

海洋甲烷监测技术全链条标准化: 全球数据可比性的挑战与路径

段晓勇^{1,2*}, 贺行良^{1,2}, 卞天雨³, 印萍^{1,2*}

1. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237

2. 自然资源部海洋甲烷监测工程技术创新中心, 青岛 266237

3. 中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266100

* 联系人, E-mail: dxiaoyong@mail.cgs.gov.cn; yinping@mail.cgs.gov.cn

海洋甲烷循环是地球系统碳循环的关键环节, 其源汇过程深刻影响全球气候与环境^[1]. 甲烷在海洋中的来源主要包括微生物厌氧产甲烷作用(如沉积物缺氧区)、热成因气体释放(如冷泉)、甲烷水合物分解等; 消耗途径则涵盖微生物氧化(好氧/厌氧)、水柱化学氧化以及海-气界面释放^[2]. 作为升温潜势达CO₂近30倍的强效温室气体, 同时海洋沉积物也是已知的最大甲烷储库^[3], 海洋甲烷通过直接排放、水合物稳定性调控及碳形态转化多重机制参与气候反馈^[4]. 深入研究该循环对约束全球碳收支、预测冻土区/缺氧带气候正反馈效应、评估海底地质灾害风险等具有重要的科学价值.

海洋甲烷监测面临多维技术瓶颈: 首先, 海洋环境的时空异质性^[5](如羽流瞬变性、浓度梯度跨越4~6个数量级)与低本底特性^[6](深海CH₄可低至nmol L⁻¹量级)对检测精度提出极限要求; 其次, 跨界面交换通量测量(大气-水界面、沉积物-水界面)、不同时间尺度过程监测需适配差异化的技术方案(图1)^[7], 例如沉积物-水界面通量测量需防扰动释放^[6]、海水-大气界面通量测量需规避船舶污染; 最后, 技术路线碎片化(如通量测量存在涡度通量法/梯度法/模型估算等多途径)导致数据可比性严重不足^[8], 阻碍全球甲烷收支的整合评估.

为系统评估海洋甲烷监测各环节标准化状况, 聚焦技术方法层面的标准化瓶颈, 本文对涵盖样品采集(海水、沉积物、大气样品)、样品测试(气体含量采用测量、同位素组成测试、原位在线测量)、通量测量(海-气界面、沉积物-水界面)的关键技术标准/指南进行了梳理, 并结合近十年来主要国际研究计划(欧洲综合碳观测系统-ICOS、美国碳通量网络-AmeriFlux、全球碳通量观测网-FLUXNET等)^[9-11]的实践经验和公开发表文献中的普遍共识, 系统剖析从样品采集—样品测试—通量测量全链条的标准化核心挑战、探讨前沿解决方案, 旨在构建标准化路径图谱, 服务于全球海洋甲烷



段晓勇 博士, 中国地质调查局青岛海洋地质研究所研究员, 自然资源部高层次科技创新人才工程青年科技人才. 从事近岸海域甲烷循环调查监测和研究工作.

循环监测和相关理论研究, 为全球气候变化对策制定提供支撑.

1 样品采集技术的标准化现状与挑战

海洋甲烷样品采集的标准化是实现数据可比性的基础环节. 由于海洋环境中甲烷含量的显著时空差异(如深海溶解CH₄浓度差异可达10⁴~10⁶倍^[5,12]), 不同圈层需采用差异化的采样技术规范, 然而到目前为止并未形成统一的技术规范.

1.1 海水样品采集

当前海水溶解气体采样技术体系主要分为三类: 传统离散采样(图2)、在线连续监测及原位富集技术. 离散样品采集主要利用采水器(如卡盖式采水器)采集海水后, 用软管将海水从采水器引流至样品瓶底部, 确保完全注满并溢出(避免残留气泡); 注入饱和氯化汞溶液杀菌后立用丁基橡胶塞密封, 并倒置避光保存; 测试前向样品瓶注入一定体积高纯氮气, 同时排出等体积的液体以维持压力平衡, 静置一定时间, 使甲烷在顶空气与液相间达到分配平衡^[13-15]. 也有研究人员尝试往水样中加入配置好的KOH或NaOH溶液将水样碱化处理抑制微生物活性, 同时消除CO₂的干扰, 显著提高水样顶空气

引用格式: 段晓勇, 贺行良, 卞天雨, 等. 海洋甲烷监测技术全链条标准化: 全球数据可比性的挑战与路径. 科学通报

Duan X, He X, Bian T, et al. Ocean-wide methane monitoring: towards comparable global data through full-chain standardization (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: [10.1360/CSB-2025-5237](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5237)

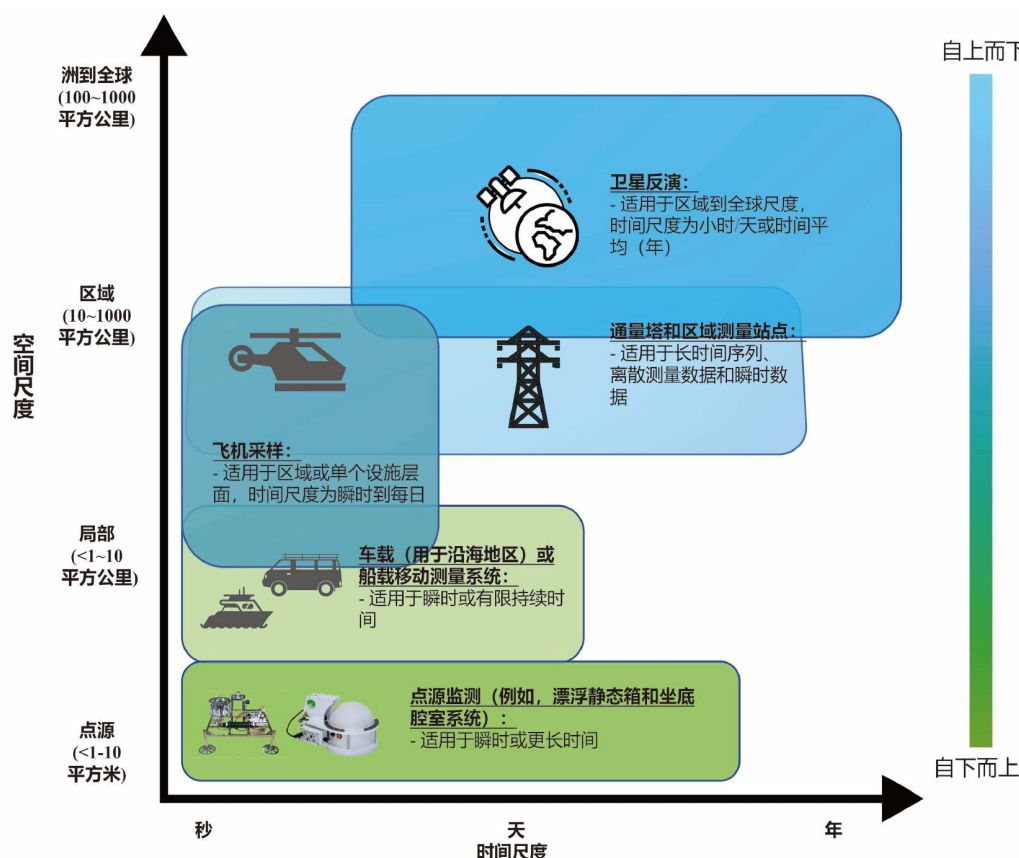


图1 不同甲烷测量和监测方式适用的时空尺度. 修改自文献[7]

Figure 1 Spatiotemporal scales applicable to different methane measurement and monitoring methods. Modified from Ref. [7]

CH_4 检测灵敏度^[16].

