

DOI: 10.20103/j.stxb.202206221775

王鹏远, 王绍强, 陈斌, 汪磊, 杨风亭, 乔云峰, 陈敬华, 王震宇, 刘崎. 基于植被羰基硫通量估算陆地生态系统总初级生产力研究进展. 生态学报, 2023, 43(19): 7841-7860.

Wang P Y, Wang S Q, Chen B, Wang L, Yang F T, Qiao Y F, Chen J H, Wang Z Y, Liu Q. Research progress on estimating the gross primary productivity of terrestrial ecosystem based on vegetation carbonyl sulfide flux. Acta Ecologica Sinica, 2023, 43(19): 7841-7860.

# 基于植被羰基硫通量估算陆地生态系统总初级生产力研究进展

王鹏远<sup>1,2</sup>, 王绍强<sup>1,2,4,\*</sup>, 陈斌<sup>1,2</sup>, 汪磊<sup>3</sup>, 杨风亭<sup>1,2</sup>, 乔云峰<sup>1,2</sup>, 陈敬华<sup>1</sup>, 王震宇<sup>3</sup>, 刘崎<sup>3</sup>

1 中国科学院地理科学与资源研究所, 生态系统网络观测与模拟重点实验室, 北京 100101

2 中国科学院大学, 资源与环境学院, 北京 101408

3 中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥 230031

4 中国地质大学(武汉)地理与信息工程学院, 区域生态过程与环境演变实验室, 武汉 430070

**摘要:** 羰基硫(COS)是大气中的长周期痕量气体,其分子结构、对流层大气混合比的昼夜和季节动态类似于二氧化碳(CO<sub>2</sub>)。植物光合作用及其水解过程中,受扩散通路导度和酶活性影响,气孔的COS与CO<sub>2</sub>吸收紧密相关,同时,植物自养呼吸并不释放COS。最新研究中,采用植被COS通量直接指示生态系统总初级生产力(GPP)。综述了植被COS通量与光合作用中碳固定过程的关联机制,以及采用涡度相关观测、整合大气COS监测和生态系统过程模型等方法开展植被COS通量与GPP研究的最新进展,探讨了关键生态过程和参数,发现方法存在以下瓶颈:(1)生理过程、尺度效应和解析效应影响了COS与CO<sub>2</sub>的叶片相对吸收率,(2)观测与模拟手段有待进一步耦合,(3)全球COS观测密度限制了方法验证,(4)硫循环过程影响了多区域模拟精度。方法发展的前沿领域包括:(1)开展重点地区植被COS通量观测,(2)提高COS卫星柱浓度的覆盖范围,(3)完善生态系统过程模型的COS吸收机理。展望未来研究关注的科学问题是:对于亚热带等尚待开展COS连续观测的区域,采用植被COS通量直接代理GPP的精度和不确定性。

**关键词:** 羰基硫;通量;涡度相关;生态系统过程模型;总初级生产力

## Research progress on estimating the gross primary productivity of terrestrial ecosystem based on vegetation carbonyl sulfide flux

WANG Pengyuan<sup>1,2</sup>, WANG Shaoqiang<sup>1,2,4,\*</sup>, CHEN Bin<sup>1,2</sup>, WANG Lei<sup>3</sup>, YANG Fengting<sup>1,2</sup>, QIAO Yunfeng<sup>1,2</sup>, CHEN Jinghua<sup>1</sup>, WANG Zhenyu<sup>3</sup>, LIU Qi<sup>3</sup>

1 Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modelling, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

2 College of Resource and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China

3 Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

4 Laboratory of Regional Ecological Processes and Environmental Evolution, School of Geography and Information Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430070, China

**Abstract:** Carbonyl sulfide (COS) is a long-living trace gas in the atmosphere, its' molecular structure, diurnal and seasonal dynamics of the tropospheric atmosphere mixing ratio are similar to carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). During plant

基金项目:中国科学院仪器设备研制项目(YJKYYQ20190042);国家重点研发计划项目(2017YFC0503803)

收稿日期:2022-06-22; 网络出版日期:2023-05-15

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: sqwang@igsrr.ac.cn

photosynthesis and its' hydrolysis process, COS assimilation of stomata is closely related to  $\text{CO}_2$ , which is affected by the sharing diffusion pathway conductance and the enzymatic activities. Meanwhile, plant autotrophic respiration cannot release COS. In the latest studies, plant COS flux is used to indicate the ecosystem gross primary productivity (GPP) directly. In this study, we have reviewed the mechanism of association between plant COS flux and carbon fixation in photosynthesis, as well as the most recent research progresses of either eddy covariance COS flux observation, or the method which couples atmospheric COS monitor and ecosystem process model. And we have further discussed the key ecological processes and parameters when use COS flux to indicate GPP. We have found these methods are confronted with the following bottlenecks: 1) the physiological processes, scale effects, and decoupling effects can affect the leaf relative uptake rates (LRU) of COS and  $\text{CO}_2$ ; 2) the observation and simulation methods need to be further integrated; 3) the density of global COS observation sites have limited method validation; 4) The sulfur cycle process have affected the accuracy of multi-regional simulation. The frontier areas of these methods breakthrough include: 1) carry out COS flux observation in key areas and multi-biomes; 2) improve the coverage of atmospheric COS monitor by satellite column concentration; 3) improve the ecosystem process model by COS absorption mechanisms. The scientific issues this article focus on are: In the subtropical region, as well as some other regions in urgent need of atmospheric COS and COS flux observations, how about the accuracy and uncertainty of applying as a direct proxy of GPP?

