# 深水波浪破碎与气体交换速率之间的关系\*

# 李竹花 赵栋梁<sup>①</sup> 周桂地

(中国海洋大学海洋环境学院 青岛 266100)

摘要 表面更新理论给出气体交换速率 k 与海面附近的海水湍动能耗散率呈 1/4 次方关系, 而波 浪能量耗散率 D<sub>t</sub> 与湍动能耗散率密切相关。本文利用两种海浪谱耗散模型——Hasselmann 模型和 Phillips 模型, 结合深水浮标海浪频谱的观测数据计算了波浪能量耗散率。以前人给出的 k 与海面上 10m 高度处的风速 U<sub>10</sub>关系式的平均值为标准, 采用最小二乘的方法得到了 k 与 D<sub>t</sub>的经验关系。在 此基础上, 进一步利用 SWAN 和 WAVEWATCHIII 海浪数值模式计算了理想深水情况下的波浪能量 耗散率, 探讨了由海浪模式计算的波浪能量耗散率与气体交换速率之间的关系。结果表明, 与 SWAN 模式相比, WAVEWATCHIII 海浪数值模式结果与实际观测更为接近。

研究海-气界面 CO<sub>2</sub> 通量时, 气体交换速率 k 是 表征海-气界面气体交换强度的重要参量, 也是实际 计算中最难确定的参量。气体交换速率与海面附近的 湍动能耗散率密切相关, 但直接观测湍动能耗散率 比较困难, 一般通过其他可观测参量对气体交换速 率进行参数化, 其中最为常用的是风速参量, Wanninkhof 等(2009)对此进行了比较详尽的叙述。然 而, 不同作者给出的气体交换速率与风速的关系差 异非常大, 给海-气界面 CO<sub>2</sub> 通量的计算带来了很大 的不确定性。这表明单一风速参量无法完全描述气体 交换速率。有研究指出, 风浪及其破碎直接影响海气 界面的气体交换过程(Soloviev *et al*, 2007; Zappa *et al*, 2007; Tokoro *et al*, 2008), 因此, 波浪对气体交换的 影响应在 k 的参数化表达式中予以体现。

海洋表面由粘性次层和湍流边界层组成,气体 分子穿越海表面的速度取决于其在两层内的传输速 度。粘性次层厚度非常薄,气体分子在该层内的穿越 速率由 Schmidt 数

 $S_c = v_w/D$  (1) 决定, 式中  $v_w$  为水的运动学粘性系数, D 则为气体分 子在水中的运动学扩散系数。Schmidt 数是温度的函数(Wanninkhof, 1992), 是一个容易观测且比较确定的参数。湍流边界层内以湍流运动为主,通常采用湍动能耗散率 *ε* 表征其强度。由于湍流运动强度远强于分子运动,故而,跨越海-气界面的气体交换速率主要取决于粘性次层的厚度,湍动能耗散率越大,粘性次层越薄,越有利于海-气界面的气体交换。基于表面更新或小涡理论得到气体交换速率与湍动能耗散率之间具有 1/4 次方的关系(Danckwerts, 1951; Banerjee *et al*, 1968; Lamont *et al*, 1970; Kitaigorodskii, 1984), 具体表达式为

$$k = AS_c^{-n} (\varepsilon v_w)^{1/4}, \qquad (2)$$

式中 A 为待定系数。粘性次层的厚度  $\delta_{\nu}$ 可表示为  $\delta_{\nu}=2\pi(v_{w}^{3}/\varepsilon)^{1/4}$ , (3)

该厚度又称为 Kolmogorov 微尺度, 代表湍流运动的 最小尺度。

因此,如何测量海-气界面下水体的湍动能耗散 率成为关键。然而,湍动能耗散率与气体交换速率的 同步观测只是在近年来才实现(Soloviev *et al*, 2007; Zappa *et al*, 2007; Tokoro *et al*, 2008),大面积、长时间 尺度观测的获取依然困难,在实际应用中仍然存在

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目,41276015 号; 教育部博士学科点专项科研基金项目,20120132110004 号。李竹花,博士研究生, E-mail: lizhuhua37@gmail.com

