最大的 CH₄、N₂、O₂、Ar 和 CO₂ 五种目标气体，分别配制 5 个不同浓度梯度的标准混合气体，并在每个浓度点制备 3 组平行样品，最终每个温度组设置 15 个校准水袋。

在标准样品制备与顶空平衡过程中，先于密封水袋中精确加入 4L 超纯水，再利用微量进样针注入计算体积的标准混合气体，并补充高纯氦气（He），保证总气体体积恒定为 500mL。将封好的水袋置于摇床中，以 150 rpm 的转速震荡 4h，加速气液传质；随后在相同温度下静置 24h，以确保水相与顶空气相达到充分平衡^[12, 13]。

待平衡完成后，先使用质谱仪测定水袋顶空中各组分的浓度，结合该温度下的亨利常数和亨利定律计算出水体中每种气体的理论溶解浓度，作为真实值；之后排出水袋中所有顶空气体，再将本研究中开

发的原位测量装置与水袋连接，记录对应的质谱信号强度，作为测量值。最后，对各温度、各浓度点的测量值与真实值进行回归分析，分别考察了基础线性模型（式（1））、二次多项式模型（式（2））及交互效应模型（式（3）），并以决定系数（ R^2 ）最高者作为每种气体的最终校准公式。

1.2.2 对照分析方法 为验证所研制装置在野外原位监测中的准确性与可靠性，本研究选取两种已有成熟仪器——水质多参数仪（YSI，美国）和 Picarro 温室气体分析仪（picarroG2508，美国）对所得数据进行了同步对比^[24-27]。首先，将本装置测得的溶解氧浓度与水质多参数仪同步同点位记录的溶解氧值进行线性回归与 Bland-Altman 分析；其次，将本装置对 CH_4 和 CO_2 的原位测量结果与 Picarro 同时段采集的数据开展同样的统计检验。在线性回归中，通过比较决定系数（ R^2 ）、斜率（Slope）与截距（Intercept）评估两法结果的相关性和系统偏差；在 Bland-Altman 一致性分析中，计算差值均值及 95%LoA，以直观图示检验方法间误差分布及一致性。若 R^2 接近 1、Slope 接近 1、Intercept 接近 0，且绝大多数差值落于 95%LoA 范围内，即表明本装置具备与已有仪器相当的测量性能和稳定性。

1.3 研究区概况

1.3.1 研究区简介 本研究区位于长江三峡水库腹地的澎溪河（又名小江）流域，属长江北岸支流。澎溪河全长约 184 km，回水区约 42 km，流域面积约 5173 km²，其河口距三峡大坝约 247 km。河流入库后形成典型的河-湖交互区，三峡水库截流使澎溪河入库段出现宽阔回水区，河库相互作用显著改变原有水动力与水质格局：水位大幅抬升，水流速度明显减缓，底床淤积加剧；上游径流与库水反复交替，导致水体分层结构更加复杂^[28]。

流域用水需求以农业种植和乡镇生活用水为主，上游分布若干小型水电站及砂石采运点，局部河段污染负荷较高。综合自然地理条件与人类活动影响，本研究在澎溪共布设 10 个能够全面覆盖库区影响梯度与上游补给特征剖面采样点（图 2），既能反映库区调水对溶解气体动态的调控作用，又可揭示上游来水对气体组分输入的贡献，为阐明三峡库区水环境-气体循环机制提供坚实基础。

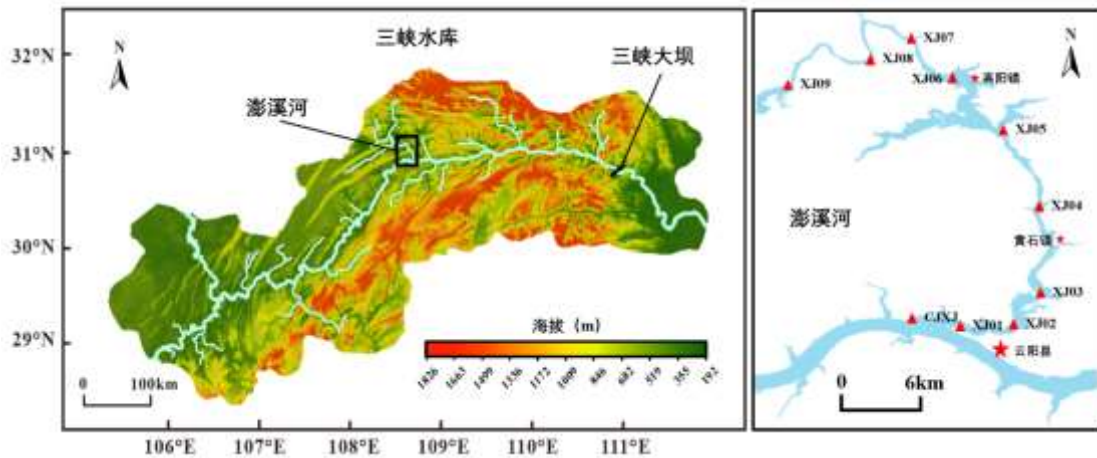


图 2 三峡水库澎溪河采样点位

Fig. 2 Locations of sampling sites in the Pengxi River of the Three Gorges Reservoir

1.3.2 监测方法 选择三峡水库澎溪河作为监测对象，于 2024 年 8-10 月对三峡水库典型支流库湾澎溪河开展每月一次的从河口向上游延伸 42 km 的剖面监测。根据水文及城镇分布情况共设置 10 个监测点位（图 2）。为尽量减少天气变化干扰，10 个点位的监测均在一天内完成。本装置放置于采样船上，在每个点河流中间断面处进行表中底三层监测，水质多参仪布设于装置取水口，同步获取对应水深的水体环境因子数据。

2. 结果与分析

2.1 装置不同气体校准结果

为了实现对深水环境中多种溶解气体（ N_2 、 O_2 、 CO_2 、 CH_4 、Ar）的长期、精准原位测量，必须建立

能够准确反映仪器响应与环境参数间关系的校准模型。本研究通过实验室标定，为每种目标气体建立了包含温度补偿的、高精度校准公式。首先，采用顶空平衡法配制一系列已知浓度的溶解气体标准水样^[12, 13]。标定实验在五个精确控制的恒温点（10°C、15°C、20°C、25°C 和 30°C）下分步进行。在每个温度点，先测定水袋顶空中各组分的气体浓度，然后排空顶空气体，再将不同浓度的标准水样依次通入测量系统，待仪器信号稳定后，记录其对应的原始信号值。

为验证仪器在稳定工况下的基础性能，我们首先对每个恒温点的数据进行了独立的线性回归分析。结果表明在每一个独立的温度条件下，所有目标气体的仪器响应信号与其浓度均呈现出极强的线性关系，所有拟合曲线的决定系数（ R^2 ）均高于 0.98。在确认数据的可靠性后，为了建立一个能够在整个温度范围内通用的校准模型，将每种气体在所有温度下的数据点进行汇总，并采用线性拟合模型、二次多项式模型和交互模型进行拟合与比较。以决定系数（ R^2 ）作为模型的评价指标，为每种气体选取了拟合效果最佳的模型作为其最终的校准公式。同时针对每个气体的最佳校准模型，进行了参数贡献度分析。表 1 详细列出了针对五种气体的最优模型类型、参数贡献度、最终确定的校准公式及其对应的决定系数 R^2 。分析结果表明，对于 N_2 、 CO_2 和 Ar ，包含信号-温度交互效应的交互模型表现出最佳的拟合效果；而对于 CH_4 和 O_2 ，则二次多项式模型能够更好地描述其响应关系（表 1）。

表 1 五种气体溶解性预测模型结果的对比分析

Tab.1 Comparative analysis of calibration models for the concentrations of five dissolved gases