**Key Words:** carbonyl sulfide; flux; eddy covariance; ecosystem process model; gross primary productivity

在全球温室气体排放加速的背景下,气候变化、极端气候事件和土地利用变化成为全球性的问题,深刻改变了碳循环过程<sup>[1]</sup>。GPP 是植物光合作用固定的总碳量,也是全球最大碳通量,从生态系统物质循环和能量流动来看,GPP 驱动了陆地生态系统碳循环,进一步影响了全球生物地球化学循环<sup>[2]</sup>。从 GPP 评价方法上讲,基于涡度相关的通量观测和卫星遥感是开展 GPP 监测的有效手段;区域和全球尺度研究中,光能利用率模型和生态系统过程模型(以下简称过程模型)能够实现 GPP 的模拟和预测,然而,这些方法多通过生态系统净  $\text{CO}_2$  交换量 (NEE) 拆分间接估算 GPP,方法的不确定性较大<sup>[3]</sup>。近年来,GPP 的独立观测成为 GPP 监测领域的研究前沿,随着多光谱分析技术的发展,日光诱导叶绿素荧光(SIF)和植被近红外反射率( $\text{NIR}_v$ )成为 GPP 的代理<sup>[4-5]</sup>。激光光谱分析技术实现了羰基硫(COS)等参与植物光合作用的痕量示踪气体的原位连续观测,由于植物呼吸作用不能释放 COS,最新研究中,植被 COS 通量能够实现 GPP 的直接代理<sup>[6]</sup>。

闭路式涡度相关系统能够直接观测植被 COS 通量<sup>[7]</sup>,在此基础上,利用过程模型模拟区域和全球植被 COS 通量,进一步评估陆地生态系统 GPP。从机理上讲,早期控制实验发现,尽管存在种间差异,气孔是叶片吸收 COS 和  $\text{CO}_2$  的重要路径<sup>[8]</sup>,两气体的吸收过程紧密相关<sup>[9]</sup>,是利用植被 COS 通量代理 GPP 的理论依据。植物光合作用中,叶片成比例地同时吸收 COS 和  $\text{CO}_2$ <sup>[10]</sup>,植被 COS 和  $\text{CO}_2$  通量 ( $F_{\text{COS}}$ 、 $F_{\text{CO}_2}$ ) 与其大气混合比 ( $C_{\text{a,COS}}$ 、 $C_{\text{a,CO}_2}$ ) 的归一化比值称为叶片相对吸收率 (LRU) (公式 1)<sup>[11]</sup>,多尺度观测和模拟研究中,LRU 是通过植被 COS 通量直接代理 GPP 的重要参数(公式 2)<sup>[12]</sup>。大气 COS 混合比影响了叶片 COS 通量,以色列魏兹曼科学院利用同位素标记手段验证了多物种和  $\text{C}_3$  与  $\text{C}_4$  植物光合作用中的 LRU<sup>[9,13]</sup>,进一步提出了 COS 水解过程中的叶肉导度。综合来看,叶片和枝条气体交换实验表明,LRU 与 COS 和  $\text{CO}_2$  参与光合作用过程中的扩散通路导度(包括气孔、叶片边界层和叶肉导度)和催化两者水解的碳酸酐(Carbonic Anhydrase, CA)酶活性紧密相关<sup>[9,13-14]</sup>,扩散通路和水解过程中的相似过程是植被 COS 通量与 GPP 相关生理基础。从方法上讲,大气 COS 混合比监测及其格网化(如捕集后火焰光度计和气象色谱分析(GC/MS)、气体中红外激光光谱原位分析、基于傅里叶变换光谱的传感器、大气传输模式和卫星柱浓度验证)是开展植被 COS 通量分析的重要技术支撑<sup>[15-17]</sup>。在全球国家和区域生态系统网络研究的支持下,美国和欧洲通量网、以色列魏兹曼科学院等机构率先采用涡度相关手段开展了利用植被 COS 通量与 NEE 的联合观测监测 GPP 的研究。美国哈佛大学、芬兰赫尔辛基大学、奥地利因斯布鲁克大学等研究机构对森林、草原、农田等生态系统的观测中,

通过整合涡度相关系统、大气 COS 廓线、气体交换室和土壤室等多种手段<sup>[18-19]</sup>,关注了 LRU<sup>[7,20]</sup>、土壤表层 COS 交换过程和解析植被 COS 通量与 GPP 的关键机制<sup>[14,21]</sup>,从昼夜和季节动态角度,分析了冠层与生态系统尺度 COS 通量与 GPP 的关联机制<sup>[22]</sup>,并开展了空间和垂直分层的尺度效应分析<sup>[7-8]</sup>。大气 COS 和通量观测为验证基于过程模型估算的区域 COS 通量和 GPP 提供了数据基础<sup>[21,23]</sup>。美国科罗拉多大学和卡内基研究所 Joe Berry 团队开发以 SiB 3 为基础,利用植被 COS 通量与 GPP 的耦合机理发展了模型的子模块,并通过“自上而下”手段反演了北美陆地生态系统碳汇<sup>[24]</sup>;在此基础上,法国 LSCE/IPSL 实验室利用 ORCHIDEE 模型开发了基于植被 COS 通量的 GPP 评估模块,通过关注农田、森林、草地等多类生态系统,探讨了气孔导度、LRU、土壤 COS 通量等关键过程参数与实地观测结果的时间动态,分析了模型的不确定性<sup>[23]</sup>。总体而言,整合控制实验、气体采样、光合作用气室观测、大气 COS 廓线、涡度相关观测、经验模型、过程模型和“自上而下”的大气反演等多种手段,构建基于植被 COS 通量的 GPP 研究和区域碳汇估算系统,成为利用植被 COS 通量直接代理 GPP 的研究前沿。

$$\text{LRU} = \left( \frac{F_{\text{COS}}}{F_{\text{CO}_2}} \right) \times \left( \frac{C_{\text{a,CO}_2}}{C_{\text{a,COS}}} \right) \quad (1)$$

$$\text{GPP} = \frac{F_{\text{COS}}}{\text{LRU}} \times \frac{C_{\text{a,CO}_2}}{C_{\text{a,COS}}} \quad (2)$$