通讯作者:赵栋梁,博士生导师,教授,E-mail:dlzhao2013@163.com 收稿日期:2014-07-21,收修改稿日期:2014-11-05

很大的局限性。

在深水海域中,波浪破碎造成波浪能量的耗散, 为海表面附近的湍流运动提供了主要能量来源,因 此波浪能量耗散率与湍动能耗散率之间应该具有密 切的联系。为了获得波浪能量耗散率的值,Hasselmann (1974)和 Phillips(1985)等分别提出谱耗散模型,利用 海浪谱数据计算波浪能量耗散率。然而,海浪谱并非 常规观测量,在实际应用中必然存在一定的困难。为 了解决这个问题,本文根据谱耗散模型计算所得的 波浪能量耗散率与常规观测参量-风速建立关系,并 将湍动能耗散率作为中间变量,建立气体交换速率 与波浪能量耗散率的直接关系式,探讨利用海浪数 值模式计算气体交换速率的可行性。

本文的主要内容如下:第一节中介绍浮标数据 的选取及预处理、浮标观测数据所得波浪能量耗散率 及其与风速参量之间的关系。第二节首先建立了波浪 能量耗散率与气体交换速率之间的经验关系式,进 而利用浮标数据确定关系式中的未知参量。第三节介 绍了由海浪模式得到的波浪能量耗散率和气体交换 速率。第四节给出了本文的结论。

# 1 波浪能量耗散率

#### 1.1 浮标数据及预处理

1.1.1 选取浮标站位 为了避开近海环境的复杂性,本文主要研究深水风浪的波浪能量耗散率,即白冠耗散。为此,选用美国国家数据浮标中心(NDBC)的深水浮标数据,利用 2007 年全年的风速和海浪频谱的观测资料进行计算。

图 1 所示为选用五个浮标站位的位置,水深均在 200m 以上。为避免涌浪的影响,在选择浮标站位时 考虑了以风浪为主的位置。为了保证观测数据涵盖较 大的风速范围,选择了墨西哥湾内的两个深水站位 42001和42040站。由于墨西哥湾内经常发生台风,因 而该湾内两站位的选取有利于高风速数据的获得, 且容易产生纯风浪。另外,选用位于大西洋内的 41048和44005站,其中44005站位于大西洋沿岸,不 同方向的风区差异很大,代表风区较短的情形, 41048 站远离大西洋沿岸,风区较大,代表风区较长 的情形。

**1.1.2** 提取纯风浪数据 风浪频谱一般为单峰, 而涌浪频谱往往出现双峰甚至多峰。若低频处存在一 个能量较小的峰值,则属于风浪占优的情形。为了获 取纯风浪的频谱数据,在剔除异常数据后,首先去掉



图 1 浮标站位的分布 Fig.1 Distribution of the buoy stations

双峰和多峰的情况,然后对剩下的数据应用下列判据。

1) 根据 Toba(1972)的 3/2 指数律:

$$\frac{gH_{\rm s}}{U_{10}^2} = B \left(\frac{gT_{\rm s}}{U_{10}}\right)^{3/2} \tag{4}$$

提取满足 0.05 B 0.074 的数据; 其中  $H_s$ 和  $T_s$ 分别 表示有效波高和有效周期,  $U_{10}$ 代表 10m 高度处的风 速, g 为重力加速度。

2) 选取满足波龄  $\beta = c_p/U_{10}$  1.2(Pierson, 1991)的 数据, 式中  $c_p$ 为主组成波的相速度。

3) 选取满足  $L_p/d<2$  的数据, 式中 d 代表水深,  $L_p$  为主组成波的波长。

**1.1.3** 摩擦风速 根据拖曳系数的定义,可以得 到空气摩擦风速与风速之间的关系为 $u_* = \sqrt{C_d}U_{10}$ , 其中  $C_d$ 称为拖曳系数,在  $U_{10}$ 已知的情况下,采用 Wu(1988)提出的拖曳系数表达式得到摩擦风速的值。