当前海水中甲烷的在线连续监测技术主要依托船载走航或锚系平台,通过膜进样质谱法(MIMS)、可调谐二极管激光吸收光谱法(TDLAS)或光腔衰荡光谱法(CRDS)实现溶解甲烷的高频原位测量.此类技术通过气体选择性渗透膜或流动池直接耦合海水流路,实时分离并检测溶解态甲烷,空间分辨率可达秒级至分钟级,显著提升了对瞬变甲烷羽流(如冷泉渗漏区)的捕捉能力.其核心优势在于规避了传统离散采样中的样品保存误差与时空覆盖不足问题,为研究海洋甲烷的动态释放过程提供了连续数据支撑.然而,现有技术仍面临传感器长期稳定性不足(如膜污染、基线漂移)、复杂基质干扰(如硫化氢共存条件下的光谱重叠),以及深海高压环境适应性有限等挑战,亟需通过标准化校准流程(如多点标气在线校正)和抗污染膜材料研发以提升数据可靠性.

海水溶解甲烷的原位富集技术主要依托吸附剂捕集装置(如活性炭/分子筛),通过水下平台在目标深度直接富集溶解甲烷,规避了传统采样中的挥发损失与大气污染风险.其核心优势是将深海低浓度甲烷(nmol L^{-1} 级)富集 $10^2 \sim 10^3$ 倍,显著提升实验室分析的检出能力,适用于低通量渗漏区研究.

然而,该技术仍存在显著局限性,如水分子竞争吸附降低甲烷捕集效率;深海压力-温度变化导致富集因子标定困难;以及缺乏标准化原位验证方法等.

1.2 沉积物样品采集

沉积物中的甲烷含量及同位素组成直接采样测试是研究海洋沉积物生物地球化学循环的直接手段.使用重力取样器或钻探采集沉积物岩心后,沉积物甲烷样品需立即处理(图2):需预先在管壁两侧预设一定间隔采样孔(孔位交错排列),采样孔区域预先用胶带密封以防止取样前污染.通过各孔洞,使用特制工具(如削去前端后的注射器针筒)提取一定量沉积物样品,快速转移至预先充填饱和NaCl溶液的玻璃样品瓶中.随后用饱和NaCl溶液完全置换瓶内残留气体空间,立即以丁基橡胶塞进行密封,并倒置存放于避光环境以最大限度减少气体逸散^[3].该方法需特别注意沉积物取样过程中的甲烷脱气风险,可能导致甲烷浓度测量值偏低^[17],尤其在富甲烷沉积物中偏差更为显著.但同位素组成(如 $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 和 $\delta\text{D}-\text{CH}_4$)受此影响较小,仍可有效反映原始沉积环境特征.研究者曾尝试将沉积物孔隙水稀有气体分析技术与标准顶空

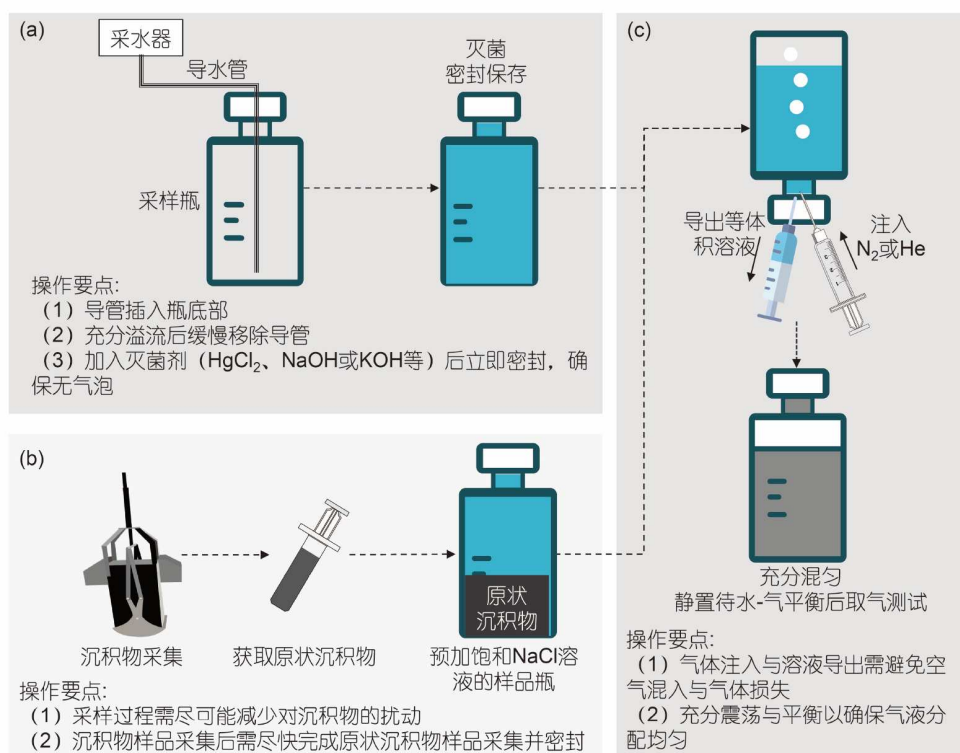


图2 海水和沉积物样品甲烷含量检测采样流程示意图。(a) 海水样品采集流程示意图; (b) 沉积物样品采集流程示意图; (c) 海水或沉积物样品顶空气置换流程示意图

Figure 2 Schematic diagram of sampling procedure for methane content detection in seawater and sediment samples. (a) Schematic diagram of the seawater sampling procedure; (b) schematic diagram of the sediment sampling procedure; (c) schematic diagram of the headspace gas replacement procedure for seawater or sediment samples

技术相结合^[18], 沉积物采样后将岩心水平放置(防止气泡纵向运移), 预留采样接口连接铜管(带Swagelok接头)后, 柱样两端插入活塞加压, 将沉积物挤入铜管后密封, 该方法避免了采样过程中沉积物样本暴露导致的气体逸散。

1.3 海表大气样品采集

海表大气甲烷采样已形成多平台协同的技术体系, 其标准化对保障数据空间代表性和跨区域可比性至关重要^[19]。国际现有规范主要依托全球大气观测网(GAW)和国际标准化组织(ISO)标准体系, 为采样设计提供了系统性框架。根据GAW技术规范(GAW Report No. 242), 船舶走航系统需在船舶上风向设置延伸支架以规避船体污染, 并采用聚四氟乙烯或钝化不锈钢进气管道; 无人机平台则需符合引擎排气屏蔽设计标准, 实现近海面剖面采样。采样技术严格遵循标准化流程: 全空气采样使用气袋或硫钝化不锈钢苏玛罐(Summa canister), 按规范以恒定流量采集适当时长; 吸附富集采样则选用复合吸附管, 通过主动泵控流量富集低浓度甲烷。然而, 技术实施仍面临显著挑战, 当前标准体系未强制要求滤膜抗海盐潮解性能验证, 导致高湿环境下滤膜堵塞与气路压降异

常; 船舶/浮标主动采样系统缺乏抗湍流设计、进气口高度及最低流量的海洋适应性规范; 开放海域时空采样密度阈值缺失; 憎水滤膜等新材料及无人机追踪采样技术未被纳入相关标准框架, 凸显标准化进程滞后于技术发展。

2 甲烷含量与同位素组成分析技术的标准化现状与挑战

甲烷浓度与同位素组成的精确分析是量化海洋甲烷循环的核心环节, 其标准化程度直接影响数据的科学价值和全球可比性。当前分析技术已形成多方法并行的体系, 但标准化进程仍面临严峻挑战。