在生态系统网络观测与模拟领域,GPP 观测、调控机制和基于过程模型的模拟与预测研究是精确评价陆地生态系统碳汇和碳周转的基础。从 GPP 观测来看,由于涡度相关观测中采用 NEE 拆分估算 GPP 和生态系统呼吸量(ER),受限于通过多元回归分析开展 ER 的时间插值,白天 GPP 和 ER 动态的不确定性较大<sup>[4]</sup>。为提高 GPP 观测精度,国际上采用稳定性碳同位素标记技术锚定光合和呼吸作用间的  $\delta\text{C}^{13}$  差异,精准量化与 GPP 相关的气体吸收过程,发现基于 NEE 拆分的 GPP 观测精度有待提升<sup>[25]</sup>。利用涡度相关手段联合观测植被 COS 通量和 NEE 的研究表明,植被 COS 通量直接监测的 GPP 精度高于 NEE 拆分方法<sup>[22]</sup>。基于过程模型的植被 COS 通量模拟中,与传统 Farquhar 模型(对通量的模拟需联合考虑大气和胞间的  $\text{CO}_2$  浓度梯度和扩散通路导度)不同,由于催化水解作用的 CA 酶活性显著高于催化光合作用暗反应的二磷酸核酮糖羧化(Rubisco)酶活性,胞间 COS 浓度极低<sup>[26]</sup>,通过 COS 浓度梯度模拟光合作用的示踪气体通量和 GPP 能够减小胞间  $\text{CO}_2$  浓度导致的不确定性,避免自养呼吸对 GPP 的干扰,提高了 GPP 模拟精度<sup>[27]</sup>。由于胞间 COS 浓度对通量的影响程度较低,扩散通路显著调控了植被水碳耦合过程,COS 通量能够精准监测气孔导度<sup>[28]</sup>,为通过过程模型直接估算蒸腾速率创造了条件<sup>[29]</sup>。从模型表现上讲,ORCHIDEE 模型模拟的 LRU 阈值为 0.92—1.72<sup>[23]</sup>,接近于叶片和枝条气体交换的 LRU 平均值( $\text{C}_3$  植物为 1.21、 $\text{C}_4$  植物为 1.68)<sup>[12]</sup>,表明过程模型模拟的植被 COS 通量能够直接代理 GPP。从 GPP 调控过程来看,尽管多模式比对计划和全球 FACE 实验表明气候变化、植被物候变化、大气氮沉降、 $\text{CO}_2$  施肥效应,以及植被修复和土地覆盖变化是影响全球 GPP 季节和年际动态的重要因素,由于叶片边界层  $\text{CO}_2$  浓度受到光合作用和呼吸作用的联合影响,GPP 的模拟仍受限于 NEE 和叶片呼吸的模拟精度,基于 NEE 拆分的 GPP 观测也限制了环境对 GPP 调控机制的单独验证。SiB 3 模型的模拟结果表明,环境条件驱动的过程模型能够利用植被 COS 通量提供光合作用和呼吸作用对环境胁迫的单独响应<sup>[24]</sup>。本文从 GPP 监测中普遍采用的通量观测与过程模型出发,关注了 COS 与  $\text{CO}_2$  参与植物光合作用和水解过程的机理,解释了植被 COS 通量与 GPP 的直接联系;通过综述近 30 年来国内外植被 COS 通量观测与模拟的研究进展,分析环境条件对 NEE 和 COS 通量的影响及其时空格局,提出多尺度 COS 与  $\text{CO}_2$  相对吸收率的优化方案;讨论了利用过程模型模拟植被 COS 通量并开展区域和全球 GPP 估算中的不确定性和模型过程与参数优化方案(图 1)。本文关注亚热带等尚待开展 COS 连续观测区域,旨在阐明的生态系统网络研究中,以涡度相关和多类通量观测手段监测的植被 COS 通量和 NEE 为基础,采用大气 COS 混合比的星-地联合观测和过程模型估算植被 GPP,进一步优化模型表现和精准核算陆地生态系统碳汇中的前沿领域、研究瓶颈和解决方案。