1.2 波浪能量耗散率与风速的关系

Hasselmann(1974)认为尽管波浪破碎属于局地强 非线性过程,平均意义上非线性较弱。最低阶的能量 耗散应该是海浪谱的准线性过程,耗散谱形式为

 $S_{ds}(\omega) = \rho_w g \eta \omega^2 \Phi(\omega),$  (5) 式中  $\rho_w = 1025 \text{kg/m}^3$  代表海水的密度,  $\omega$  为频率,  $\Phi(\omega)$ 为海浪频谱,  $\eta$  为常数。Komen 等(1984)给出  $\eta$  的值 如下

$$\eta = \frac{c_0}{\overline{\omega}} \left( \frac{\overline{\alpha}}{\alpha_{\rm PM}} \right)^2, \tag{6}$$

其中  $c_0=3.33\times10^{-5}$ ,  $\overline{\alpha_{PM}}=4.57\times10^{-3}$ 。  $\overline{\alpha}=E\overline{\omega}^2/g^2$ 为 无量纲总波浪能量表达的波陡, 总波浪能量  $E=\int \Phi(\omega)d\omega$ , 海浪的平均频率  $\overline{\omega}=\int \omega \Phi(\omega)d\omega/E$ 。因 此,由 Hasselmann 模型得到的波浪能量耗散率为

$$D_{\rm ht} = \int_{\omega_{\rm p}}^{\infty} S_{\rm ds}(\omega) d\omega = \rho_{\rm w} g \frac{c_0}{\omega} \left(\frac{\overline{\alpha}}{\alpha_{\rm PM}}\right)^2 \int_{\omega_{\rm p}}^{\infty} \omega^2 \Phi(\omega) d\omega, \tag{7}$$
  
其中  $D_{\rm ht}$  单位是 kg/s<sup>3</sup>。波浪能量耗散率与海浪频谱密

度呈线性关系。

Phillips(1985)提出平衡域的概念,即:波浪场的 高频部分——风浪成分,与局地风基本处于平衡状态,是波浪破碎发生的主要区域,给出的平衡域的频 率谱为

$$\Phi(\omega) = \alpha u_* g/\omega^4 \tag{8}$$

式中 α 为 Toba 常数。各源项量级相当且对应成比例, 因此耗散谱的表达形式为

$$S_{\rm ds}(\omega) = \frac{\rho_{\rm w} \gamma I(3p)}{16[I(p)]^3 g^3} \omega^{11} \varphi^3(\omega) , \qquad (9)$$

式中  $I(p)=\int (\cos\theta)^{p}d\theta$  为表面风浪扩展函数。假定风能 输入项与耗散项量级相当,则  $\gamma\delta^{2}\approx0.04$ ,其中  $\delta=\alpha/4I(p)$ 。依据 Felizardo 等(1995)(下称 FM95), Phillips 模型中两个常量取值为  $\alpha=0.11$  和 p=0.5。因此,由 Phillips 模型的波浪能量耗散率为

$$D_{\rm pt} = \int_{\omega_{\rm p}}^{\infty} S_{\rm ds}(\omega) d\omega = \frac{\rho_{\rm w} \gamma I(3p)}{16[I(p)]^3 g^3} \int_{\omega_{\rm p}}^{\infty} \omega^{11} \Phi^3(\omega) d\omega \quad (10)$$

采用式(7)和(10)计算得到的波浪能量耗散率  $D_{ht}$ 和  $D_{pt} 与 U_{10}$ 的关系见图 2(a, b)。





Fig.2 Relations between  $D_t$  and  $U_{10}$  ( $u_*$ ) that are derived using the observational data of the buoy. Gray scatters are the observations and the solid lines represent results of the least-square fitting. The left panel (a and c) represent results of the Hasselmann model, and the right panel (b and d) represent those of the Phillips model

图中显示波浪能量耗散率  $D_t$ (即:  $D_{ht}$ 和  $D_{pt}$ )与  $U_{10}$ 存在较明显的指数关系,即

$$D_{t} = a U_{10}^{b} \circ \tag{11}$$

对上述所得的 D<sub>t</sub>和 U<sub>10</sub>的对数值进行最小二乘拟合,

得到的系数 a 和 b 和相关系数 *R* 见表 1, 具体表达式 如下

$$D_{\rm ht} = 2.20 \times 10^{-7} U_{10}^{5.36}, \qquad (12)$$

$$D_{\rm pt} = 6.28 \times 10^{-6} U_{10}^{+.51} \,. \tag{13}$$

#### 所得拟合曲线见图 2(a, b)中的实线。

表 1 纯风浪浮标数据  $D_t$ 与风速关系式的参数 Tab. 1 Parameters in relations between  $D_t$  and wind speed