2.1 浓度分析技术

气相色谱法(GC-FID)作为离线分析的基准方法, 其测量可靠性高度依赖严格的标定程序和操作过程(ISO 6974-1:2012)。根据GAW质量保证指南, 标准气体须溯源至国际标尺, 标定需覆盖目标浓度范围并定期验证, 以保障量值传递的准确性。CRDS和离轴积分腔输出光谱(OA-ICOS)等在线技术凭借高时间分辨率优势, 已广泛应用于船舶走航平台和锚

系原位监测站,但其标定需通过多浓度点标准气体注入和零点漂移校正实现,并需结合水汽干扰补偿算法以保证甲烷测量的准确性^[20]。尽管现有国际标准规范了标气制备流程,但对复杂基质的干扰校正尚未形成统一协议,制约了数据可比性。MIMS显著提升了海水溶解甲烷含量原位实时监测能力,然而,测量结果与真实环境含量的准确对应关系、膜材料抗污染性、高盐度干扰及长期稳定性仍是关键挑战,限制了其在复杂环境中的广泛应用^[21]。基于可移动平台结合传感器技术对海洋溶解甲烷的原位测量也在不断探索中,但受传感器响应速度限制,目前仍无法实现大范围原位溶解甲烷含量定量测量^[22]。

当前浓度分析面临三大核心挑战: (1) 低浓度精准测量瓶颈,大洋样品中甲烷浓度低至 1 nmol L^{-1} ,其检测受限于仪器基底噪声和空白波动,现有技术难以满足高精度测量需求^[23]; (2) 基质干扰消除难题: 样品中的 H_2S 、水汽及其他组分易导致光谱重叠或基线漂移,显著影响CRDS/TDLAS等光学技术的解析精度^[24]; (3) 跨平台可比性不足: 不同分析技术(如GC与CRDS)或同技术不同型号仪器间的系统偏差亟需建立强制性交叉标定机制^[19,25]。

2.2 同位素组成分析($\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$, $\delta\text{D}-\text{CH}_4$)

海洋甲烷同位素组成的精确分析对解析甲烷来源(微生物/热成因)和转化过程(氧化/迁移)具有不可替代的科学价值^[3,26],其标准化程度直接影响数据的全球可比性。当前技术体系主要包括利用同位素比值质谱(IRMS)和光学同位素比值光谱仪(OIRS)两类方法。

IRMS分析需确保样品中甲烷含量达到一定浓度或通过预浓缩步骤富集甲烷(针对低浓度样品),但样品制备过程中吸附管热脱附阶段的同位素分馏与低温捕集转移过程的甲烷损失可能引入显著 $\delta^{13}\text{C}$ 测量偏差^[27]。此类误差需通过标准物质进行系统性校正,并确保 δ 值溯源至国际标准(VPDB/VSMOW)。然而,对于海洋低浓度样品处理过程的标定覆盖严重不足,制约了数据可靠性。OIRS技术虽能实时获取 $\delta^{13}\text{C}$ 值,但对 δD 的分析精度受限于水汽干扰和光谱基线稳定性^[28]。标准化需重点关注三方面: 一是建立低浓度样品的标定协议以弥合在线/离线技术溯源链差异; 二是量化预浓缩过程中的碳氢同位素分馏并开发普适性校正模型; 三是提升数据可比性——在现代大气甲烷水平下,各实验室之间的差异在 $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 上达0.5‰,在 $\delta\text{D}-\text{CH}_4$ 上达13‰,造成测量结果显著差异的因素包括标准溯源不一致、仪器特异性误差及技术流程差异^[29]。海洋甲烷监测需建立类似AmeriFlux的层级化质控体系,尤其针对同位素分析($\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$)的系统偏差^[9]。

2.3 标准化整合挑战

海洋甲烷浓度与同位素分析技术的标准化整合面临系

统性挑战,其核心矛盾在于标准制定落后于技术发展,导致数据可比性难以保障。当前主要瓶颈体现在三方面。

(1) 标准物质缺口。海水基体中的低浓度甲烷物理化学稳定性控制不足,限制标准物质开发,制约分析方法验证与量值溯源。现有测试技术中主要使用纯 CO_2 气体标准物质(如NIST RM 8562、RM 8563、RM 8564); 缺乏纯甲烷同位素($\delta^{13}\text{C}$)认证标准物质,更无适用于不同基质的专用标样(如高盐度海水、 CH_4 浓度为 nmol L^{-1}),导致无法准确模拟实际分析场景,导致海洋低甲烷含量样品分析的不确定度增加。亟需低浓度稳定化技术、同位素保真技术,形成浓度梯度的标准物质体系,支撑测试标准化比对。

(2) 方法协同不足。离线IRMS与在线OIRS技术的 $\delta^{13}\text{C}$ 测量结果存在系统性差异,离线IRMS依赖预浓缩步骤(如吸附管热脱附、低温捕集),可能引入同位素分馏偏差; 在线OIRS技术虽规避分馏风险,但对 δD 的分析精度显著不足,且低浓度样品($<0.1 \text{ ppm}$)适用性受限。二者差异亟需通过统一溯源的标定体系校正弥合。

(3) 质控规范滞后。一些新兴技术(如金属有机框架材料预浓缩联用IRMS)的质控要求未被纳入现行标准。一些新型材料虽提升甲烷吸附选择性,但其长期稳定性验证、水汽干扰抑制等关键质控点尚无标准化流程。此外,复杂基质干扰校正的标准化方法仍缺失。

3 甲烷界面交换通量测量技术的标准化现状与挑战

海洋甲烷界面通量的精确测量是量化海-气交换与沉积物-水跨圈层迁移的关键环节,其标准化程度直接影响全球甲烷收支评估的可靠性。当前通量测量技术体系存在显著差异,标准化进程面临多维挑战。

3.1 海-气界面通量测量

海-气界面甲烷通量测量技术体系涵盖直接法与间接法两类方法^[图3],其标准化对量化海洋甲烷释放通量至关重要。

涡度相关法(EC)作为直接测量的基准方法,通过同步测量垂直风速脉动与甲烷浓度脉动的协方差计算湍流通量,适用于船舶及固定平台观测。该方法需严格消除平台运动干扰(如船舶六自由度补偿),并满足湍流平稳性检验(采样率 $>10 \text{ Hz}$),以确保数据可靠性。然而,船舶低速航行时船艉湍流会导致通量系统性低估,亟需开发动态背景扣除算法。国际通量观测网络(如ICOS)已制定标准化数据处理流程^[30],但运动校正的普适性方法仍需完善。

箱式法通过覆盖海表的通量箱直接捕获释放的甲烷气体,适用于低波浪扰动的近岸/浅水区。通量箱的箱体通常采用疏水材料减少气体吸附,封闭时长不宜过长以避免箱内甲烷累积抑制气体交换,通量计算需校正风速影响。虽然一些静态箱内置风扇加速内部气体混合,箱体隔绝了风浪扰动,