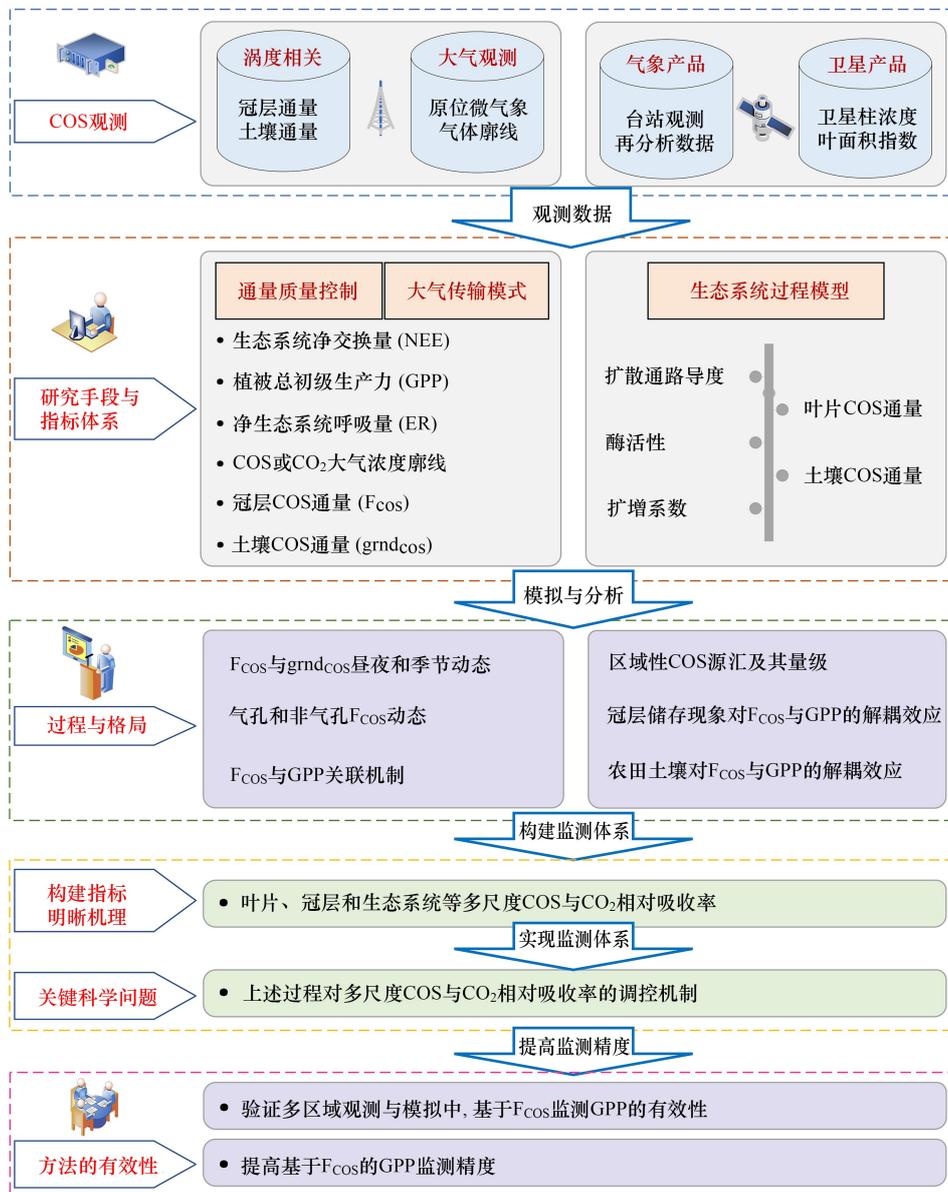


图 1 基于植被 COS 通量监测 GPP 的研究体系

Fig.1 The research system of using vegetation COS flux to monitor GPP

COS: 碳基硫; GDP: 总初级生产力

## 1 基于植被 COS 通量的 GPP 观测与模拟

### 1.1 植被 COS 通量是 GPP 的重要指示剂

COS 是大气中的长周期含硫痕量气体, 分子结构与  $\text{CO}_2$  类似<sup>[30]</sup>。植物吸收 COS 的过程中, 由于 COS 和  $\text{CO}_2$  共同参与了 CA 酶催化的光合作用底物的水解过程<sup>[31]</sup>, 两气体在参与水解的扩散通路、对流层大气混合比的昼夜和季节动态等方面具有相似特征<sup>[8-9, 11, 32]</sup>, 叶片尺度 COS 与  $\text{CO}_2$  吸收通量紧密相关<sup>[13, 28, 33]</sup>。同时, 线粒体呼吸并不释放 COS<sup>[6]</sup>, 植被 COS 通量是植物光合作用、蒸腾作用的直接指示剂<sup>[9, 26]</sup>。陆地生态系统的大气 COS 收支方面, 全球硫循环过程中, COS 的大气驻存时间为 2—7 年, 散逸进入平流层的 COS 是臭氧的前体物质硫酸盐气溶胶层的重要底物<sup>[34]</sup>。在对流层, 尽管 COS 仍存在未知源汇<sup>[15, 21, 35]</sup>, 对流层 COS 源汇处于

质量平衡状态<sup>[36-37]</sup>。大气 COS 本底浓度区间为 300—550 pmol/mol,不存在明显的年际动态及趋势性<sup>[38]</sup>,从昼夜和季节动态来看,尽管 COS 与 CO<sub>2</sub>大气混合比量级差异较大,两者动态特征相同<sup>[24,37,39]</sup>。从大气 COS 释放源来看,人类活动导致的 COS 排放仅占其全球释放源的 25%以下,海洋年释放(160±96) Gg S a<sup>-1</sup>,其中南半球低纬度海洋是大气 COS 最大的释放源<sup>[40]</sup>。大气 COS 吸收汇中,全球生物圈年吸收 368—1845(平均为 108)Gg S a<sup>-1</sup>。其中,全球土壤年吸收 128—512 Gg S a<sup>-1</sup><sup>[15,30,37]</sup>,北半球植被是对流层 COS 的主要吸收汇<sup>[12,41]</sup>,也是大气 COS 混合比的主要驱动因素<sup>[30,42]</sup>。因而,植被 COS 通量是直接核算区域和全球陆地生态系统碳汇的代理手段。

## 1.2 基于植被 COS 通量监测 GPP 的精度优于 NEE 拆分方法

### 1.2.1 NEE 拆分方法

国内外生态系统网络观测中,涡度相关方法能够直接观测 NEE,为 GPP 诊断模型提供了数据基础<sup>[2]</sup>。在环境因子波动过程中,NEE 的组分中,GPP 和 ER 的响应过程存在差异<sup>[43]</sup>。根据这一原理,采用 NEE 与微气象指标构建响应曲线拟合非光合时段 ER 值,通过 ER 的时间插值将 NEE 数据拆分为 GPP<sup>[44-46]</sup>,进一步插补 GPP 的缺失数据<sup>[47]</sup>。应用较为广泛的 NEE 拆分方法包括 ① 基于夜间观测的拆分算法(NT):假设夜间与白天 ER 温度依赖性相同,采用 Arrhenius 温度相关方程构建 ER 回归函数,将夜间 ER 外推至白天<sup>[44]</sup>。② 基于白天观测的拆分算法(DT):通过白天 NEE 与光合有效辐射(PAR)构建矩形双曲光响应曲线<sup>[46,48]</sup>,拟合零光照条件下 ER 值。从通过 NEE 拆分估算的 GPP 精度来看,对于 NT 方法,低湍流条件和气体对流传输常导致夜间等时段观测数据不能通过摩擦风速校正<sup>[49]</sup>,数据缺失严重。对于 DT 方法,由于上述方法均假设生态系统间<sup>[2,45,48]</sup>、昼夜和不同季节 ER 的响应曲线相同<sup>[50]</sup>,忽视了光合作用的生态系统异质性和节律特征<sup>[51]</sup>,以及光呼吸过程中植物存在与羧化过竞争的氧化过程<sup>[45,50]</sup>、强光辐射下叶片呼吸受到抑制(Kok 效应)等生理过程<sup>[52]</sup>,导致 DT 方法高估了 GPP<sup>[4]</sup>。作为 DT 方法的最新发展,整合 SIF 的 DT 光响应方程能够优化较高叶片饱和水汽压差(VPD)等特殊环境中的 GPP 监测精度<sup>[4]</sup>。为降低 NEE 拆分中回归函数的不确定性,采用人工神经网络等统计方法,提高了上述回归函数的 ER 拟合精度<sup>[51]</sup>。