气体	模型	公式	R^2	最佳模型	最佳模型系数贡献度	
					S	T
N_2	线性模型	$D=0.15+5.4\times 10^{-4}\times S-0.012\times T$	0.988	否		
	二次模型	$D=0.14+5.2\times 10^{-4}\times S+3.2\times 10^{-7}\times S^2-0.012\times T+2.0\times 10^{-4}\times T^2$	0.989	否	72.03%	27.97%
	交互模型	$D=0.40+3.6\times 10^{-4}\times S-0.030\times T+4.5\times 10^{-5}\times S\times T$	0.990	是		
CO_2	线性模型	$D=0.078+2.2\times 10^{-3}\times S-0.0041\times T$	0.971	否		
	二次模型	$D=0.070+2.2\times 10^{-3}\times S+4.8\times 10^{-8}\times S^2-0.0038\times T+1.0\times 10^{-4}\times T^2$	0.973	否	94.8%	5.2%
	交互模型	$D=0.16+2.0\times 10^{-3}\times S-0.0085\times T+3.9\times 10^{-5}\times S\times T$	0.974	是		
CH_4	线性模型	$D=0.0042+2.3\times 10^{-4}\times S-3.0\times 10^{-4}\times T$	0.993	否		
	二次模型	$D=0.0085+2.2\times 10^{-4}\times S+2.0\times 10^{-6}\times S^2-6.0\times 10^{-4}\times T+2.7\times 10^{-5}\times T^2$	0.997	是	96.69%	3.31%
	交互模型	$D=0.0038+2.3\times 10^{-4}\times S-3.0\times 10^{-4}\times T+4.8\times 10^{-7}\times S\times T$	0.994	否		
Ar	线性模型	$D=0.015+7.5\times 10^{-4}\times S-2.0\times 10^{-4}\times T$	0.942	否		
	二次模型	$D=0.014+7.4\times 10^{-4}\times S+5.7\times 10^{-8}\times S^2-1.0\times 10^{-4}\times T+4.2\times 10^{-6}\times T^2$	0.946	否	67.15%	32.85
	交互模型	$D=0.0015+6.6\times 10^{-4}\times S+1.5\times 10^{-3}\times T+5.0\times 10^{-5}\times S\times T$	0.957	是		
O_2	线性模型	$D=0.027+7.1\times 10^{-4}\times S+1.2\times 10^{-3}\times T$	0.854	否		
	二次模型	$D=-2.9+7.1\times 10^{-4}\times S+0.32\times T-3.0\times 10^{-3}\times T^2$	0.875	是	48.35%	51.65%
	交互模型	$D=0.022+7.1\times 10^{-4}\times S+1.7\times 10^{-3}\times T+7.6\times 10^{-8}\times S\times T$	0.855	否		

注：D 为校准后计算出的水体溶解气体浓度(mg/L)；S 为质谱仪的原始信号读数(ppm)；T 为水体温度(°C)。

为了深入揭示校准模型中仪器信号 S 与温度 T 对气体浓度计算的独立影响及耦合机制，本研究对五种目标气体（ N_2 、 O_2 、 CO_2 、 CH_4 、 Ar ）的最优校准模型进行了全面的参数敏感性分析（图 3）。分析结果表明：对于采用交互模型的 N_2 、 CO_2 、和 Ar ，其信号灵敏度（ $\partial D/\partial S$ ）并非恒定，而是随温度 T 呈线性变

化，证实了温度通过改变气体溶解度常数及膜渗透特性，动态调节了仪器的响应效率；对于采用二次模型的 O_2 ，其信号灵敏度保持为常数（表现为水平直线），说明仪器在全量程内具有稳定的线性响应，而其温度灵敏度 ($\partial D/\partial T$) 随温度显著下降，验证了引入温度二次项以修正溶解度非线性变化的必要性；对于同样采用二次模型的 CH_4 ，其信号灵敏度随信号强度 S 线性增加，揭示了该气体在高浓度下存在非线性响应增强效应。

通过系统的实验标定与严谨的数据建模，成功为五种目标气体建立了高精度的、包含温度补偿的校准模型。最终选用的校准模型均具有非常高的决定系数，这表明模型能够准确地基于仪器信号和原位温度反演出溶解气体的实际浓度，为实现深水复杂环境下的高精度、多组分溶解气体原位连续监测提供了可靠的算法基础。

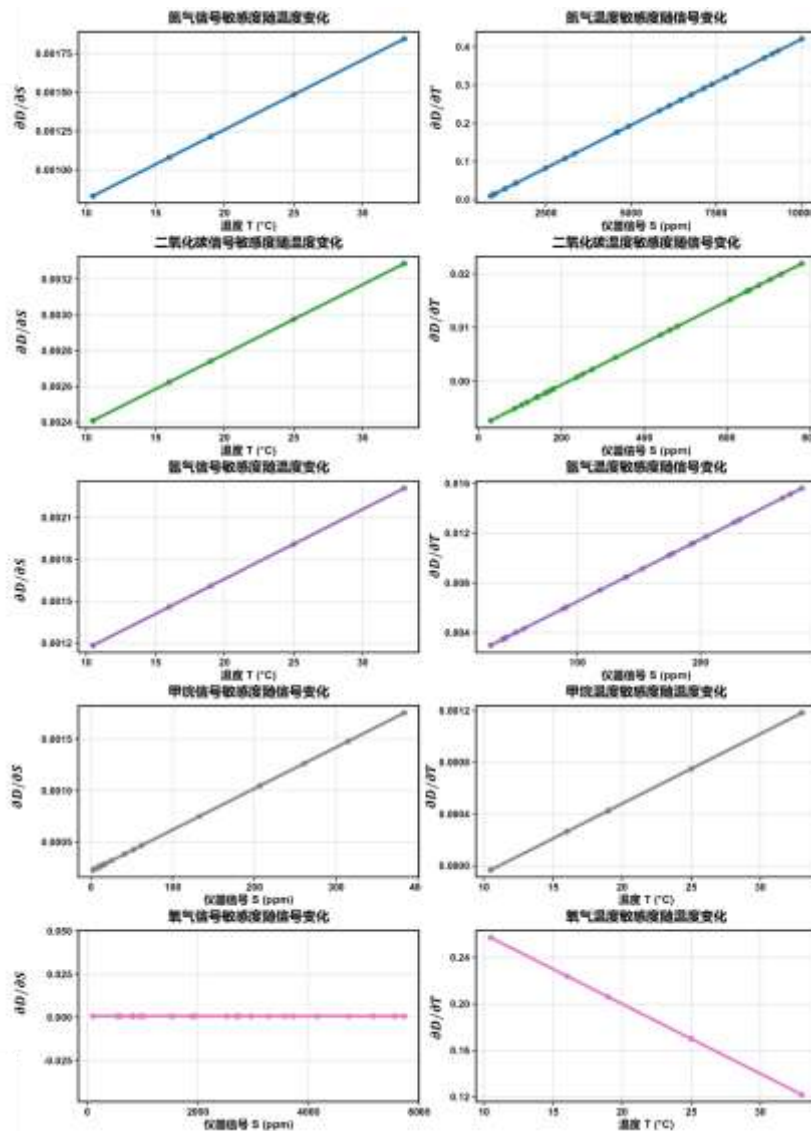


图 3 敏感性分析结果

Fig. 3 Sensitivity analysis of the calibration models for different gases

2.2 与标准方法的对比验证分析

为全面评估本原位监测装置在实际应用中的准确性与可靠性，本研究开展了与现有成熟仪器 picarro

温室气体仪和水质多参数仪的对比验证实验，全面检验其在真实环境样品测量中的综合性能^[24-27]。

线性回归分析结果显示（图 4），本装置与标准方法测量值之间均表现出极强的线性相关性。CH₄ 和 CO₂ 的决定系数（R²）分别高达 0.9617 和 0.9912。其回归方程的斜率（分别为 0.995 和 1.011）均非常接近 1，截距（分别为-2.653×10⁻⁵和-0.018）趋近于 0，这表明两种方法的测量结果不仅高度相关，且不存在显著的比例或系统偏移误差。在 Bland-Altman 一致性分析中（图 4），两种气体的平均偏差（Bias）均接近于零，表明系统性误差极小。其一致性相关系数（CCC）分别达到了 0.9802 和 0.9954，均非常接近 1 的理想值，证明本装置测量结果与标准方法具有高度的一致性。