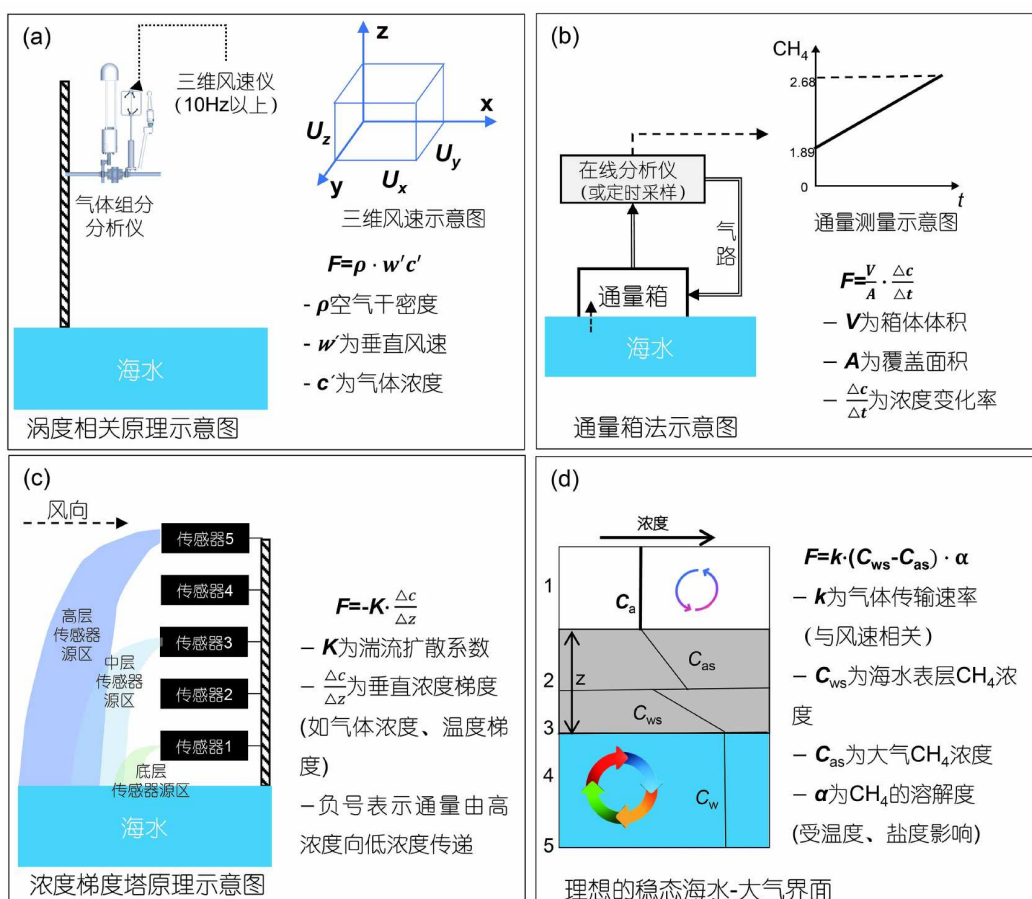


图3 海-气界面甲烷交换通量测量方法比较。(a) 涡度相关法示意图；(b) 通量箱法示意图；(c) 浓度梯度法示意图；(d) 分压法计算海气界面通量方法示意图

Figure 3 Comparison of measurement methods for air-sea methane flux. (a) Eddy covariance method; (b) flux chamber method; (c) concentration gradient method; (d) schematic of partial pressure-based calculation for air-sea flux

可能导致气体交换速率显著低于实际环境(尤其在风浪较强海区),造成通量低估。这种物理性局限需通过风浪校正模型或与EC法交叉验证弥补^[31]。同时,不同的封闭测试时间、不同规格的通量箱(底面积与体积比)等因素,也会在不同程度上影响测量结果。同时,因为测量设备、过程及数据处理等均无可靠的标准规范,通过对通量箱使用相关专家的调查发现,通量测量结果28%的不确定性源于研究人员对异常值的取舍差异^[32]。

浓度梯度法基于边界层理论,结合海表与近海面大气的甲烷浓度梯度($\Delta c/\Delta z$)及气体交换速率参数化模型计算通量^[33]。标准化核心包括浓度剖面多层采样(监测层数和分层高度);气体交换模型需统一采用参数方案^[34];同步记录大气稳定度与波浪状态以修正边界层厚度。该方法在低风速及高波浪能海区适用性不足,模型不确定性高,亟需分区域优化参数化方案^[34]。

分压法通过海表溶解甲烷分压(pCH_4)与大气浓度差

(Δp),结合气体交换速率模型估算海-气界面通量^[35]。该方法的核心优势在于可耦合卫星遥感数据实现区域通量反演,但标准化面临三重挑战。(1) 技术选择多样性: pCH_4 测量可采用MIMS、光学传感器(CRDS/TDLAS)或平衡器-气相色谱联用技术,但不同技术的适用场景(如走航高频监测、锚系长期观测)缺乏统一选型标准;(2) 精度分级需求:低浓度样品受限与传感器噪声与基质干扰,实际精度显著低于高浓度区,现行标准未建立分级质控阈值;(3) 模型区域适用性:气体交换速率受控于多种环境因素,参数化模型在低风速及高波浪能海区存在系统性偏差,亟需分区域校正方案。

未来需构建技术-场景适配框架,制定精度分级标准,并开发动态参数化模型以提升全球数据可比性。标准化整合挑战集中于方法可比性、参数化区域适用性及船舶干扰三大瓶颈。未来需通过国际协作(如全球海洋观测系统-GOOS)建立层级化标准:近岸区强化EC法与箱式法的联合验证,开阔海域推动 pCH_4 法与卫星数据的融合反演(参照AmeriFlux)^[9],

并分区域优化气体交换模型参数化方案。

3.2 沉积物-水界面通量测量

沉积物-水界面甲烷通量测量是量化海底甲烷释放的关键环节,其技术标准化对评估海底甲烷释放强度及全球碳循环建模具有重要意义。当前主流技术包括培养法、原位腔室法、梯度法及新型原位传感技术,各类方法在原理、适用性及标准化层面存在显著差异。

培养法通过取样器获取沉积物柱样,在受控实验室环境中进行静态或流动培养,监测上覆水中甲烷累积速率以计算通量^[14]。该方法需严格控制沉积物扰动(重力取样器优先于振动取样器)、培养温度及培养时长,通量计算需区分线性/非线性回归模型。其核心优势在于操作简便、成本较低,但面临两大标准化瓶颈:一是取样过程扰动或压力释放导致甲烷脱气(深水样品损失率更高),缺乏保压转移标准流程;二是培养环境无法模拟原位生物扰动(如多毛类生物扰动),造成通量低估。国际海洋考察理事会(ICES)虽制定基础操作指南,但高压环境模拟与生物扰动校正的标准化协议仍缺失。

原位腔室法依托底栖着陆器搭载密封腔室,直接监测沉积物-水界面甲烷浓度随时间的变化率,实现真实环境下的通量测量^[6]。标准化要求包括腔室密封性需通过压力测试,监测时长需覆盖完整潮汐周期(≥ 12 h),并同步记录温度、盐度及底部流速等。其优势在于规避取样扰动,可捕获气泡传输通量(海洋甲烷的主要释放方式)。然而,原位腔室技术实施面临强流区腔室密封失效风险高,尚无统一失效判定阈值。

梯度法基于孔隙水甲烷浓度剖面(通常采集孔隙水后测试或通过微电极原位获取),结合Fick第一定律计算扩散通量($F = -\phi \cdot D \cdot \partial C / \partial z$,式中 F 为扩散通量, ϕ 为孔隙率, D 为扩散系数, C 为浓度, z 为深度)。标准化核心包括孔隙水垂向分辨率需达1~5 cm(ISO 5667-12:2017),扩散系数需校正温度、孔隙率及生物扰动作用。该方法成本低且适用于大范围调查,但标准化难点突出:一是生物扰动(如虫孔结构)和周期性水动力条件改变(如潮汐、风暴潮等)使实际通量显著偏高^[36,37],但尚无普适性校正模型(如生物扰动系数 γ 的量化标准);二是甲烷扩散过程中的生物地球化学过程(微生物降解)未被考虑^[38,39],测得的浓度梯度并非完全由扩散导致,使得计算结果偏离实际情况;三是浅层沉积物(<5 cm)采样易受扰动,剖面数据不确定性高^[17]。目前,生物扰动与生物地球化学过程耦合的标准化校正仍是空白。