### 1.2.2 基于植被 COS 通量直接监测 GPP

GPP 的直接代理是从根本上解决回归函数不确定性和夜间观测数据缺失的前沿领域,基于控制实验、松弛湍流和涡度相关等手段观测植被 COS 通量是直接监测 GPP 的重要方法<sup>[10,24,37]</sup>。控制实验表明,尽管对于 C<sub>3</sub> 和 C<sub>4</sub> 光合途径以及植物物种间,LRU 存在差异<sup>[9,13]</sup>,特定物种 LRU 趋于稳定,在调控机制层面,能够通过光照和气孔导度拟合 LRU<sup>[8]</sup>,实现了通过植被 COS 通量直接指示 GPP<sup>[14]</sup>。从连续定位观测来看,松弛湍流手段整合了低频(1Hz)COS 气体分析仪,能够实现叶片至冠层尺度光合作用中气体交换的连续观测<sup>[16]</sup>,德国法兰克福大学对德国中部云杉林的观测表明,植被光合作用中植株尺度 COS 通量能够直接代理 GPP<sup>[53]</sup>;随着基于激光-光谱分析技术的发展,原位 COS 气体分析仪能够将观测频率提升至 10—20Hz,实现了通过闭路式涡度相关系统观测冠层 COS 通量。涡度相关系统能够连续观测的半小时步长的植被 COS 通量<sup>[6]</sup>,直接代理 GPP 的昼夜和季节动态<sup>[7,18,21]</sup>,这一方法能够在±15%的误差范围上减小 NEE 拆分导致的 GPP 不确定性<sup>[7,22,28]</sup>。从方法的不确定性来看,已有研究验证了冠层 COS 通量与 GPP 的相关性及其土壤背景值,讨论了冠层中的非光合过程对 LRU 的影响<sup>[20,28]</sup>。

### 1.2.3 精准评估 LRU 的时空动态

精准评估 LRU 的时空动态是基于 COS 直接监测 GPP 的瓶颈<sup>[54]</sup>,美国伊利诺伊大学芝加哥分校 M.Berkelhammer 等学者采用涡度相关方法观测了冠层异质性较低的美国中西部草原(C<sub>3</sub>植物)和玉米(C<sub>4</sub>植物)农田 COS 通量,在冠层尺度验证了控制实验发现的 C<sub>3</sub> 和 C<sub>4</sub> 植物间 LRU 存在差异<sup>[55]</sup>。荒漠、草地、农田和林地等多类生态系统 COS 通量观测中,LRU 的阈值为 1.55—3.60<sup>[11]</sup>。现阶段研究普遍采用强光条件下的 LRU 为代用值<sup>[7,32]</sup>,实现了 C<sub>3</sub>(LRU≈1.21)和 C<sub>4</sub>植物(LRU≈1.68)GPP 昼夜和季节动态的直接监测<sup>[10,13,33]</sup>。受物种和光合途径影响,植被间 LRU 的动态特征存在差异<sup>[8,18,56]</sup>,代用值导致 COS 通量观测低估了中午

时段的 GPP<sup>[22]</sup>。

光照和 VPD 等环境条件的昼夜和季节动态调控了 COS 通量和 LRU<sup>[32,54]</sup>, 由于光合作用中碳固定过程对低光照条件较为敏感, 而 CA 酶催化的水解效率不受光照的影响, 黎明和黄昏等时段中 LRU 显著提高; 高光照时段 COS 通量较高, LRU 阈值为 1.5—1.8<sup>[28]</sup>, 其中中午时段 (10:00—16:00) 光合速率较高<sup>[20,28,54]</sup>, LRU 收敛为  $1.60 \pm 0.06$ <sup>[9,33,57-58]</sup>, 这是由于气孔导度增大<sup>[26]</sup>, 水解效率显著调控了 COS 和 CO<sub>2</sub> 通量<sup>[54,56,59]</sup>。叶片尺度上, 由于避免了通量观测导致的冠层混合平均效应, LRU 阈值扩大为 1.21—4.37<sup>[11,28]</sup>, 最优气孔导度模型能够模拟胞间 COS 浓度, 通过光合过程优化 LRU<sup>[22,60]</sup>。在此基础上同化大气 COS 廓线、原位微气象等多种辅助观测, 是优化叶片、冠层和生态系统等多尺度 LRU, 检验其植被和时空异质性, 提升 GPP 监测精度的发展方向<sup>[7,16,18]</sup>。

### 1.3 基于植被 COS 通量模拟 GPP

过程模型整合了植物叶片吸收 COS 和土壤 COS 交换的机理, 在扩散通路导度、酶活性、大气 COS 混合比、土壤异养呼吸速率和土壤理化性质等参数的基础上, 模拟了植物叶片和土壤表层 COS 通量<sup>[61-62]</sup>, 通过 PAR、温度、VPD 等环境因子与叶面积指数 (LAI) 等冠层参数的相关性实现叶片 COS 通量的升尺度, 是开展台站和冠层尺度植被 COS 通量模拟的重要手段<sup>[21]</sup>。基于冠层 COS 通量直接代理 GPP, 核算区域和全球陆地生态系统碳汇的方法中, LRU 是重要的过程参数, 由于大气 COS 混合比受到植被和土壤与大气间 COS 交换的综合影响, 土壤 COS 通量是导致方法的最大不确定性。

台站尺度上, 哈佛森林站 (HF-EMS, 温带阔叶林) 2012—2013 年生长季 (5—9 月) 涡度相关系统观测与基于 ORCHIDEE 模拟的植被 COS 通量对照显示, 两者昼夜动态特征具有一致性。具体而言, 观测中白天植被 COS 通量的最高值为  $-49 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (发生于 10:00 AM), 近似于 ORCHIDEE 模拟的冠层 COS 通量最高值 ( $-38 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 发生于中午时段); 观测表明夜间植被 COS 通量占全天的 14%—37%, 最低值为  $-5-0 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 接近于 ORCHIDEE 模拟结果 (夜间植被 COS 通量占全天的 22%—45%, 最低值发生于 4:00 AM, 为  $-8 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[23]</sup>。对于不同植被, 观测发现温带阔叶林 (HF-EMS) 夜间 COS 通量较北方针叶林 (SMEAR-II) 高 20%—25%, 得到模拟结果 (HF-EMS 较 SMEAR-II 高 30%—34%) 的验证<sup>[23]</sup>。从季节动态来看, HF-EMS 观测与模拟间植被 COS 通量均方根误差 (RMSE) 为  $7 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 相对 RMSE 为 40%<sup>[6]</sup>, 表明过程模型能够有效模拟冠层 COS 通量; HF-EMS 和 SMEAR-II 6—7 月植被 COS 通量均存在减弱现象, 尽管模拟中 SMEAR-II 的减弱程度为 36% (约  $4 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), 模型未能在 HF-EMS 有效模拟该现象, 表明模型参数在植被间存在差异。在一些特殊环境下, 模型的精度仍有待提升, 昼夜动态方面, 强光时段 HF-EMS 冠层 COS 通量模拟结果的峰值滞后于实际观测; 由于植物维持夜间蒸腾, 气孔不完全关闭, 观测发现叶片微弱地吸收 COS<sup>[23]</sup>, 夜间冠层 COS 通量能够检验模拟结果对气孔导度的灵敏程度。