	$D_t \models U_{10}$			$D_t \bowtie u_*$					
	а	b	R	а	b	R			
Hasselmann 模型	2.20E-7	5.36	0.90	3.33	4.36	0.90			
Phillips 模型	6.28E-6	4.51	0.91	6.93	3.67	0.90			

Hanson 等(1999)(下称 HP99)在开阔大洋进行了 波浪成长与耗散的观测,剔除涌浪成分后利用 Phillips 模型估算波浪能量耗散率。FM95 在开阔海域 观测了环境噪声谱,研究其与波浪能量耗散率的关 系。该观测海域风区大,波浪趋于充分成长状态。



图 3 浮标数据计算的  $D_t = U_{10}$ 的关系与文献结果的对比。 星号和三角形分别为 Hanson 等(1999)和 Felizardo 等(1995) 的观测数据,实线和虚线分别代表 Hasselmann 模型和 Phillips 模型计算结果的拟合曲线

Fig.3 Relations between  $D_t$  and  $U_{10}$  that are derived using the buoy data. Stars and triangles represent observational results from Hanson *et al* (1999) and Felizardo *et al* (1995), respectively. Solid and dashed lines represent the results of the Hasselmann model and the Phillips model, respectively

图 3 给出了本文研究结果(拟合曲线)与 HP99 和 FM95 的实测数据的对比。可见 Phillips 模型的 拟 合 曲 线 与 HP99 观 测 数 据 符 合 较 好; 而 Hasselmann 模型的结果则靠近该研究的下限。二者 都小于 FM95 的结果。HP99 给出的基于 Phillips 模 型的经验公式为

$$D_{\rm pt} = 4.28 \times 10^{-5} U_{10}^{5.74} \,, \tag{14}$$

本文给出的结果与之类似,但系数略小而指数略高。 其差别可能是由以下因素引起:1)所用数据的观测时 间、地点和观测长度不同。2)所用风浪提取方法不同。 另外,本文计算的 D<sub>pt</sub>约是 D<sub>ht</sub>的两倍,这与 FM95 的 结果一致。

图 2c, d 给出了  $D_{ht}$ 和  $D_{pt}$ 与摩擦风速  $u_*$ 的关系, 具体表达式如下

$$D_{\rm ht} = 3.33 \, u_*^{4.36} \, .$$
 (15)

$$D_{\rm pt} = 6.93 \, u_*^{3.67} \tag{16}$$

给定平衡域的谱型, Zhao 等(2001)利用 Hasselmann 模型 和 Phillips 模型均给出

$$D_{\rm t} \propto u_*^3$$
 (17)

可见,本文给出的指数高于该结果,与 Phillips 模型 更为接近。

综上所述,采用浮标海浪频谱数据,基于 Phillips 模型和 Hasselmann 模型计算的波浪能量耗散 率与 Zhao 等(2001)的结果较为接近。

# 2 基于浮标数据计算气体交换速率

#### 2.1 气体交换速率与波浪能量耗散率的关系

深水区域发生的波浪能量耗散主要是由波浪破 碎造成的,其耗散的能量是海表面附近湍流的主要 能量来源。海洋中的湍流强度可用湍动能耗散率表示, 因此,波浪能量耗散率与湍动能耗散率应具有密切 的关系。根据 *D*<sub>pt</sub> 或 *D*<sub>ht</sub>的计算公式可以得出,波浪能 量耗散率 *D*<sub>t</sub>的量纲为

$$\varepsilon = L^2 / T^3. \tag{19}$$

式中 L 为长度量纲。基于量纲分析, 波浪能量耗散率 与湍动能耗散率之间的关系可以写成

$$\varepsilon = \alpha \frac{D_{\rm t}}{\rho_{\rm w} z},\tag{20}$$

式中  $\alpha$  为待定常数, *z* 代表湍动能耗散率的计算深度,  $\rho_w$  为海水的密度。上式中 *z* 取为粘性次层的厚度  $\delta_v$ (式 3)。将上式代入式(2)中,得到气体交换速率与波浪能 量耗散率之间的关系式为

$$k = \mathrm{A}S_{\mathrm{c}}^{-1/2} \left(\frac{\alpha D_{\mathrm{t}}}{2\pi\rho_{\mathrm{w}}}\right)^{1/3}, \qquad (21)$$