新型原位传感技术正推动通量测量范式革新,微电极剖面法通过原位测量沉积物-水界面的 O_2 /pH/ CH_4 微梯度,反演甲烷氧化速率与净通量;通过声波体积反向散射强度(S_v)反演气泡通量,结合气泡捕获装置(BCD)校准气泡分布,实现大范围扫描,但依赖气泡大小分布假设,反演存在不确定性;利用高清摄像机捕捉气泡行为,通过半自动计数和像素转换计算通量,可量化气泡动态,但受电池寿命和海底光照制约,难

以长期监测通量变化趋势^[40]。这些新兴的技术更加直观地展示了海底原位过程,但是受环境因素干扰明显,并且依赖水下移动平台等,实施成本高、技术难度大,在现阶段较难实现标准化应用。

标准化整合挑战集中于:(1)方法可比性差,如原位腔室法与梯度法获取的通量偏差可能达几个数量级,主因气泡传输未被梯度法计入;(2)生物扰动校正缺位:生物扰动模型的参数化尚未标准化^[41],导致各个区域之间可比性较差;(3)生物地球化学转化过程在一些方法中被忽略(如梯度法),导致计算理论前提与实际情况存在差异。未来需建立多方法联合验证框架,并分场景制定层级化质控标准。

以上各技术环节面临的标准化挑战,最终汇聚影响了整体海洋甲烷监测数据的质量、可比性与科学性应用效果。

4 海洋甲烷监测技术标准化的前沿进展与核心挑战

海洋甲烷监测技术的标准化正处于快速发展阶段,其前沿进展与核心挑战共同塑造着全球尺度数据可比性的未来发展方向。当前标准化进程呈现三方面突破性发展:

(1) 原位监测技术革新:高精度光学传感器(如CRDS、OA-ICOS)与自主水下平台(AUV/ROV)的融合,实现了深海甲烷浓度与通量的原位实时监测^[42,43]。纳米修饰电极和微流控芯片等新技术显著提升低浓度样品检测灵敏度^[44],为深海甲烷“暗区”探索提供新路径。

(2) 国际协作突破:2013~2017年期间,由12个实验室联合对太平洋和波罗的海水样进行了首次海洋甲烷测量国际比对研究。结果显示,低浓度甲烷(<1 nmol kg^{-1})测量精度最低,高浓度样本(>30 nmol kg^{-1})实验室间差异最大(达36%);不同批次之间样本的测量结果差异可达一个数量级。主要问题包括校准气体不一致、样品储存污染(尤其低浓度样本)及检测器校准差异。研究建议统一标准气体、缩短样品存储时间、增加空气平衡海水作为质控参照^[23]。ICOS针对包括甲烷在内的多种温室气体在不同介质中的含量测定、跨界通量测量及其动态变化监测制定了国际标准化的操作指南和协议,确保来自欧洲12国的140多个站点的监测数据可比对^[11]。

(3) 人工智能技术的应用:人工智能技术在碳循环领域逐步应用,可有效整合卫星遥感(海表甲烷浓度反演)、浮标传感器、船舶观测及原位探测器数据,构建多模态数据集,解决海洋甲烷监测的空间覆盖盲区与连续性难题;通过多元数据耦合,可解析海洋甲烷时空变化与环境要素的关联机制,提升甲烷“热点”的识别能力,弥补传统手段的时空盲区^[45]。

核心挑战主要在三个方面,(1)技术-标准协同滞后:新技术应用周期远超标准更新速度,导致新兴技术缺乏标准支撑。(2)区域适用性冲突:现行标准未区分近岸与大洋环境差异,不同区域甲烷浓度差异显著;未考虑不同纬度环境差异(如温

度),使得不同方法或传感器使用受限。(3) 经济发展不平衡导致方法存在实施壁垒,高成本技术(如船载EC系统)难以在欠发达国家推广实施,使得不同地区之间方法难以同步。

5 推动海洋甲烷监测技术标准化的建议与展望

海洋甲烷监测技术的标准化是提升全球数据可比性、深化对海洋甲烷循环科学认知的核心路径,也是支撑全球碳收支评估、气候预测及海底地质灾害预警的关键基础。针对当前存在的技术碎片化、数据可比性不足、区域适用性差异以及发展中国家资源壁垒等瓶颈问题,亟需构建系统性、协同化的解决方案(图4)。

根据现有国内外标准、重大国际合作计划、公开发表论文等资料^[3,9,11,15],全球海洋甲烷监测标准化研究已取得阶段性进展(图4):国际组织主导的技术框架(如GAW、GOOS)初步实现了对部分环节的标准化覆盖^[10];原位传感器校验网络(如EMSO/ARGO)和实验室互校计划(如2013~2017年国际海洋甲烷比对^[23])显著提升了数据一致性。然而,全链条标准化建设仍面临严峻挑战:其一,技术规范的碎片化现象突出——现有标准多聚焦单一环节,缺乏覆盖“沉积物保压采样-低浓度样品富集-通量模型参数化”的全流程整合;其二,关键瓶颈持续制约数据可比性,包括实验室分析中基质干扰校正方法缺失、低成本技术在高盐/低氧海域的适用性差异;其三,发展中国家参与度不足导致区域性数据空白扩大。

针对上述瓶颈,图5所示的实施路径框架提供了系统性解决方案:以“三大支撑体系”(国际协同治理体系、低成本技术方案、多级质控验证体系)为核心载体,依托国际协同治理体系整合现有标准资源(如GAW/GOOS),并通过低成本技术方案推动资源薄弱区域的参与;在“四大技术环节”层面,重点突破样品采集标准化(如保压沉积物采样协议、低浓度原位富集流程)、实验室分析标准化($\delta^{13}\text{C}$ -VPDB溯源统一与基质干扰校正)、通量测量标准化(分选型标准与生物扰动校正模型)、数据整合应用(区块链元数据溯源、AI驱动多源数据融合)。最终,该路径将服务于两大目标——科学目标(精确约束全球甲烷收支)与应用目标(海底灾变风险预警),为全球碳中和路径提供可验证的量化数据支撑。

(1) 构建协同化的国际治理框架。建议由国际组织或学术团体牵头成立“海洋甲烷监测标准国际工作组”,系统整合现有国际标准体系(如GAW、ISO、GOOS),制定覆盖“样品采集—实验室分析—界面通量测量”全链条的技术规范。在采样环节,需建立海水、沉积物及大气的差异化采样协议。在分析环节,应推动CRDS、MIMS等在线技术的多点动态标定规程,要求实验室分析标配 $\delta^{13}\text{C}$ - CH_4 溯源物质(VPDB/VSMOW),并通过国际比对计划弥合仪器间系统偏差。在通量环节,需分场景制定方法选型标准——近岸区推广涡度协方差法与箱式法的联合验证流程,开阔海域建立海表 $p\text{CH}_4$ 与卫星数据的融合反演质控阈值,确保不同方法数据的空间一致性与时间连续性。