陆地生态系统 COS 通量是直接核算区域和全球碳汇的重要手段, 从精度上讲, SiB 4.2 模拟的全球植被 COS 吸收汇为  $-756 \text{ Gg S a}^{-1}$ , 占大气硫沉降总量的 7% 左右<sup>[21]</sup>, 符合基于大气 COS 观测和经验模型的估算值 ( $-1335-490 \text{ Gg S a}^{-1}$ )<sup>[23-24]</sup>。通过整合 COS 通量和 LRU, SiB 4.2 模拟的全球陆地生态系统 GPP 约为  $140 \text{ Pg C a}^{-1}$ <sup>[21]</sup>, 接近多模式比对计划中全球 GPP 估算值 (约  $130 \text{ Pg C a}^{-1}$ )。总体来看, 过程模型能够利用现有大气 COS 混合比观测产品有效估算台站、区域和全球 GPP。基于植被 COS 通量代理 GPP 成精准核算全球碳汇的新方法, CarbonTracker-Langrange 碳同化系统的“自上而下”反演中整合了 SiB 4.2 模拟的植被和土壤 COS 通量, 发现过程模型低估了先验的高纬地区植被 COS 通量和热带地区海洋 COS 释放源<sup>[63]</sup>, 反演结果得到全球大气 COS 收支研究的验证<sup>[21]</sup>。从 LRU 来看, ORCHIDEE 模拟的 LRU 阈值为 0.92—1.72, 接近观测研究中普遍采用的代用值 (C<sub>3</sub> 植物: 1.68, C<sub>4</sub> 植物: 1.21)<sup>[23]</sup>, 具体而言, 热带地区 LRU 高于温带和北方森林<sup>[11-12]</sup>。

## 2 植被 COS 通量观测与模拟的研究现状

### 2.1 植物光合作用与 COS 和 CO<sub>2</sub> 的固定机理

植物光合作用中, 叶片通过扩散通路吸收 COS 和 CO<sub>2</sub>, 两者共同参与了 CA 酶催化的水解反应 (公式 3—

4),水解产物中,  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{H}^+$  进一步扩散至叶绿体内,参与 Rubisco 酶催化的光反应和卡尔文循环<sup>[13]</sup>;由于胞间 COS 浓度极低,且 Rubisco 酶对 COS 的催化速率仅为催  $\text{CO}_2$  的  $1/110$ <sup>[9,64]</sup>,  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{H}^+$  的主要去向是构成了细胞质溶液的含硫电解质,进一步参与植物激素合成和信号转导等复杂生理过程<sup>[65]</sup>;在较小幅度上,质液中水解态 COS 和  $\text{H}_2\text{S}$  参与脱落酸 (ABA) 诱导反应,导致一氧化氮 (NO) 积累,进而调控了气孔导度<sup>[32,53,66]</sup>。协同水解反应和共享扩散通路决定叶片 COS 和  $\text{CO}_2$  交换速率紧密相关<sup>[9,11,56]</sup>。与碳固定过程不同的是,CA 酶催化 COS 的效率较高且不受光调控<sup>[31]</sup>,导致胞间 COS 浓度远低于  $\text{CO}_2$ <sup>[9,11]</sup>,从水解反应的逆过程来看,即使在大气 COS 混合比较低的环境中,气孔也不会释放 COS<sup>[11]</sup>;同时,植物呼吸作用不能产生 COS (图 2)<sup>[9,11,31]</sup>。



## 2.2 植被 COS 通量观测研究进展

### 2.2.1 松弛湍流通量

中红外量子级联激光器是开展大气 COS 混合比原位观测的重要技术支撑<sup>[16,33]</sup>,在低频 (1Hz) 观测条件下,松弛湍流法能够通过密闭箱的气体交换反演 COS 通量<sup>[27,53]</sup>。该方法实现了 COS 与  $\text{CO}_2$  通量的联合观测,相关研究验证了气孔是植物光合作用中协同吸收 COS 与  $\text{CO}_2$  的关键通路,发现土壤酶活动造成昼夜动态中土壤表层分别表现为吸收和释放 COS<sup>[27]</sup>。

### 2.2.2 涡度相关通量

#### (1) 植被 COS 通量和 NEE 的协同观测

涡度相关法采用基于 QCL 激光器的双量子级联光谱分析仪连续高频 (10—20 Hz) 观测大气 COS 混合比<sup>[67—68]</sup>,整合了同步的三维风速和 15—30 min 步长的原位微气象观测,反演湍流环境中垂直风速与大气 COS 混合比的协方差,实现了植被冠层 COS 通量的准确观测<sup>[69]</sup>。在通量网络和长期定位观测等计划支持下,芬兰赫尔辛基大学 SMEAR II 台站 (北方针叶林<sup>[59]</sup>)、美国哈佛大学 HF-EMS 台站 (落叶阔叶林)<sup>[56]</sup>、以色列魏兹曼科学院观测场 (柑橘园)<sup>[28]</sup>、美国能源部大气和辐射观测中心 DOE-ARMCF 台站 (小麦和人工草地) 和奥地利因斯布鲁克大学 AT-Neu 台站 (山地草原) 的长期定位观测中,协同观测了植被冠层 COS、水汽通量和 NEE,同时整合大气 COS 垂直梯度廓线和土壤室等观测手段开展了连续定位观测<sup>[57,70—71]</sup>。植被 COS 通量和 NEE 的联合观测表明,冠层 COS 通量是 GPP 的直接指示计<sup>[71]</sup>,从精度上讲,以色列魏兹曼科学院对柑橘园的观测发现,与 NEE 拆分相比较,通过 COS 通量监测的 GPP 减小了 7%<sup>[28]</sup>,基于 COS 通量直接监测 GPP 能够避免传统 NEE 拆分高估 GPP 的现象<sup>[4]</sup>。