鉴于质谱仪和 picarro 温室气体仪等分析仪器均需将水样采集至水面以上进行分析，为验证本装置在不同水深测得气体浓度与其原位真实浓度差异，另选用了可以原位连续测得水体不同水深溶解氧浓度的高精度水质多参数仪进行对比。线性回归分析显示，本装置与标准多参数仪的测量值之间具有优异的线性关系，决定系数 R²=0.9856。回归方程为 y=0.993x+0.050，其斜率（0.993）和截距（0.050）分别非常接近理想值 1 和 0，证明了测量结果的高准确度。Bland-Altman 一致性分析进一步证实了两种仪器的高度一致性。平均偏差（Bias）为-0.007，表明两者间无系统性偏差。95%一致性界限（LoA）位于-0.845 到 0.831 之间，同时，一致性相关系数（CCC）高达 0.9928，这为两种仪器测量结果可相互替代提供了强有力的统计学支持。

通过与其他现有成熟仪器的对比验证，表明本研究开发的原位监测装置能够抵抗各项干扰，准确测量目标溶解气体的浓度，并满足对深水环境进行长期、精准、多参数原位监测的严苛要求。

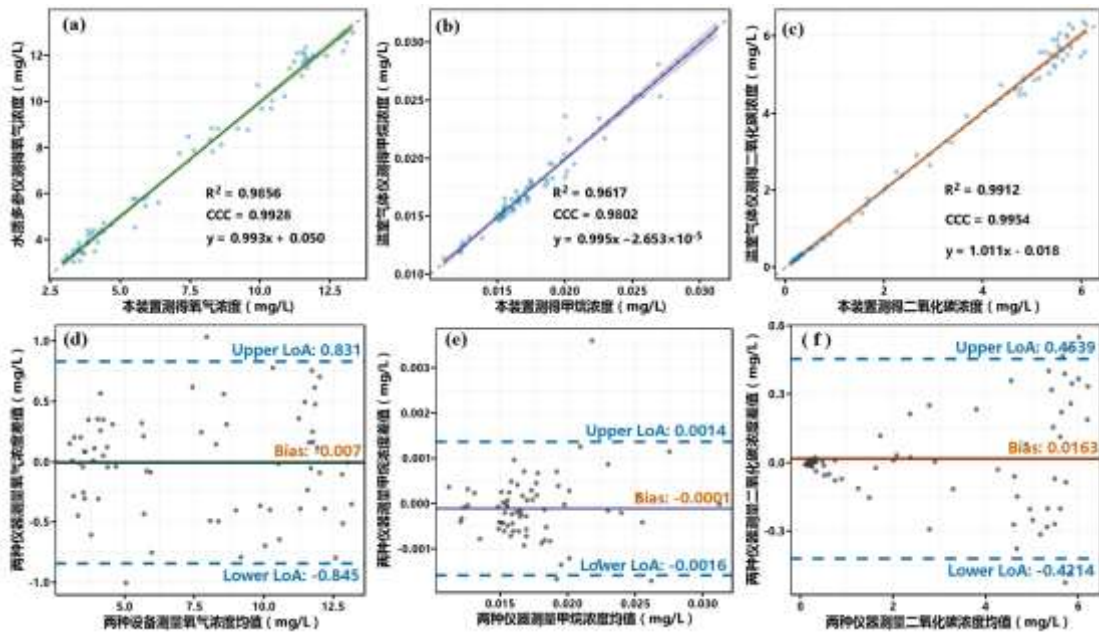


图 4 本装置与其他仪器的线性回归分析和 Bland-Altman 分析结果 ((a, d) 本装置与水质多参数仪测得溶解氧浓度的线性相关与一致性分析; (b, e) 本装置与 Picarro 测得甲烷浓度的对比与一致性分析; (c, f) 本装置与 Picarro 测得二氧化碳浓度的对比与一致性分析。)

Fig. 4 Comparison of measurement results between the proposed device and commercial instruments using linear regression and Bland-Altman analysis ((a, d) Linear correlation and consistency analysis of dissolved oxygen concentrations measured by the proposed device and a multi-parameter water quality sonde; (b, e) Comparison and consistency analysis of methane concentrations measured by the proposed device and the Picarro analyzer; (c, f) Comparison and consistency analysis of carbon dioxide concentrations measured by the proposed device and the Picarro analyzer.)

2.3 三峡水库澎溪河库湾水体溶解性气体空间分布

8 月至 10 月的监测结果清晰显示，澎溪河库湾内溶解气体浓度具有显著的空间异质性，主要体现在

强烈的垂直分层结构以及沿库湾轴线的清晰纵向梯度。这一特征与大型水库支流在特定水文条件下常见的环境格局高度一致。

整个监测期内，澎溪河库湾水体的溶解氧均表现出明显的垂直分层（图 5(a)、图 6(a)、图 7(a)）。水体表层溶解氧浓度相对较高，主要得益于水-气界面的复氧作用以及浮游植物的光合作用^[29, 30]。然而，随着水深增加，溶解氧浓度迅速下降，在库湾中上游的近底层水体中普遍形成大范围的缺氧甚至厌氧区^[31, 32]。具体而言，8 月份水体表层溶解氧含量普遍较高，例如在 42 km 断面表层水体中观测到高达 18.34 mg/L 的溶解氧，但在深水区则急剧降低，如 14 km 断面-31 m 深度仅为 0.098 mg/L，显示出底层水体严重的 O₂ 亏损状况（图 5(a)）。9 月份的表层溶解氧浓度则相对稳定，普遍在 8.0 mg/L 左右；但与 8 月类似，深层水体中同样存在显著的缺氧现象，例如在 20 km 断面-31 m 深度，溶解氧浓度低至 0.34 mg/L（图 6(a)）。进入 10 月份，水体表层溶解氧浓度从河口（0 km 处）的 9.31 mg/L 逐渐向上游（42 km 处）降至 5.31 mg/L；而底部水体，尤其是在 24 km 断面-36 m 深度和 42 km 断面-28 m 深度，溶解氧浓度持续低于 3 mg/L，分别为 3.01 mg/L 和 2.27 mg/L，确认了广泛的底层缺氧状态（图 7(a)）。三个月的观测结果一致表明，澎溪河库湾底层水体的持续缺氧状态是由旺盛的有机物分解活动消耗大量 O₂ 所致。

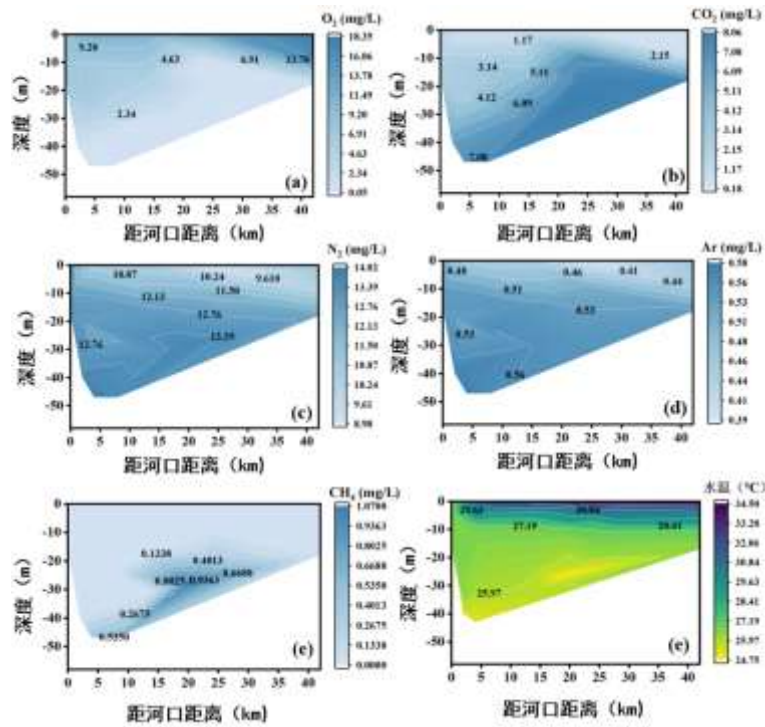


图 5 三峡水库澎溪河库湾 8 月水体溶解性气体及水温空间分布规律

Fig. 5 Spatial distributions of dissolved gases and water temperature in the Pengxi River Bay of the Three Gorges Reservoir in August