式中的 A 和 α 为待定系数。由此建立了 k 与 D<sub>t</sub> 的关 系式,避免了湍动能耗散率观测的困难。待定常数可 利用浮标观测数据确定。

#### 2.2 基于浮标数据计算气体交换速率

根据上述分析,将  $D_{pt}$ 应用于(21)式计算气体交换速率 k,并采用最小二乘的方法确定其中的系数  $A\alpha^{1/3}$ 。图 4 给出 k 与  $U_{10}$ 的关系及其与文献结果的对

比。选取的文献结果(表 2)观测区域包含大洋、近海、 湖泊、河口和河流以及实验室。图中的一族黑色平行 虚线是根据 Zhao 等(2010)给出的与波龄  $\beta$  有关的 k与 $U_{10}$ 的关系式  $k=0.6022 U_{10}^{1.89} \beta^{1.05}$ , (22) 分别令  $\beta$  取不同的值而得到的,自下向上分别对应于  $\beta=0.1$  到  $\beta=1.2$ ,间隔为 0.1。

由图 4 可以看到, 文献结果基本处于 β=0.4 和

图例符号	参考文献	图例符号	参考文献					
LM(1986)	Liss 等(1986)	M(2004)	McGillis 等(2004)					
W(1992)	Wanninkhof(1992)	RC(2001)	Raymond 等(2001)					
WM(1999)	Wanninkhof 等(1999)	S(1985)	Smethie 等(1985)					
N(2000)	Nightingale 等(2000)	B(2004)	Borges 等(2004)					
S(2007)	Sweeney 等(2007)	F(2004)	Frew 等(2004)					
H(2006)	Ho 等(2006)	MS(1984)	Monahan 等(1984)					
W(2009)	Wanninkhof 等(2009)	W(1997)	Woolf(1997)					
K(2004)	Kuss 等(2004)	ZX(2010)	Zhao 等(2010)					
J(1999)	Jacobs 等(1999)	C(1990)	Csanady(1990)					
M(2001)	McGillis 等(2001)	K(1984)	Kitaigorodskii(1984)					





# 图 4 浮标数据计算的气体交换速率 *k* 与 U<sub>10</sub>的关系及其与文献结果的比较。散点为浮标计算结果,曲线为文献结果,黑 色平行虚线为根据(22)式取不同波龄对应的曲线

Fig.4 Relation between k and  $U_{10}$  derived by the buoy data and its comparison with results in the literatures. Scatters represent results of the buoy data and curves represent results from literatures. Black parallel dashed lines are obtained using Eq. (22) given different values of wave age

β=1.2 之间,选取这两个波龄对应的结果作为气体交 换速率的上下限,利用最小二乘法确定(21)式中的参 数 A $α^{1/3}$ ,其值分别为 0.1384 和 0.0425,取其平均值 A $α^{1/3}$ =0.0905 作为 A $α^{1/3}$ 的估计值。给出波浪能量耗散 率与气体交换速率的关系为

$$k = 0.0905 S_{\rm c}^{-1/2} \left( \frac{D_{\rm t}}{2\pi\rho_{\rm w}} \right)^{1/3} \,. \tag{23}$$

# 3 基于数值模式计算气体交换速率

### 3.1 模式设置

海浪数值模拟已成为海浪科学研究中的重要手段,可以为海浪研究提供大面积、同步的波浪数据。 我们分别采用第三代海浪模式中 WAVEWATCHIII (Tolman, 2009)(以下简称 WWATCH)和 SWAN(The SWAN Team, 2010)进行数值计算,探讨利用海浪数 值模式计算气体交换速率的可行性。为了简单又不失 代表性,计算水深取 *d*=1000m,计算区域 *x* 方向为 4500km, *y* 方向延伸 3000km,网格分辨率为 10km。 采用 4m/s 的均匀定常风持续吹拂于研究海域 36h,以 消除初始条件的影响;然后引入随时间线性增强的 风速,72h 风速由 4m/s 逐渐增强到 23m/s。由于同一 风速持续时间不够长,计算区域内将产生纯风浪,且 波浪无法达到充分成长状态。