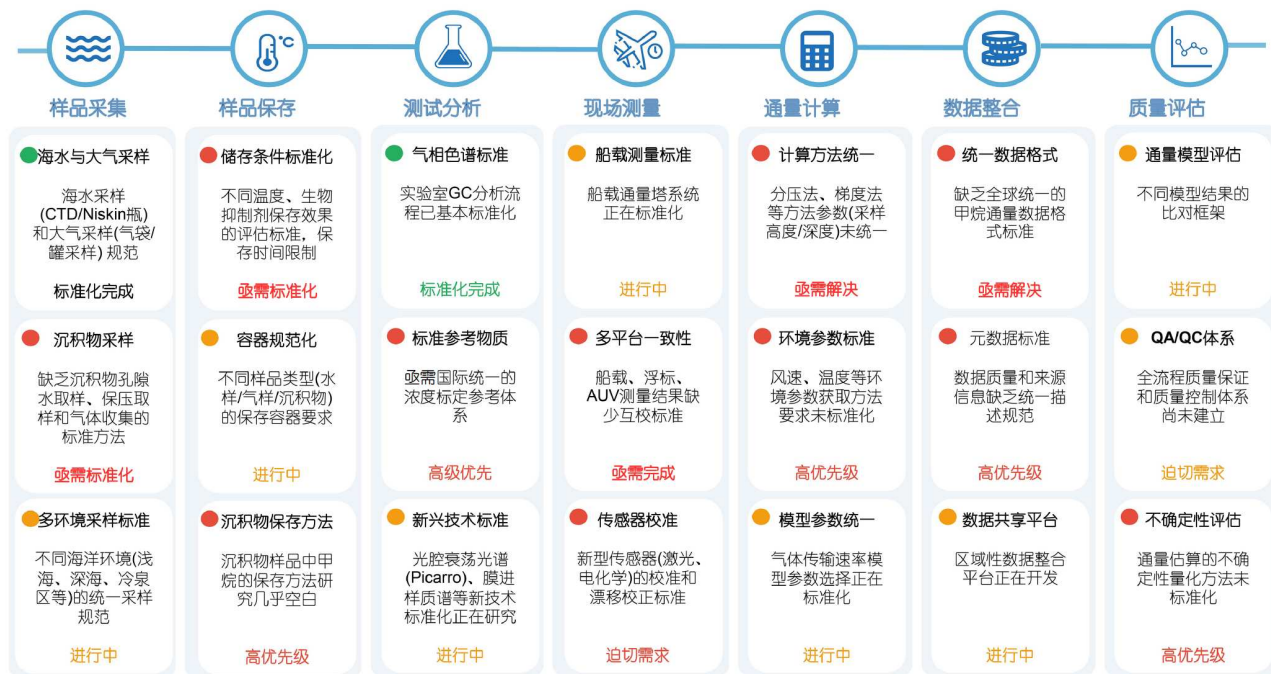


图4 海洋甲烷调查监测标准化进展和需求

Figure 4 Progress and needs in the standardization of marine methane survey and monitoring

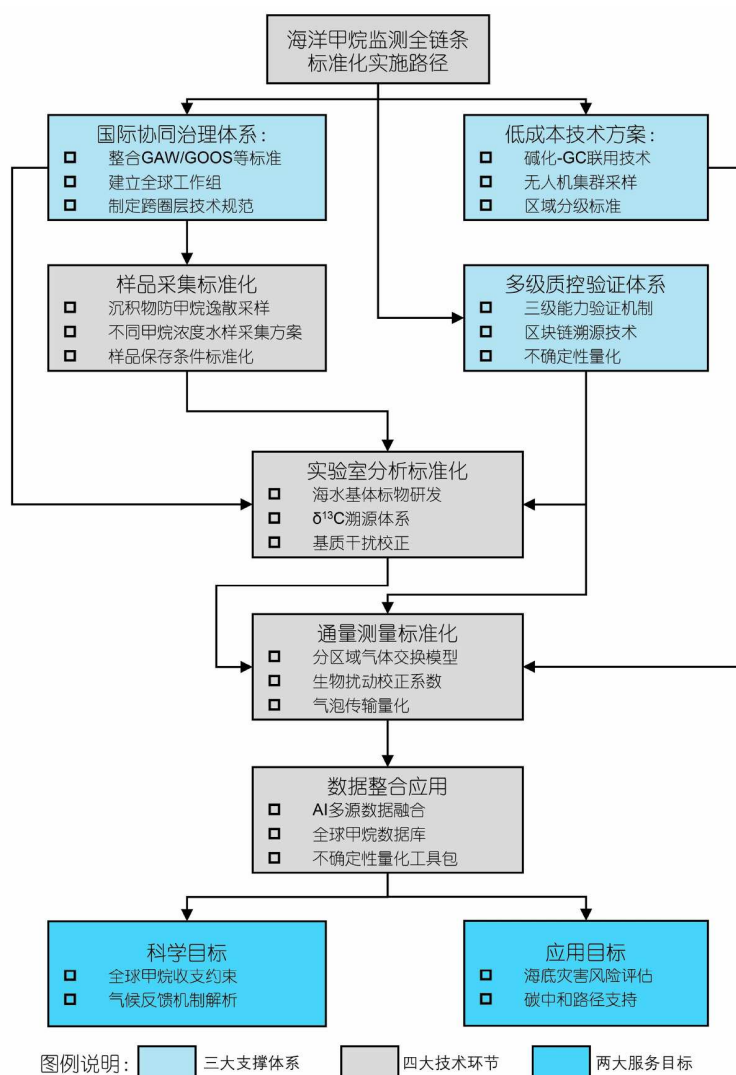


图 5 海洋甲烷监测全链条标准化实施路径图

Figure 5 Implementation pathway for end-to-end standardization of marine methane monitoring

(2) 同步推进能力验证与数据质控体系的强化. 逐步构建三级能力验证机制: 第一级为实验室间交叉标定, 定期组织全球实验室对标准海水样品进行盲样测试, 缩小不同实验室含量和同位素测试偏差; 第二级为原位传感器验证网络, 针对典型海域布设的锚系平台, 同步运行CRDS、MIMS及微电极等设备, 通过原位标准气体注入系统实时校正基线漂移; 第三级为通量测量平台互校, 开展船载涡度协方差系统与底栖着陆器腔室法的同步观测, 量化生物扰动校正系数、生物地球化学转化修正系数等, 并开发通量不确定性量化工具包. 利用区块链技术记录、采样、分析全流程元数据, 确保数据的跨平台可比性, 为全球甲烷数据库提供可信溯源支撑. 加强标准物质研发, 重点突破海水及孔隙水基体的甲烷含量和同位素标准物质缺口, 为低浓度样品分析提供溯源基础.

(3) 推进低成本技术研发. 针对发展中国家面临的资源壁垒, 应推广低成本高效益的替代方案: 例如碱化-顶空/气相色谱联用技术, 其检测限可达 0.1 nmol L^{-1} 且成本仅为MIMS系统的 $1/5^{[16]}$; 开发无人机集群采样系统替代船舶走航, 大幅降低大气剖面监测成本. 同时, 建议按海域特征划分技术等级标准——近岸富甲烷区采用高精度CRDS, 大洋背景区适用简化梯度法, 并通过人工智能数据校正模型提升低配置设备的可靠性. 同时需推进低成本、高灵敏度设备研发, 逐步缩小全球监测能力差距.

通过上述路径有望提升数据全球可比性、提升全球监测数据覆盖范围、逐步建成海洋甲烷释放监测系统, 实现气候服务落地应用, 为IPCC评估报告提供高置信度海洋甲烷收支数据. 标准化进程需持续协同技术创新与国际治理, 最终

形成“方法统一规范、数据全球共享、服务气候行动”的海洋甲烷监测新范式,为全球碳中和目标提供科学基石(图5)。

6 结论

海洋甲烷监测技术的标准化是提升全球数据可比性的核心路径,其核心矛盾在于海洋环境的时空异质性(如羽流瞬变性、冷泉/热液区高浓度与深海背景低浓度的显著差异)与甲烷浓度跨越多个数量级(深海可低至 nmol L^{-1}),要求标准化体系必须适配差异化的技术方案,而非追求单一方法普适性。主要认识如下:

(1) 全链条标准化滞后是制约全球数据可比性的核心瓶颈。海洋甲烷监测在样品采集(如保压采样缺失、低浓度富集方案)、实验室分析(基质干扰校正不足、同位素标准物质缺口)及通量测量(方法间偏差达数量级、生物扰动校正缺位)环节均存在技术规范缺失,导致跨区域数据系统性偏差。