CO₂ 和 CH₄ 是水体生物地球化学活动的重要产物，其分布与溶解氧呈现出显著的负相关关系，尤其是在底层缺氧环境中表现出明显的累积（图 5(b)(e)、图 6(b)(e)、图 7(b)(e)）^[7]。8 月份，表层水体 CO₂ 浓度较低（例如 20 km 断面表层为 0.196 mg/L），但在深水区则显著累积，在 20 km 断面-28 m 深度达到高达 8.05 mg/L 的峰值（图 5(b)）。9 月份的 CO₂ 分布模式与 8 月类似，表层浓度较低（例如 28 km 断面表层为 0.26 mg/L），而深层水体中则有显著的富集，特别是在 20 km 断面-31 m 深度达到 7.21 mg/L（图 6(b)）。10 月份的观测结果显示，CO₂ 浓度呈现表层低、底层高的特征，且在纵向上从河口向库湾上游增加。尤其是在缺氧的底层水体中，CO₂ 浓度显著累积，在 42 km 断面-28 m 深度达到 5.786 mg/L（图 7(b)）。三个月的数据均清晰揭示了底层水体因强烈的有机物分解而释放大量 CO₂ 的生物地球化学过程。

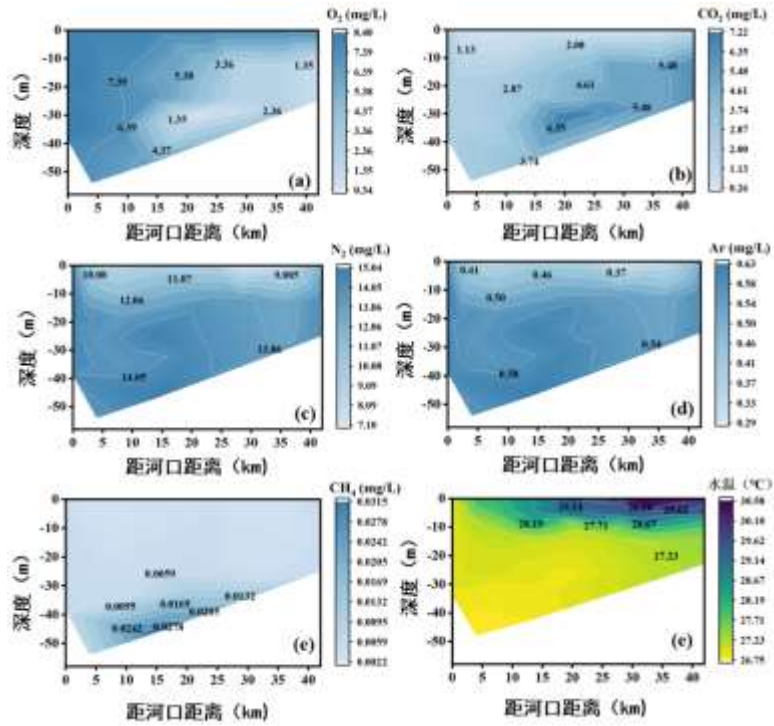


图6 三峡水库彭溪河库湾9月水体溶解性气体及水温空间分布规律

Fig. 6 Spatial distributions of dissolved gases and water temperature in the Pengxi River Bay, Three Gorges Reservoir in September

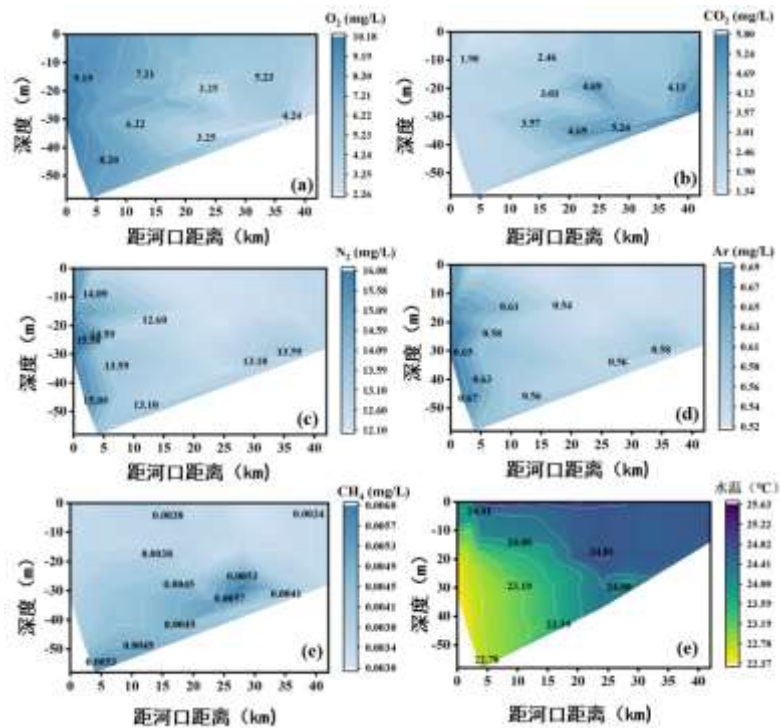


图7 三峡水库彭溪河库湾10月水体溶解性气体及水温空间分布规律

Fig. 7 Spatial distributions of dissolved gases and water temperature in the Pengxi River Bay, Three Gorges Reservoir in October

CH₄ 作为厌氧环境的直接产物，其分布进一步证实了库湾底部的强还原环境。8 月份，CH₄ 在表层水体中维持极低的背景浓度水平（例如河口断面表层为 0.0042 mg/L）。然而，在近底层水域，其浓度随水深的增加而显著升高，特别是在 20 km 断面-28 m 深度观测到高达 1.069 mg/L 的极高值^[33]；此外，在 4 km 断面-47 m 和 8 km 断面-47 m 深度也分别达到了 0.419 mg/L 和 0.561 mg/L，这表明沉积物中的产 CH₄ 活动在夏季尤其活跃（图 5(e)）。9 月份，表层 CH₄ 浓度仍保持在较低水平（例如 28 km 断面表层为 0.0022 mg/L），而底层水体的 CH₄ 浓度也呈现升高趋势，但在数值上低于 8 月份的峰值，例如 14 km 断面-47 m 深度达到 0.0315 mg/L（图 6(e)）。10 月份，表层水体 CH₄ 浓度同样维持在极低的背景值（例如 28 km 断面表层约为 0.003 mg/L），但在底层水体中仍有积累，例如在 28 km 断面-29 m 深度达到 0.0060 mg/L，但其浓度水平总体低于 8 月和 9 月（图 7(e)）。CH₄ 浓度的垂直分层与缺氧区的空间分布高度吻合，进一步印证了水体底部强烈的厌氧生物地球化学过程，且其强度随季节（温度）变化而有所差异。