模拟过程中开边界处不采取任何波浪输入,且 在物理过程的选择中,唯有深水作用被引入计算,忽 略浅水效应。两模式中,白冠耗散率均采用 Komen 等(1984)的公式进行计算。

#### 3.2 模式结果

3.2.1 波浪能量耗散率 图 5 给出了模式给出的 波浪能量耗散率与风速之间的关系,及其与浮标结 果的对比,图中所示为海浪模式风区长度为 100—4000km 的模拟结果。从图 5a 可以看到,SWAN 模式 和 WWATCH 模式的模拟结果斜率相差不大,SWAN 模式计算的波浪能量耗散率  $D_{st}$ 大于 WWATCH 的值  $D_{wt}$ ,与 FM95 的结果接近。中低风速下,WWATCH 的值  $D_{wt}$ ,与 FM95 的结果接近。中低风速下,WWATCH 模式结果与浮标数据的 Phillips 模型结果符合较好;当风速高于 14m/s 时,浮标数据逐渐偏离 WWATCH 的模拟结果,与 SWAN 模式的结果接近。模拟结果受风 区影响不大。模式所得的  $D_t$ 与  $U_{10}$ 的关系式为

$$D_{\rm st} = 3.74 \times 10^{-5} U_{10}^{4.01}, \tag{24}$$

$$E_{\rm wt} = 1.05 \times 10^{-0.01} {\rm e}_{10}$$
 (25)

与(3)和(4)式相比,模式结果的指数偏小,但与 HP99

观测结果接近。图 5(b)给出的  $D_t = u_*$ 的关系表达式 为

$$D_{\rm st} = 8.34 \, u_*^{3.25} \,,$$
 (26)

$$D_{\rm wt}=4.75 \, u_*^{3.33}$$
 (27)

可以看出,模式结果的指数与Zhao等(2001)所给的  $D_t \propto u_*^3$ 更为接近。与 SWAN 模式相比,WWATCH 模式结果接近浮标结果,更适合应用于气体交换速 率的计算。

**3.2.2** 气体交换速率 采用 WWATCH 模式计算 波浪能量耗散率,以及基于浮标数据提出的波浪能 量耗散率与气体交换速率的关系式(23),得到的气体 交换速率 *k* 与风速的关系如图 6。



图 5 模式计算的 D<sub>t</sub>与风速 U<sub>10</sub>和 u<sub>\*</sub>的关系。灰色散点和 实线分别代表浮标实测数据及其最小二乘拟合值,其 D<sub>t</sub>均 采用 Phillips 模型进行计算;圆圈和圆点分别代表 SWAN 模式和 WWATCH 模式的模拟值

Fig.5 Relations between  $D_t$  and  $U_{10}(u_*)$  that are derived by the model simulations. Gray scatters and the solid lines represent observations of the buoy data and their corresponding results of the least-squares fitting, in which  $D_{pt}$  are used. Black circles and dots represent results obtained using the SWAN model and the WWATCH model, respectively

从图 6 可以看出, 在较低风速的情况下, 由 WWATCH 模式得到的气体交换速率值与现有结果相 比偏大; 随着风速的增大, WWATCH 模式结果逐渐 靠近现有结果。

# 4 结论

基于浮标观测数据,本文给出波浪能量耗散率 与湍动能耗散率之间的经验关系,利用 *k* 与 *ε*<sup>1/4</sup> 的关 系,得到由波浪能量耗散率计算气体交换速率的关 系式。利用深水浮标观测数据,采用 Hasselmann 模型 和 Phillips 模型计算了波浪能量耗散率,建立了其与



图 6 WWATCH 数值模式所得气体交换速率与文献结果的对比 Fig.6 Comparisons between results of the WWATCH model and those in the literatures