#### (2) 植被 COS 通量与 GPP 的关联机制

植物光合作用中,LRU 是关联植被 COS 通量与 GPP 的重要参数,由于光照、水分等环境条件调控了气孔导度、CA 酶和 Rubisco 酶活性,进一步影响了碳反应的羧化速率和胞间 COS 与  $\text{CO}_2$  浓度,导致 LRU 在昼夜和季节动态中表现出小幅波动<sup>[72]</sup>。观测表明,北方针叶林冠层 COS 通量与光照、温度、VPD 和 LAI 显著相关<sup>[21]</sup>。就光照强度而言,受辐射条件和林冠结构影响,冠层顶部 LRU 较低,这是由于植被 COS 通量和 NEE 对 PAR 的响应过程存在差异,进而直接调控了 LRU<sup>[22]</sup>。就温度和水分条件而言,中午和伏旱等时段的高温和水分胁迫导致气孔关闭,由于扩散通路对 COS 和  $\text{CO}_2$  的阻抗存在差异,COS 和  $\text{CO}_2$  的特征导度和通量受到不同程度抑制<sup>[54]</sup>。

从自然条件下 LRU 的调控过程来看,由于旺盛生长季中植物光合作用中的酶活性和光呼吸速率较高,即使高温和高 VPD 条件导致了气孔导度下降,LRU 也表现出增大现象<sup>[72]</sup>;然而,对于高温热浪时段,叶片损伤造成 LRU 和 GPP 均受到抑制<sup>[72]</sup>。过程模型的研究中整合了上述调控机制,发现 LRU 的动态特征与胞间 COS 和  $\text{CO}_2$  浓度对气孔的响应有关<sup>[11,26]</sup>,然而,在物种和植被间,这一机理的差异性和模型有效性仍待探讨。

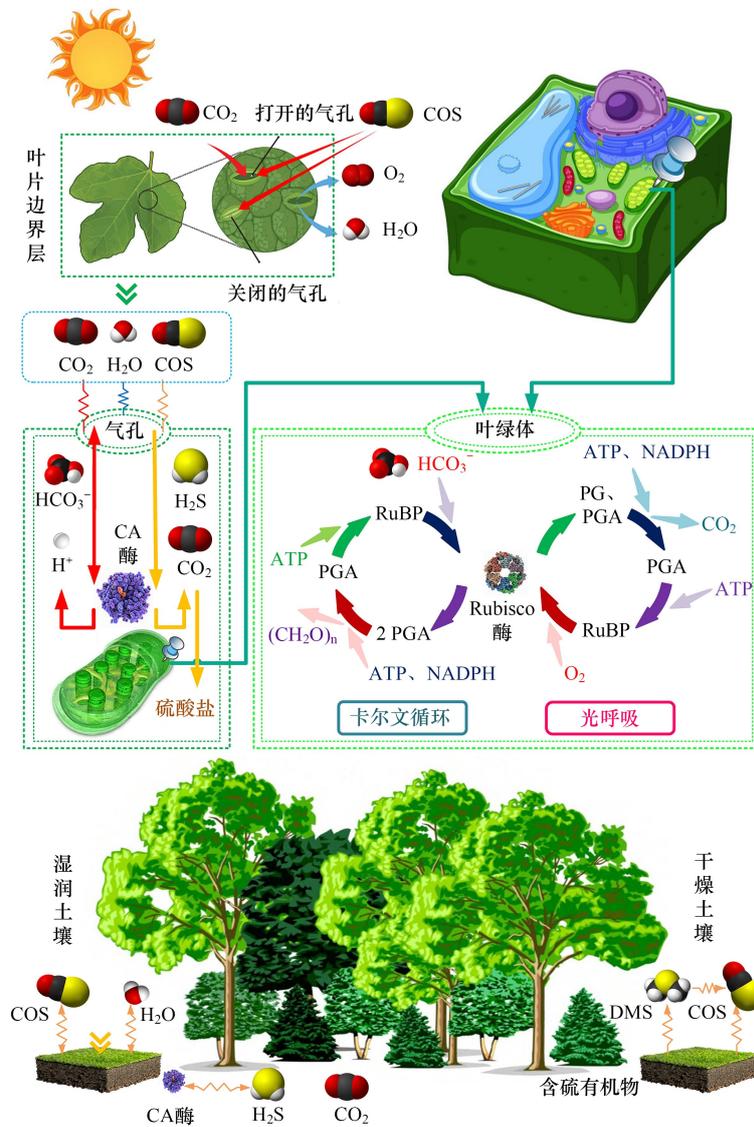


图2 植物叶片 COS 吸收、光合作用和土壤 COS 的吸收和释放的示意图

Fig.2 The sketch map of COS assimilation, photosynthesis, as well as soil COS absorption and release

$O_2$ : 氧气;  $H_2O$ : 水;  $HCO_3^-$ : 碳酸氢根离子;  $H^+$ : 氢离子;  $H_2S$ : 硫化氢; ATP: 三磷酸腺苷; RuBP: 1,5-二磷酸核酮糖; PGA: 磷酸甘油酸; PG: 磷酸乙醇酸; NADPH: 还原型辅酶 II;  $(CH_2O)_n$ : 糖类; DMS: 二甲基硫醚

### 2.3 基于经验模型评估陆地生态系统 COS 通量

早期研究中认为植被 COS 通量与生态系统净初级生产力 (NPP) 直接相关<sup>[10]</sup>, 在通过遥感模型模拟 NPP 的基础上, 利用大气 COS 与  $CO_2$  混合比及其沉降速率间的相关性构建经验模型 (公式 5), 核算陆地生态系统 COS 通量<sup>[8]</sup>。为探讨植被、土壤和海洋等界面的大气 COS 交换, 分析影响大气 COS 混合比的最大通量, 德国马普研究所 A.J.Kettle 等人利用经验模型开展了全球大气 COS 收支及其年际动态评估<sup>[30]</sup>, 结果表明, 植被 COS 通量驱动了北半球大气 COS 混合比的季节动态, 全球陆地生态系统 COS 通量为  $0.69-1.40 \text{ Tg S a}^{-1}$ <sup>[8, 30]</sup>。

$$J_{\text{COS}} = J_{\text{CO}_2} \times \frac{C_{\text{a,COS}}}{C_{\text{a,CO}_2}} \times \frac{V_{\text{d,COS}}}{V_{\text{d,CO}_2}} \quad (5)$$