N₂ 与 Ar 主要受水体物理溶解过程的影响，如温度和压力，因此它们的空间分布格局在三个月内均表现出高度相似性（图 5(c)(d)、图 6(c)(d)、图 7(c)(d)）^[6,34]。它们均呈现出随水深增加而浓度升高的垂直分层，以及从河口向库湾上游逐渐降低的纵向梯度。这反映了深水区较高的压力和通常较低的温度有利于气体溶解，而纵向梯度可能与库湾水体与三峡干流主体之间的水文交换关系以及库湾内部的温度梯度有关。具体来看，8 月份，N₂ 浓度范围约为 8.99 mg/L 至 14 mg/L，Ar 浓度范围约为 0.38 mg/L 至 0.57 mg/L（图 5(c)(d)）。9 月份，N₂ 浓度在约 7.11 mg/L 至 15.02 mg/L 之间波动，Ar 浓度在约 0.28 mg/L 至 0.62 mg/L 之间（图 6(c)(d)）。10 月份的 N₂ 浓度范围约为 12.14 mg/L 至 16.06 mg/L，Ar 浓度范围约为 0.52 mg/L 至 0.69 mg/L（图 7(c)(d)）。对比三个月的数据，N₂ 和 Ar 的浓度在 10 月份普遍略高于 8 月和 9 月，这与秋季水温下降导致气体溶解度增加的物理规律相符。这种一致的分布模式进一步验证了这两种气体受物理过程主导的特性。

为验证底层 O₂ 亏损由有机质分解驱动的假设，本研究构建了基于 CO₂、CH₄ 和温度的生物地化模型。表底层浓度差值分析显示，ΔO₂ 与 ΔCO₂ 呈显著正相关（ $r = 0.596, p < 0.001, n = 28$ ；图 8），且实测斜率接近 Redfield 化学计量比（理论值 0.77），表明底层 O₂ 消耗主要源于有机质好氧呼吸。ΔO₂ 与 ΔCH₄ 也呈显著正相关（ $r = 0.554, p = 0.002$ ），但相关性弱于 CO₂，反映厌氧代谢在极度缺氧区的局部贡献。多元回归模型进一步量化了各因素对底层 O₂ 的相对贡献（ $R^2 = 0.636, p < 0.001$ ）： $O_2 = -33.31 - 1.452 \times CO_2 - 1.581 \times CH_4 + 1.845 \times T$ 。结果显示，CO₂ 对 O₂ 呈极显著负效应（ $\beta = -1.452, p < 0.001$ ），即 CO₂ 浓度每增加 1 mg/L，底层 O₂ 降低约 1.45 mg/L；而 CH₄ 的独立贡献不显著（ $p = 0.600$ ），表明控制其他因素后，厌氧代谢对水体平均 O₂ 的影响有限。偏效应分析（图 8）进一步证实 CO₂ 是驱动底层 O₂ 亏损的主导因子，支持了有机质好氧分解的主控机制。

8-10 月连续的现场观测成功捕捉到了澎溪河库湾溶解性气体精细且动态的空间分布结构。结果表明，该库湾水体在整个监测期内均存在显著的垂直分层和纵向梯度。底层水体普遍呈现严重的缺氧状态，并伴随着 CO₂ 和 CH₄ 的大量累积，显示出强烈的生物地球化学活动，尤其是在夏季（8 月）表现得最为剧烈。而 N₂ 和 Ar 则主要受物理溶解过程控制，其浓度随水深增加而升高，并随季节变化与温度呈现负相关。此外，在流经高阳镇范围（距河口约 24-25 km）时，O₂、CO₂ 和 CH₄ 在不同月份都出现了明显的异常波动，这可能与该区域居民的生产生活活动带来的有机物输入密切相关。这些结果不仅充分验证了本原位监测装置在复杂野外环境中进行多参数、高分辨率同步测量的可靠性与有效性，也为深入理解库区支流水环境演变规律及其对温室气体排放的贡献提供了宝贵的数据支持。

3. 讨论

3.1 深水多种溶解性气体原位同步测定的方法优势分析

深水环境中溶解性气体的精确监测，对于理解全球碳循环、氮循环以及水生生态系统能量流动具有不可替代的科学意义^[1-4]。CH₄ 和 CO₂ 作为强效温室气体，其水体通量对气候变化具有重要影响^[7]；溶解氧是水生生物生存的基础，并指示水体氧化还原状态^[5]；而 N₂ 和 Ar 的精确测量则能揭示水体物理混合过程和

微生物活动^[6]。然而，深水环境的特殊性，如高压、低温和强分层，使得传统溶解气体测量方法面临严峻挑战，亟需开发能够提供原位、同步、高精度数据的创新技术。

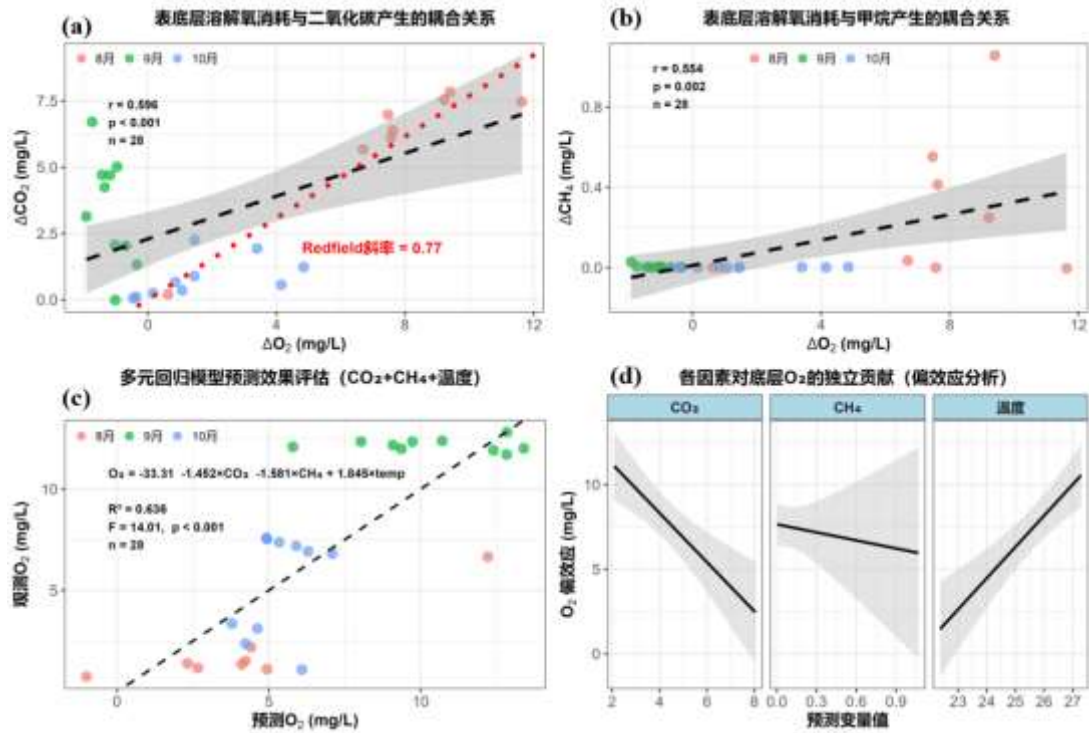


图 8 澎溪水库湾底层溶解氧亏损的生物地化驱动模型分析 ((a) 表底层溶解氧消耗与二氧化碳产生的耦合关系。红色虚线为 Redfield 化学计量斜率(0.77); (b) ΔO_2 与甲烷产生(ΔCH_4)的耦合关系; (c) 基于 CO_2 、 CH_4 和温度的多元回归模型预测效果, 虚线为 1:1 完美拟合线; (d) 各环境因子对底层 O_2 的偏效应分析, 固定其他变量在中位数时的独立贡献曲线, 灰色阴影为 95%置信区间。)

Fig. 8 Analysis of biogeochemical drivers for bottom water dissolved oxygen depletion in the Pengxi River Bay ((a) Coupling relationship between surface-bottom dissolved oxygen consumption and carbon dioxide production. The red dashed line represents the Redfield stoichiometric slope (0.77); (b) Coupling relationship between ΔO_2 and methane production (ΔCH_4); (c) Prediction performance of the multivariate regression model based on CO_2 , CH_4 , and temperature (dashed line indicates 1:1 perfect fit); (d) Partial effect analysis of environmental factors on bottom O_2 , showing independent contribution curves with other variables fixed at their medians; grey shading indicates the 95% confidence interval.)