风速的关系。Phillips 模型的计算结果比 Hasselmann 模型更接近 Zhao 等(2001)的结果。基于 SWAN 和 WWATCH 海浪模式计算了波浪能量耗散率, WWATCH 模式模拟结果优于 SWAN 模式,更适合进 行气体交换速率的计算。

#### 参考文献

- Banerjee S, Scott D S, Rhodes E, 1968. Mass transfer to falling wavy liquid films in turbulent flow. Ind Eng Chem Fundam, 7(1): 22–27
- Borges A V, Delille B, Schiettecatte L et al, 2004. Gas transfer velocities of CO<sub>2</sub> in three European estuaries (Randers Fjord, Scheldt, and Thames). Limnol Ocean, 49(5): 1630—1641
- Csanady G T, 1990. The role of breaking wavelets in air-sea gas transfer. J Geophys Res, 95(C1): 749-759
- Danckwerts P V, 1951. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. Ind Eng Chem, 43(6): 1460–1467
- Felizardo F C, Melville W K, 1995. Correlations between ambient noise and the ocean surface wave field. J Phys Oceanogr, 25(4): 513—532
- Frew N M, Bock E J, Schimpf U et al, 2004. Air-sea gas transfer: Its dependence on wind stress, small-scale roughness, and surface films. J Geophys Res, 109(C8): C08S17, http://dx. doi.org/10.1029/2003JC002131
- Hanson J L, Phillips O M, 1999. Wind sea growth and dissipation in the open ocean. J Phys Oceanogr, 29(8): 1633–1648
- Hasselmann K, 1974. On the spectral dissipation of ocean waves due to white capping. Bound-Layer Meteor, 6(1-2): 107-127
- Ho D T, Law C S, Smith M J et al, 2006. Measurements of air-sea gas exchange at high wind speeds in the Southern

Ocean: Implications for global parameterizations. Geophys Res Lett, 33(16): L16611, http://dx.doi.org/10.1029/2006 GL026817c

- Jacobs C M J, Kohsiek W, Oost W A, 1999. Air-sea fluxes and transfer velocity of CO<sub>2</sub> over the North Sea: Results from ASGAMAGE. Tellus, 51(3): 629—641
- Kitaigorodskii S A, 1984. On the fluid dynamical theory of turbulent gas transfer across an air-sea interface in the presence of breaking wind-waves. J Phys Oceanogr, 14(5): 960—972
- Komen G J, Hasselmann S, Hasselmann K, 1984. On the existence of a fully developed wind-sea spectrum. J Phys Oceanogr, 14(8): 1271–1285
- Kuss J, Nagel K, Schneider B, 2004. Evidence from the Baltic Sea for an enhanced CO<sub>2</sub> air-sea transfer velocity. Tellus, 56(2): 175—182
- Lamont J C, Scott D S, 1970. An eddy cell model of mass transfer into the surface of a turbulent liquid. AIChE J, 16(4): 513—519
- Liss P S, Merlivat L, 1986. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. *In*: Buart-Ménard P ed. The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling. Norwell, MA, USA: D. Reidel Pub. Co., Sold and distributed in the U.S.A. and Canada by Kluwer Academic Publishers, 113—127
- McGillis W R, Edson J B, Hare J E *et al*, 2001. Direct covariance air-sea CO<sub>2</sub> fluxes. J Geophys Res, 106(C6): 16729–16745
- McGillis W R, Edson J B, Zappa C J *et al*, 2004. Air-sea CO<sub>2</sub> exchange in the equatorial Pacific. J Geophys Res, 109(C8): C08S02, http://dx.doi.org/10.1029/2003JC002256
- Monahan E C, Spillane M C, 1984. The role of oceanic whitecaps in air-sea gas exchange. *In*: Brutsaert GHJW ed. Gas Transfer at Water Surfaces. Norwell, MA, USA: D. Reidel Pub. Co., Sold and distributed in the U.S.A. and Canada by