(2) 关键技术瓶颈需分环节协同突破。样品采集环节,未

建立分级技术标准,例如深海低浓度区需保压采样与原位富集技术,而冷泉高浓度区需抗污染在线监测。样品分析环境,缺乏浓度分级质控阈值(如 nmol L^{-1} 级样品需专属标定方案, $\mu\text{mol L}^{-1}$ 级需基质干扰校正模型)。通量测量环节,未区分近岸(高生物扰动)与开阔海域(低扰动)的通量校正模型,忽视气泡传输在渗漏区的关键贡献。

(3) 国际协同治理是标准化落地的关键路径。整合国际标准框架(如ICOS、GOOS等标准体系),建立三级能力验证机制(实验室交叉标定、原位传感器验证、多平台通量互校),通过低成本技术缩小区域实施差距。同步强化数据质控,确保全球数据可溯源、可整合,为全球甲烷收支评估提供科学基础。

未来需持续推动技术创新与标准制定的协同发展,唯有建立“共性标准(如量值溯源)+个性适配(分场景技术等级)”的标准化范式,才能兼顾数据全球可比性与技术区域可行性,最终为碳中和目标提供普适性科学支撑。

致谢 感谢国家自然科学基金(42176091)、国家重点研发计划(2022YFE0209300)、亚洲合作资金(长江三角洲与红河三角洲海洋地质环境与灾害合作研究)和山东省自然科学基金(ZR2023MD017)资助。

推荐阅读文献

- Ma M, Dong G, Zhang H. Climate change and human activities (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2025, 70: 1327–1328 [马敏敏, 董广辉, 张虎才. 气候变化与人类活动. 科学通报, 2025, 70: 1327–1328]
- Duan X Y, Yin P, Xie Y Q, et al. Advancements in the study of shallow gas in the coastal waters of China (in Chinese). *Mar Geol Quat Geol*, 2024, 44: 183–196 [段晓勇, 印萍, 谢永清, 等. 中国近海浅层气调查研究进展. 海洋地质与第四纪地质, 2024, 44: 183–196]
- Duan X, Yin P, Tsona N, et al. Biogenic methane in coastal unconsolidated sediment systems: a review. *Environ Res*, 2023, 227: 115803
- Jiang G Q, Shi X Y, Zhang S H. Methane venting structure, hydrate dissociation release, and cap carbonate of the post-snowball Earth (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2006, 51: 1121–1138 [蒋干清, 史晓颖, 张世红. 甲烷渗漏构造、水合物分解释放与新元古代冰后期盖帽碳酸盐岩. 科学通报, 2006, 51: 1121–1138]
- de Groot T R, Menoud M, van Bleijswijk J, et al. Tidal and seasonal influence on cold seep activity and methanotroph efficiency in the North Sea. *Commun Earth Environ*, 2024, 5: 368
- Bonaglia S, Rütting T, Kononets M, et al. High methane emissions from an anoxic fjord driven by mixing and oxygenation. *Limnol Oceanogr Lett*, 2022, 7: 392–400
- White J W C, Allen D, Amar P K, et al. Methane emission measurement and monitoring methods. In: *Improving Characterization of Anthropogenic Methane Emissions in the United States*. Washington DC: National Academies Press, 2018
- Maazallahi H, Delre A, Scheutz C, et al. Intercomparison of detection and quantification methods for methane emissions from the natural gas distribution network in Hamburg, Germany. *Atmos Meas Tech*, 2023, 16: 5051–5073
- Chu H, Christianson D S, Cheah Y W, et al. AmeriFlux BASE data pipeline to support network growth and data sharing. *Sci Data*, 2023, 10: 614
- Snowden D, Tsonos V M, Handegard N O, et al. Data interoperability between elements of the global ocean observing system. *Front Mar Sci*, 2019, 6: 442
- Heiskanen J, Brümmer C, Buchmann N, et al. The integrated carbon observation system in Europe. *Bull Am Meteorol Soc*, 2022, 103: E855–E872
- Shakhova N, Semiletov I, Gustafsson O, et al. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf. *Nat Commun*, 2017, 8: 15872
- Zygadlowska O M, Venetz J, Lenstra W K, et al. Ebullition drives high methane emissions from a eutrophic coastal basin. *Geochim Cosmochim Acta*, 2024, 384: 1–13
- Zang K, Zhang G, Xu X, et al. Methane emission via sediment and water interface in the Bohai Sea, China. *J Environ Sci*, 2022, 114: 465–474

- 15 National Marine Environmental Monitoring Center, Department of Ecological and Environmental Protection, SOA, South China Sea Standard Metrology Center, SOA. Determination of dissolved methane in seawater—Headspace equilibrium gas chromatography method: HY/T 262-2018 (in Chinese). Beijing: Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China, 2018. 16 [国家海洋环境监测中心, 国家海洋局生态环境保护司, 国家海洋局南海标准计量中心. 海水中溶解甲烷的测定 顶空平衡-气相色谱法: HY/T 262-2018. 北京: 中华人民共和国自然资源部, 2018. 16]
- 16 Magen C, Lapham L L, Pohlman J W, et al. A simple headspace equilibration method for measuring dissolved methane. *Limnology Ocean Methods*, 2014, 12: 637–650
- 17 Egger M, Rasigraf O, Sapart C J, et al. Iron-mediated anaerobic oxidation of methane in Brackish coastal sediments. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 277–283
- 18 Tyroller L, Tomonaga Y, Brennwald M S, et al. Improved method for the quantification of methane concentrations in unconsolidated lake sediments. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 7047–7055
- 19 Dasgupta B, Menoud M, Van Der Veen C, et al. Harmonisation of methane isotope ratio measurements from different laboratories using atmospheric samples. *EGUsphere*, 2025, doi: 10.5194/egusphere-2025-2439
- 20 Rella C W, Chen H, Andrews A E, et al. High accuracy measurements of dry mole fractions of carbon dioxide and methane in humid air. *Atmos Meas Tech*, 2013, 6: 837–860
- 21 Zhao F, Xu H, Kana T, et al. Improved membrane inlet mass spectrometer method for measuring dissolved methane concentration and methane production rate in a large shallow lake. *Water*, 2021, 13: 2699
- 22 Hauri C, Irving B, Hayes D, et al. Expanding seawater carbon dioxide and methane measuring capabilities with a Seaglider. *Ocean Sci*, 2024, 20: 1403–1421
- 23 Wilson S T, Bange H W, Arévalo-Martínez D L, et al. An intercomparison of oceanic methane and nitrous oxide measurements. *Biogeosciences*, 2018, 15: 5891–5907
- 24 Wang F, Jia S, Wang Y, et al. Recent developments in modulation spectroscopy for methane detection based on tunable diode laser. *Appl Sci*, 2019, 9: 2816
- 25 Commane R, Hallward-Driemeier A, Murray L T. Intercomparison of commercial analyzers for atmospheric ethane and methane observations. *Atmos Meas Tech*, 2023, 16: 1431–1441
- 26 Menoud M, van der Veen C, Lowry D, et al. New contributions of measurements in Europe to the global inventory of the stable isotopic composition of methane. *Earth Syst Sci Data*, 2022, 14: 4365–4386
- 27 Safi E, Arnold T, Rennick C. Fractionation of methane isotopologues during preparation for analysis from ambient air. *Anal Chem*, 2024, 96: 6139–6147
- 28 Eyer S, Tuzson B, Popa M E, et al. Real-time analysis of $\delta^{13}\text{C}$ - and δD - CH_4 in ambient air with laser spectroscopy: method development and first intercomparison results. *Atmos Meas Tech*, 2016, 9: 263–280
- 29 Umezawa T, Brenninkmeijer C A M, Röckmann T, et al. Interlaboratory comparison of $\delta^{13}\text{C}$ and δD measurements of atmospheric CH_4 for combined use of data sets from different laboratories. *Atmos Meas Tech*, 2018, 11: 1207–1231
- 30 Delwiche K B, Knox S H, Malhotra A, et al. FLUXNET- CH_4 : a global, multi-ecosystem dataset and analysis of methane seasonality from freshwater wetlands. *Earth Syst Sci Data*, 2021, 13: 3607–3689
- 31 Yu L, Wang H, Wang G, et al. A comparison of methane emission measurements using eddy covariance and manual and automated chamber-based techniques in Tibetan Plateau alpine wetland. *Environ Pollut*, 2013, 181: 81–90
- 32 Jentsch K, van Delden L, Fuchs M, et al. An expert survey on chamber measurement techniques and data handling procedures for methane fluxes. *Earth Syst Sci Data*, 2025, 17: 2331–2372
- 33 Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnology Ocean Methods*, 2014, 12: 351–362
- 34 Ho D T, Law C S, Smith M J, et al. Measurements of air-sea gas exchange at high wind speeds in the Southern Ocean: implications for global parameterizations. *Geophys Res Lett*, 2006, 33: 2006GL026817
- 35 Upstill-Goddard R C. Air-sea gas exchange in the coastal zone. *Estuar Coast Shelf Sci*, 2006, 70: 388–404
- 36 Agosto L E, Qin G, Thibodeau B, et al. Fiddling with the blue carbon: fiddler crab burrows enhance CO_2 and CH_4 efflux in saltmarsh. *Ecol Indic*, 2022, 144: 109538
- 37 Bahlmann E, Weinberg I, Lavrič J V, et al. Tidal controls on trace gas dynamics in a seagrass meadow of the Ria Formosa lagoon (southern Portugal). *Biogeosciences*, 2015, 12: 1683–1696
- 38 Beulig F, Røy H, McGlynn S E, et al. Cryptic CH_4 cycling in the sulfate-methane transition of marine sediments apparently mediated by ANME-1 archaea. *ISME J*, 2019, 13: 250–262
- 39 Lenstra W K, van Helmond N A G M, Martins P D, et al. Gene-based modeling of methane oxidation in coastal sediments: constraints on the efficiency of the microbial methane filter. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 12722–12731