目前, 应用于溶解气体测定的方法主要包括传统离线实验室分析、单参数原位传感器、Picarro 温室气体分析仪以及水质多参数仪 (表 2)。传统离线实验室分析, 如气相色谱法, 虽然能够分析多种气体组分, 但其时效性低, 数据滞后数小时至数天, 且主要依赖离散采样, 难以捕捉水体快速动态变化^[12, 35-37]。需要指出的是, 传统离散采样方法在深水样品采集中面临一些技术挑战。深水采样过程中的压力变化可能影响 CH_4 等挥发性气体的浓度^[38]。此外, 样品的转移、储存和运输过程也需要严格的质量控制以避免污染或微生物活动引起的浓度变化^[39]。单参数原位传感器, 例如溶解氧 (DO) 探头, 虽然能够提供实时数据并有效避免样品扰动, 但其核心局限在于气体组分单一, 无法满足多气体同步监测的需求^[40]。研究者无法通过这类传感器同时获取温室气体、 N_2 或 Ar 数据, 从而限制了对多组分气体间复杂生物地球化学耦合关系的深入探索。Picarro 温室气体分析仪对 CH_4 和 CO_2 等特定气体具有极高精度, 但其主要针对部分温室气体, 无法提供全面的溶解气体信息^[15, 16]。而水质多参数仪虽然能原位监测 O_2 及其他水质参数, 同样受限气

体组分单一，无法同步获取 N₂、CH₄、CO₂、Ar 等关键溶解气体浓度^[25]。近年来出现的使用质谱仪结合潜水泵和半透膜进行分析的方法也存在样品干扰大、采样精度低、采样效率低下等特点^[41-43]。这些现有方法的局限性，使得深水溶解气体研究在时效性、连续性、多组分同步性以及数据原位准确性等方面，长期以来面临瓶颈。

针对现有方法的不足，本研究自主研发的原位同步测定装置展现出显著的性能优势。该装置能够实现 N₂、O₂、CO₂、CH₄、Ar 等多种溶解性气体的原位、同步、高精度监测，在深水溶解气体研究领域具有突破性意义。首先，本装置通过创新性的双泵协同与密闭流路设计（图 1），最大程度地规避了采样过程中因压力变化引起的样品扰动和气体逸散风险，确保了测量数据的高度原位性和准确性。其次，其极高的时效性和连续性，体现在不仅能够进行垂向分层观测，还能支持走航监测，这使得研究人员能够以极高的高分辨率，实时捕捉深水溶解气体浓度在空间和时间上的快速动态变化，有效弥补了传统离线方法数据滞后和离散的缺陷。最为关键的是，本装置提供的多气体同步测量功能，为深入解析水体复杂的生物地球化学过程提供了独特工具。例如，利用物理惰性气体 Ar 作为物理溶解过程的保守示踪剂，可精准校正 N₂ 的物理溶解部分，从而分离并量化反硝化作用等生物过程产生的过量 N₂，极大地提升了水体氮循环研究的准确性。同时，通过同步获取 O₂、CH₄ 和 CO₂ 的数据，研究者能够更直接、更全面地理解水体氧化还原环境与温室气体生成及消耗之间的内在关联。本研究装置的综合优势，使其成为深入理解深水生物地球化学过程、评估水生态系统健康状况及预测全球气候变化响应的强大技术支撑。

表 2 不同溶解性气体测量方法的比较

Table 2 Comparison of different methods for the determination of dissolved gases

对比维度	传统离线实验室分析 ^[12, 35, 36]	单参数原位传感器 (DO 探头) ^[40]	Picarro 温室气体仪 ^[15, 16]	水质多参数仪 ^[25]	本研究原位监测装置
可测指标	多种气体	O ₂	CH ₄ 、CO ₂ 、NO ₂	O ₂ 、水质参数	N ₂ 、O ₂ 、CO ₂ 、CH ₄ 、Ar 等多种气体
时效性	低	高	中高	高	极高
连续性	低	高	高	高	极高（剖面、走航）
样品扰动风险	极高	极低	低	极低	极低（双泵+密闭流路）
精度	高（0.1 mg/L）	高（0.1 mg/L）	极高（1 ppm）	高（0.1 mg/L）	极高（1 ppm）
核心局限	数据滞后、样品失真	气体组分单一	仅监测部分温室气体	气体组分单一	装置体型大、初期成本投入高
核心优势	可分析的气体种类较多	原位监测、避免样品扰动	对 CH ₄ 和 CO ₂ 具有极高精度	原位监测、避免样品扰动、可同步监测水质参数	原位、多气体、高精度监测

3.2 深水多种溶解性气体原位同步测定的方法应用前景

本研究开发的原位同步测定装置不仅在方法学上具有显著优势，其在多个相关研究领域也展现出广阔的应用前景，特别是在湖泊、水库等大型水体的生物地球化学和环境科学研究中具有重要意义^[1-3]。

湖泊和水库作为重要的温室气体源，在全球碳循环和气候变化中扮演着关键角色。准确量化水体温室气体的排放通量及其驱动机制是当前研究热点^[1, 7]。本装置能够对 CH₄ 和 CO₂ 进行高分辨率的原位测量，尤其是在深水缺氧区（如图 5(b)(e)、图 6(b)(e)、图 7(b)(e)所示），这对于理解水库底层 CH₄ 和 CO₂ 的积累

过程至关重要^[16]。例如,在三峡水库澎溪河库湾的观测中,8月份深水区高达 1.069 mg/L 的 CH₄ 浓度和 8.05 mg/L 的 CO₂ 浓度清晰地揭示了底层沉积物有机质厌氧分解导致温室气体大量生成的现象^[12, 13]。本装置可以实时追踪这些温室气体的时空动态,捕捉季节性或事件性的温室气体爆发式释放,为精确评估水库温室气体排放通量提供关键输入数据,进而完善区域乃至全球的温室气体收支模型^[4, 10]。

溶解氧是评价水体生态健康状况的核心指标。深水缺氧是湖库富营养化的典型症状,严重威胁水生生物生存^[5]。本装置通过连续的溶解氧剖面测量,能够精确描绘水体缺氧层的空间分布和演变规律^[26, 27]。澎溪河库湾 8-10 月持续观测到的底层缺氧甚至厌氧状态(如图 5(a)、图 6(a)、图 7(a)所示),为评估水库水质恶化程度和制定有效管理策略提供了直接证据。结合其他溶解气体(如 CO₂、CH₄)的同步数据,研究者可以更好地理解有机质分解消耗 O₂,进而驱动 CH₄ 和 CO₂ 产生的水生生物地球化学级联效应^[15, 24]。这对于水库调度、增氧措施效果评估以及富营养化治理具有重要的指导意义。

水体氮循环是地球生物地球化学循环的关键组成部分,其中反硝化作用是将活性氮(如硝酸盐)转化为无活性 N₂,从而去除水体中多余氮的重要过程^[3, 6]。通过本装置同步测量 N₂ 和 Ar,研究人员可以利用 Ar 的物理示踪特性,精确区分水体中 N₂ 的物理溶解部分和生物地球化学产生的部分,进而量化 N₂ 变化,估算反硝化速率。这种原位同步测量方法避免了传统方法中样品预处理的复杂性及可能引入的误差^[12, 13]。澎溪河库湾的 N₂ 和 Ar 数据(如图 5(c)(d)、图 6(c)(d)、图 7(c)(d)所示)为未来精确评估该区域的反硝化强度及其对三峡水库氮去除的贡献提供了数据基础,有助于深入理解水库在全球氮循环中的作用^[3, 6]。

除了上述具体应用,本装置在更广泛的复杂水环境研究中也具有巨大潜力。例如,在水库、河口等受人类活动和人文变化影响剧烈的区域,本装置能实时监测气体浓度的快速响应,如澎溪河流经高阳镇范围(距河口约 24-25 km)时, O₂、CO₂ 和 CH₄ 在不同月份都出现了明显的异常波动(图 5、图 6、图 7),这可能是由于城镇生活污水或农业径流带来的有机物输入,导致局部水体耗氧和温室气体产生增加。本装置可以帮助研究者捕捉并分析此类事件性的环境扰动及其对水体气体循环的影响。