Kluwer Academic Publishers, 495-503

- Nightingale P D, Malin G, Law C S *et al*, 2000. In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. Glob Biogeochem Cycles, 14(1): 373–387
- Phillips O M, 1985. Spectral and statistical properties of the equilibrium range in wind-generated gravity waves. J Fluid Mech, 156: 505-531
- Pierson W J Jr, 1991. Comment on "Effects of sea maturity on satellite altimeter measurements" by Roman E. Glazman and Stuart H. Pilorz. J Geophys Res, 96(C3): 4973—4977
- Raymond P A, Cole J J, 2001. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity. Estuaries, 24(2): 312—317
- Smethie W M Jr, Takahashi T, Chipman D W *et al*, 1985. Gas exchange and CO<sub>2</sub> flux in the Tropical Atlantic Ocean determined from <sup>222</sup>Rn and pCO<sub>2</sub> measurements. J Geophys Res, 90(C4): 7005—7022
- Soloviev A, Donelan M, Graber H *et al*, 2007. An approach to estimation of near-surface turbulence and CO<sub>2</sub> transfer velocity from remote sensing data. J Mar Syst, 66(1—4): 182—194
- Sweeney C, Gloor E, Jacobson A R *et al*, 2007. Constraining global air-sea gas exchange for CO<sub>2</sub> with recent bomb <sup>14</sup>C measurements. Glob Biogeochem Cycles, 21(2): GB2015, http://dx.doi.org/10.1029/2006GB002784
- The SWAN Team, 2010. SWAN scientific and technical documentation for SWAN Cycle III version 40.81
- Toba Y, 1972. Local balance in the air-sea boundary processes. J Oceanogr Soc Japan, 28(3): 109—121

- Tokoro T, Kayanne H, Watanabe A *et al*, 2008. High gas-transfer velocity in coastal regions with high energy-dissipation rates.
  J Geophys Res, 113(C11): C11006, http://dx.doi.org/10. 1029/2007JC004528
- Tolman H L, 2009. User manual and system documentation of WAVEWATCH III version 3.14
- Wanninkhof R, 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. J Geophys Res, 97(C5): 7373-7382
- Wanninkhof R, McGillis W R, 1999. A cubic relationship between air-sea CO<sub>2</sub> exchange and wind speed. Geophys Res Lett, 26(13): 1889—1892
- Wanninkhof R, Asher W E, Ho D T *et al*, 2009. Advances in quantifying air-sea gas exchange and environmental forcing. Annu Rev Mar Sci, 1: 213–244
- Woolf D K, 1997. Bubbles and their role in gas exchange. Liss P S, Duce R A eds. The Sea Surface and Global Change. Cambridge: Cambridge University Press, 173—205
- Wu J, 1988. Wind-stress coefficients at light winds. J Atmos Oceanic Tech, 5: 885—888
- Zappa C J, McGillis W R, Raymond P A et al, 2007. Environmental turbulent mixing controls on air-water gas exchange in marine and aquatic systems. Geophys Res Lett, 34(10): L10601, http://dx.doi.org/10.1029/2006GL028790
- Zhao D L, Toba Y, 2001. Dependence of whitecap coverage on wind and wind-wave properties. J Ocean, 57(5): 603-616
- Zhao D L, Xie L, 2010. A practical bi-parameter formula of gas transfer velocity depending on wave states. J Ocean, 66(5): 663—671

# RELATIONSHIP BETWEEN BREAKING WAVES AND GAS TRANSFER VELOCITY IN DEEP WATER

LI Zhu-Hua, ZHAO Dong-Liang, ZHOU Gui-Di

(College of Physical and Environmental Oceanography, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract** We studied the relation between gas transfer velocity k and the wave energy dissipation rate  $D_t$  in deep ocean, by dimensional analysis using turbulent kinetic energy dissipation. We obtained  $D_t$  with observational spectral data of the Hasselmann and Phillips models. Based on the average of the available relations between k and wind speeds at 10m, we derived the relation between k and  $D_t$  using the least-square fitting. Furthermore, we adapted the SWAN (Simulation Waves Nearshore) and WWATCH (WAVEWATCHIII) models in deep-water experiments under ideal conditions to derive the relation between the model-simulated  $D_t$  and k. The results show that the WAVEWATCHIII simulation is more consistent with the observations than that of the SWAN modeling.

Key words gas transfer velocity; wave energy dissipation; turbulent kinetic energy dissipation; SWAN; WAVEWATCHIII