-
- 40 Lv T H, Sun Z L, Geng W, et al. Progress in *in-situ* observation of methane flux at sediment-water interface in cold seep (in Chinese). *Mar Geol Quat Geol*, 2023, 43: 167–180 [吕泰衡, 孙治雷, 耿威, 等. 海底冷泉区沉积物-水界面甲烷通量原位观测研究进展. *海洋地质与第四纪地质*, 2023, 43: 167–180]
- 41 Shull D H. Bioturbation. In: Cochran J K, Bokuniewicz H J, Yager P L, eds. *Encyclopedia of Ocean Sciences*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2019. 671–676
- 42 Wang F, Duan X, Tong G, et al. Greenhouse gas fluxes and their determining factors in salt marsh wetlands along the south shore of Hangzhou Bay, East China Sea. *J Environ Manage*, 2025, 375: 124245
- 43 Di P, Feng D, Tao J, et al. Using time-series videos to quantify methane bubbles flux from natural cold seeps in the South China Sea. *Minerals*, 2020, 10: 216
- 44 Dosi M, Lau I, Zhuang Y, et al. Ultrasensitive electrochemical methane sensors based on solid polymer electrolyte-infused laser-induced graphene. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 6166–6173
- 45 Gay B A, Pastick N J, Züfle A E, et al. Investigating permafrost carbon dynamics in Alaska with artificial intelligence. *Environ Res Lett*, 2023, 18: 125001

Summary for “海洋甲烷监测技术全链条标准化: 全球数据可比性的挑战与路径”

Ocean-wide methane monitoring: towards comparable global data through full-chain standardization

Xiaoyong Duan^{1,2*}, Xingliang He^{1,2}, Tianyu Bian³ & Ping Yin^{1,2*}

¹ Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China

² Engineering Technology Innovation Center for Marine Methane Monitoring, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266237, China

³ College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

* Corresponding authors, E-mail: dxiaoyong@mail.cgs.gov.cn; yinping@mail.cgs.gov.cn

Marine methane (CH₄) emissions are a critical component of global climate dynamics, with methane possessing over 80 times the warming potential of carbon dioxide over a 20-year period. Accurate monitoring is essential for climate mitigation, yet it is hampered by significant technical and methodological challenges. The extreme heterogeneity of marine environments, concentration gradients spanning several orders of magnitude, and the fragmentation of monitoring technologies across the workflow from sampling to flux quantification severely undermine global data comparability. This summary synthesizes the key bottlenecks in standardizing marine methane monitoring and outlines the promising technological and collaborative pathways emerging to address them.

The path to reliable data begins with sampling, where critical gaps persist. For seawater, discrete sampling via Niskin bottles risks dissolved gas loss, while online techniques like Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS) face issues with membrane fouling and lack standardized calibration. Sediment sampling, crucial for studying cold seeps, lacks universally accepted pressure-preserving techniques, leading to methane degassing and underestimation, particularly in gas-rich sediments. Furthermore, atmospheric sampling near the sea surface requires more robust protocols to avoid ship contamination.

Analytical techniques present another major hurdle. While Gas Chromatography with Flame Ionization Detection (GC-FID) is a benchmark for concentration analysis, achieving precision at deep-sea background levels (nmol L⁻¹) remains difficult. For stable isotope analysis ($\delta^{13}\text{C-CH}_4$, $\delta\text{D-CH}_4$), which is vital for source identification, a severe shortage of matrix-matched certified reference materials for seawater hinders method validation and creates significant inter-laboratory discrepancies. These discrepancies can reach up to 0.5‰ for $\delta^{13}\text{C-CH}_4$, undermining data comparability.

Flux measurement across key interfaces exhibits the most pronounced variability. Methods for quantifying sea-air exchange, such as eddy covariance and chamber techniques, are confounded by platform motion artifacts and the limited regional applicability of gas-exchange models. At the sediment-water interface, techniques like core incubation and gradient diffusion calculations often yield estimates differing by orders of magnitude, primarily because key processes like bubble-mediated transport and sediment bioturbation are either unaccounted for or lack standardized correction models.

Recent advances in marine methane monitoring focus on overcoming standardization barriers through integrated technological approaches. Satellite remote sensing enables large-scale concentration mapping with time-averaged data, while *in-situ* sensors like CRDS, OA-ICOS, and MIMS deployed on AUVs/ROVs provide real-time dissolved methane measurements. The integration of artificial intelligence further enhances data fusion from multi-source observations—including satellites, buoys, and ships—to address spatial and temporal coverage gaps, improving global monitoring consistency and accuracy.

Concurrently, a strong push for international collaboration and standardized governance is underway. Initiatives like the Integrated Carbon Observation System (ICOS) are establishing standardized protocols for its network. The implementation of policy frameworks, such as the methane fee in the US Waste Emissions Charge, creates economic incentives for accurate monitoring and reporting. The core strategic moves for enhancing comparability involve establishing common data formats, transparent methodologies, and centralized data repositories with rigorous quality assurance to build trust and enable seamless data integration.

Overcoming the fragmentation in marine methane monitoring requires a systematic, internationally coordinated effort towards standardization. The integration of cutting-edge technologies—from next-generation satellites to autonomous *in-situ* sensors—with robust international governance frameworks and policy incentives is paramount. Developing a system that combines universal principles, such as metrological traceability, with context-specific adaptations is essential. Success in this endeavor will yield the high-quality, globally comparable data necessary to accurately constrain the marine methane budget, understand its role in climate change, and support evidence-based policies for achieving global carbon neutrality goals.

methane, sediment, seawater, isotopes, standardization, data comparability

doi: [10.1360/CSB-2025-5237](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5237)