虽然本研究的现场验证主要集中在具有强分层特征的深水水库(澎溪河),但该方法的测量原理基于气液平衡热力学定律,理论上不受水体水文流态(分层或混合)的影响。事实上,深水环境的高静水压力和剧烈的温差梯度对监测系统的气密性和温度补偿算法提出了比浅水混合水体更严苛的挑战。本装置在深水极端环境下的成功应用(与标准仪器高度一致),间接证明了其在环境条件相对温和的混合型浅水水体中应用的可行性。当然,为了全面评估该方法在不同类型水体(如浅水湖泊、湍急河流)中的适用性边界,未来的研究将致力于在更广泛的水文条件下开展对比观测。

当前装置采用模块化设计,集成后体积小 0.5 m³,功耗约 500 W。这种能耗主要是由质谱仪的真空泵和深水采样的大功率蠕动泵决定的。虽然该系统在船载剖面观测中表现稳健,但这些物理参数限制了其在紧凑型、能源受限平台上的应用。具体而言,该功耗超出了小型无人艇或浮标的典型负载能力。因此,当前版本最适合有人科考船或有充足电源的平台。此外,装置在复杂环境下的长期连续运行稳定性仍需在未来的工作中进一步测试与提升。未来若要实现无人化部署,需要进行硬件优化以克服这些限制。

总之,本深水多种溶解性气体原位同步测定装置提供了一种前瞻性的研究工具,能够以高精度、高分辨率和多参数耦合的方式,揭示水体中复杂的生物地球化学过程。它的应用将极大地推动温室气体排放机制、水质演变规律、氮循环过程以及其他关键生物地球化学过程的深入研究,为水资源管理和全球环境变化应对提供更为可靠的科学依据。但受现有技术限制,本装置在小型化和无人平台应用方面还需要继续探索。

4. 结论

本研究成功开发并验证了一种深水多种溶解性气体原位同步测定装置,实现了对水体中 CH₄、N₂、O₂、Ar 和 CO₂ 的实时、高分辨率监测。该装置有效解决了传统离散取样方法易受扰动以及单一传感器测量缺乏数据关联性的问题,通过多参数同步原位测量,显著提高了数据精度,增强了对关键生物地球化学过程(包括温室气体产生、溶解氧消耗、反硝化作用等)的解析能力。澎溪河库湾的现场应用结果充分证实了该装置在揭示水体精细空间结构和复杂生物地球化学过程方面的有效性。该装置在温室气体排放评估、水质

管理(尤其是缺氧动态监测)以及水体氮循环研究等领域具有广阔的应用前景,为深入理解和有效应对复杂水环境变化提供了可靠的技术手段。虽然在长期自主运行稳定性提升、非气体理化参数集成拓展以及小型化低功耗设计优化等方面仍存在改进空间,但本装置已为水库生态系统功能研究和环境管理实践提供了有力的技术保障。

5参考文献

- [1] Borges AV, Darchambeau F, Teodoru CR et al. Globally significant greenhouse-gas emissions from African inland waters. *Nature Geoscience*, 2015, 8(8): 637-642. DOI: 10.1038/ngeo2486.
- [2] 郭涛,徐世光,王瑞雪. 气体地球化学在环境资源领域的研究. *内蒙古科技与经济*, 2015(17): 50-51.
- [3] Webb JR, Hayes NM, Simpson GL et al. Widespread nitrous oxide undersaturation in farm waterbodies creates an unexpected greenhouse gas sink. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(20): 9814-9819. DOI: 10.1073/pnas.1820389116.
- [4] Chanu TN, Nag SK, Koushlesh SK et al. Greenhouse gas emission from inland open water bodies and their estimation process—an emerging issue in the era of climate change. *Agricultural Sciences*, 2022, 13(2): 290-306. DOI: 10.4236/as.2022.132020.
- [5] Ali B, Anushka, Mishra A. Effects of dissolved oxygen concentration on freshwater fish: A review. *International Journal of Fisheries and Aquatic Studies*, 2022, 10(4): 113-127. DOI: 10.22271/fish.2022.v10.i4b.2693.
- [6] Casciotti K, Marshall T, Fawcett S et al. Advances in understanding the marine nitrogen cycle in the GEOTRACES era. *Oceanography*, 2024, 37(2): 85-101. DOI: 10.5670/oceanog.2024.406.
- [7] Grasset C, Sobek S, Scharnweber K et al. The CO₂-equivalent balance of freshwater ecosystems is non-linearly related to productivity. *Global Change Biology*, 2020, 26(10): 5705-5715. DOI: 10.1111/gcb.15284.
- [8] Mills G, Fones G. A review of in situ methods and sensors for monitoring the marine environment. *Sensor Review*, 2012, 32(1): 17-28. DOI: 10.1108/02602281211197116.
- [9] Sun CY, Wang DL, Zhang SQ et al. Deep sea methane electrochemical in-situ long-term monitoring technology and its significance in marine environmental survey and gas hydrate exploration. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2019, 43(1): 1-16. DOI: 10.11720/wtyht.2019.1250. [孙春岩,王栋琳,张仕强等. 深海甲烷电化学原位长期监测技术及其在海洋环境调查和天然气水合物勘探中的意义. *物探与化探*, 2019, 43(1): 1-16.]
- [10] Morais TA, Ryan MC. In-well degassing of monitoring wells completed in gas-charged aquifers. *Groundwater*, 2023, 61(1): 86-99. DOI: 10.1111/gwat.13238.
- [11] Zhang LF, Qu K, Wu XE et al. Research progress on in-situ detection technology and device of deep-sea methane and carbon dioxide. *Marine Geology Frontiers*, 2022, 38(3): 1-18. DOI: 10.16028/j.1009-2722.2021.030. [张力夫,曲康,吴祥恩等. 深海甲烷、二氧化碳原位探测技术与装置研究进展. *海洋地质前沿*, 2022, 38(3): 1-18.]
- [12] Wen J, Zang KP, Pan FM et al. Determination of dissolved methane in the Beijing-Hangzhou Grand Canal by automated headspace equilibration-gas chromatography. *China Environmental Science*, 2024, 44(3): 1507-1514. DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20231127.031. [温军,臧昆鹏,潘凤梅等. 自动化顶空平衡-气相色谱法测定京杭运河中溶解甲烷. *中国环境科学*, 2024, 44(3): 1507-1514.]
- [13] Pan FM, Zang KP, Wen J et al. Determination of dissolved hydrogen in water by headspace equilibration gas chromatography and its application. *Environmental Chemistry*, 2025, 44(1): 121-130. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2023072103. [潘凤梅,臧昆鹏,温军等. 顶空平衡-气相色谱法测定水中溶解氢气及其应用. *环境化学*, 2025, 44(1): 121-130.]
- [14] Kim K, Culp JT, Ellis JE et al. Real-time monitoring of gas-phase and dissolved CO₂ using a mixed-matrix composite integrated fiber optic sensor for carbon storage application. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(15): 10891-10903. DOI: 10.1021/acs.est.2c02723.
- [15] Nan RQ, Tian B, Sun WJ et al. Comparative study on accuracy of greenhouse gas analyzer based on LICOR-830 and Picarro G2301. *Journal of Shandong Normal University (Natural Sciences Edition)*, 2024, 39(1): 52-61. DOI: 10.3969/j.issn.1001-4748.2024.01.005. [南瑞琪,田彪,孙维君等. 基于LICOR-830与Picarro G2301的温室气体分析仪精度对比研究. *山东师范大学学报(自然科学*

版), 2024, 39(1): 52-61.]

- [16] Xu ML, Ma JJ, Li JH et al. Temporal and spatial characteristics of greenhouse gas concentration and flux in small water bodies of wetland park. *China Environmental Science*, 2024, 44(8): 4567-4575. DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240221.005. [徐美丽, 马姣娇, 李佳鸿等. 湿地园小型水体温室气体浓度和通量的时空特征. *中国环境科学*, 2024, 44(8): 4567-4575.]
- [17] 王晗. 深海溶解气原位质谱仪研制及高灵敏检测方法研究[学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2024.
- [18] Schlüter M, Gentz T. Application of membrane inlet mass spectrometry for online and in situ analysis of methane in aquatic environments. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2008, 19(10): 1395-1402. DOI: 10.1016/j.jasms.2008.07.021.
- [19] 孙攀攀. 基于光纤倏逝波吸收光谱的水中溶解气体测量技术研究[学位论文]. 长春: 中国科学院大学(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所), 2024.
- [20] 刘鲁寅. 一种海洋多成分探测系统的研究[学位论文]. 青岛: 青岛大学, 2024.
- [21] Liu CJ, Wang H, Song HY et al. Effect of temperature on permeation efficiency of dissolved gas in membrane inlet mass spectrometry. *Journal of Instrumental Analysis*, 2024, 43(5): 770-775. DOI: 10.12452/j.fxcxb.23122401. [刘昌杰, 王晗, 宋海蕴等. 温度对膜进样质谱溶解气渗透效率影响的研究. *分析测试学报*, 2024, 43(5): 770-775.]
- [22] 郑祥旺, 肖尚斌, 刘佳等. 一种甲烷水气混合物的分离装置. 中国专利, CN214019890U, 2021-08-24.
- [23] Xiao S, Liu L, Wang W et al. A Fast-Response Automated Gas Equilibrator (FaRAGE) for continuous in situ measurement of CH₄ and CO₂ dissolved in water. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2020, 24(7): 3871-3880. DOI: 10.5194/hess-24-3871-2020.
- [24] Zellweger C, Emmenegger L, Firdaus M et al. Assessment of recent advances in measurement techniques for atmospheric carbon dioxide and methane observations. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(9): 4737-4757. DOI: 10.5194/amt-9-4737-2016.
- [25] Cai LZ, Gao HW. Survey on the current status of portable multi-parameter water quality analyzers. *Analytical Instrumentation*, 2018 (4): 83-90. DOI: 10.3969/j.issn.1001-232x.2018.04.015. [蔡芦子, 郜洪文. 便携式多参数水质分析仪现状分析. *分析仪器*, 2018 (4): 83-90.]
- [26] Wei Y, Jiao Y, An D et al. Review of dissolved oxygen detection technology: From laboratory analysis to online intelligent detection. *Sensors*, 2019, 19(18): 3995. DOI: 10.3390/s19183995.
- [27] Chen C, Yang ZJ, Wang CF et al. Emission characteristics of greenhouse gases during remediation of small and micro black-odorous water bodies. *China Environmental Science*, 2023, 43(8): 4211-4218. DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20230224.001. [陈成, 杨正健, 王从锋等. 小微黑臭水体修复过程中温室气体排放特征. *中国环境科学*, 2023, 43(8): 4211-4218.]
- [28] Li Z, Guo JS, Fang F et al. One-dimensional hydrodynamic characteristics of Pengxi River backwater area in Three Gorges Reservoir. *Journal of Chongqing University*, 2012, 35(5): 143-150. [李哲, 郭劲松, 方芳等. 三峡水库澎溪河(小江)回水区一维水动力特征分析. *重庆大学学报*, 2012, 35(5): 143-150.]
- [29] Yang F, Ji DB, Wang LJ et al. Vertical distribution characteristics of dissolved oxygen and chlorophyll a in typical tributaries during the impoundment period of the Three Gorges Reservoir. *Environmental Science*, 2020, 41(5): 2107-2115. DOI: 10.13227/j.hjcx.201909026. [杨凡, 纪道斌, 王丽婧等. 三峡水库汛后蓄水期典型支流溶解氧与叶绿素a垂向分布特征. *环境科学*, 2020, 41(5): 2107-2115.]
- [30] Hu P, Yang Q, Yang ZF et al. Experimental study on dissolved oxygen content and its physical influencing factors in water. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2019, 50(6): 679-686. DOI: 10.13243/j.cnki.sxb.20190108. [胡鹏, 杨庆, 杨泽凡等. 水体中溶解氧含量与其物理影响因素的实验研究. *水利学报*, 2019, 50(6): 679-686.]
- [31] Wardhani E, Sugiarti ZA. Depth profiles of dissolved oxygen (DO) and hydrogen sulfide (H₂S) concentration in a tropical freshwater reservoir. *Jurnal Presipitasi : Media Komunikasi dan Pengembangan Teknik Lingkungan*, 2022, 19(2): 316-329. DOI: 10.14710/presipitasi.v19i2.316-329.
- [32] Qi TC, Duan HT, Cao ZG et al. Satellite remote sensing dataset of dissolved carbon dioxide concentration in Lake Taihu from 2002 to 2018. *National Remote Sensing Bulletin*, 2022, 26(1): 231-242. DOI: 10.11834/jrs.20221279. [齐天赐, 段洪涛, 曹志刚等. 2002年—2018年太湖水体溶解二氧化碳浓度卫星遥感数据集. *遥感学报*, 2022, 26(1): 231-242.]
- [33] Liu J, Hu JM, Zheng XW et al. Effect of Three Gorges Reservoir operation on spatio-temporal distribution of dissolved methane in Xiangxi Bay. *China Environmental Science*, 2023, 43(5): 2508-2518. DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20230104.003. [刘佳, 胡

- 杰茗, 郑祥旺等. 三峡水库调度对香溪河库湾水体溶存甲烷时空分布的影响. 中国环境科学, 2023, 43(5): 2508-2518.]
- [34] Schmale O, Karle M, Glockzin M et al. Potential of nitrogen/argon analysis in surface waters in the examination of areal nitrogen deficits caused by nitrogen fixation. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(12): 6869-6876. DOI: 10.1021/acs.est.8b06665.
- [35] 中国石油和化学工业联合会. 气体中一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物的测定 气相色谱法: GB/T 8984—2008. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [36] 生态环境部. 水质 溶解氧的测定 碘量法: GB/T 7489—1987. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [37] Yang D, Guo J, Liu Q et al. Highly sensitive Raman system for dissolved gas analysis in water. *Applied Optics*, 2016, 55(27): 7744. DOI: 10.1364/AO.55.007744.
- [38] Huang H, Ge W, Yang C et al. Hydrodynamic analysis of a deep-sea pressure equaliser. *Journal of Marine Engineering & Technology*, 2020, 19(3): 130-135. DOI: 10.1080/20464177.2019.1574952.
- [39] Fei J, Yu Y, Ding Z et al. Discussion on requirements for water sample collection and preservation in GB/T 5750.1-5750.13-2023 Standard Examination Methods for Drinking Water. *Chinese Journal of Public Health*, 2025, 41(2): 250-256. [费娟, 于洋, 丁震等. GB/T 5750.1~5750.13—2023《生活饮用水标准检验方法》中关于水样采集和保存要求探讨. *中国公共卫生*, 2025, 41(2): 250-256.]
- [40] Lee JH, Seo Y, Lim TS et al. MEMS needle-type sensor array for in situ measurements of dissolved oxygen and redox potential. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(22): 7857-7863. DOI: 10.1021/es070969o.
- [41] 郭金家, 李萌, 张志浩等. 海洋原位pCO₂传感器. 中国专利, CN110514621A, 2019-11-29.
- [42] 程永强, 刘茂科, 崔晓等. 一种海水中多种可溶性气体现场监测仪. 中国专利, CN207020123U, 2018-02-16.
- [43] Maher S, Jjunju FPM, Taylor S. Colloquium: 100 years of mass spectrometry: Perspectives and future trends. *Reviews of Modern Physics*, 2015, 87(1): 113-135. DOI: 10.1103/RevModPhys.87.113.