式中,  $J_{\text{COS}}$  和  $J_{\text{CO}_2}$  分别为净 COS 和  $CO_2$  吸收量 ( $\text{mol/s}$ ),  $C_{\text{a,COS}}$  和  $C_{\text{a,CO}_2}$  分别为大气 COS 和  $CO_2$  混合比,  $V_{\text{d,COS}}$  和

$V_{d,CO_2}$  分别为 COS 和  $CO_2$  吸收速率 ( $mol/s$ )。

## 2.4 基于过程模型模拟植被 COS 通量

随着大气 COS 原位观测技术的发展,气体交换室实现了光照条件下植物叶片 COS 和  $CO_2$  通量的联合观测,发现光合时段  $CO_2$  通量显著高于 COS,光温控制实验表明,植物 COS 通量与 GPP 紧密相关。在此基础上,过程模型整合了 COS 水解过程中的扩散通路导度和酶活性,模拟了冠层和土壤 COS 通量,实现了通过植被 COS 通量直接模拟 GPP。与通量观测相比较,过程模型对白天时段冠层和土壤 COS 通量的模拟精度较高<sup>[56]</sup>。

SiB 4.2 的模拟结果表明,全球陆地生态系统 COS 通量为  $0.73-1.50 Tg S a^{-1}$ ,略高于经验模型,两类模型差异最显著的区域为热带和高纬度地区<sup>[15,42,73]</sup>。植被 COS 通量模拟值为通过“自上而下”反演核算陆地生态系统碳汇提供了先验通量<sup>[74]</sup>,尽管过程模型的模拟精度较高,然而,经验模型仍限制了海洋等界面 COS 通量先验值的精度。基于过程模型的陆地生态系统水碳耦合研究整合了通量和植物液流观测,发现冠层 COS 通量能够示踪冠层导度和蒸腾速率,为蒸散发拆分提供依据<sup>[29,75]</sup>。

### 2.4.1 模拟植被 COS 通量的重要参数

#### (1) 扩散通路导度

SiB 4.2 和 ORCHIDEE 等过程模型以气孔导度模型和 Farquhar 模型为基础<sup>[76]</sup>,通过优化叶片吸收 COS 过程中的扩散通路,及其对气体的阻抗估算 COS 的扩散通路导度<sup>[59]</sup>,联合大气 COS 混合比的观测值,模拟了叶片 COS 通量 ( $F_{L,COS}$ ) (公式 6)<sup>[63]</sup>。由于叶片边界层和气孔对 COS、 $CO_2$  和  $H_2O$  分子的阻抗与其分子截面积显著相关,三者间的特征导度可通过基于分子扩散系数反演的相对扩散速率实现转换(公式 7—8)<sup>[11]</sup>。

$$F_{L,COS} = -(C_{a,COS} - C_{i,COS}) \left( \frac{1}{g_{b,COS}} + \frac{1}{g_{s,COS}} \right)^{-1} = -C_{a,COS} \left( \frac{1}{g_{b,COS}} + \frac{1}{g_{s,COS}} + \frac{1}{g_{i,COS}} \right)^{-1} \quad (6)$$

$$g_{x,COS} = \frac{g_{x,H_2O}}{R_{w,COS}} \quad (7)$$

$$\frac{g_{x,COS}}{g_{x,CO_2}} = \left( \frac{D_{COS}}{D_{CO_2}} \right)^k \quad (8)$$

式中, $x$  为大气(a)、叶片边界层(b)、气孔(s)和和胞间中的任一界面,  $C_{x,COS}$  为  $x$  界面的 COS 浓度,  $g_{x,COS}$  和  $g_{x,CO_2}$  分别为  $x$  界面的 COS 和  $CO_2$  特征导度;  $R_{w,COS}$  为  $H_2O$  与 COS 间的相对扩散速率 ( $2.0 \pm 0.2$ ),对于叶片边界层、气孔和叶肉,其代用值分别为 1.56、1.94 和 1;  $D_{COS}$  和  $D_{CO_2}$  分别为 COS 和  $CO_2$  的分子扩散系数,对于气孔界面, $k$  取值为 1,对于通风良好且具有强制对流条件的叶片边界层界面, $k$  取值为 0.67;气孔和叶片边界层中 COS 与  $CO_2$  的的相对扩散速率分别为 1.6 和 1.4<sup>[9,11]</sup>。

#### (2) COS 的组合导度

叶片吸收的 COS 经由叶肉细胞扩散至叶绿体表面的 CA 酶水解位点<sup>[9]</sup>,COS 组合导度 ( $g_{COS}$ ) 综合表征了叶肉导度和与 CA 酶活性有关的生物化学导度,是过程模型中胞间 COS 导度的代用值。在 SiB 3 模型的基础上,Joe Berry 等学者通过 CA 酶活性与 Rubisco 酶活性间的相关性模拟了 HF-EMS 等台站的  $g_{COS}$  (公式 9)<sup>[24,32]</sup>。

$$g_{COS} = \alpha \times V_{max} \quad (9)$$

式中,  $\alpha$  为 CA 酶决定的  $g_{COS}$  与 Rubisco 酶决定的叶片最大羧化速率 ( $V_{max}$ ) 间的扩增系数 ( $C_3$  和  $C_4$  植物中,  $\alpha$  分别约为 1200 和 13000)<sup>[24,32]</sup>。

#### (3) COS 通量的尺度择维

过程模型在大叶模式下模拟了叶片 COS 通量,为解释植被生产力等实际问题,基于参数的尺度依赖性构建叶片至冠层的升尺度方法尤为重要。在通过 LAI 和叶倾角分布等参数量化冠层结构中辐射传输和水分过程的基础上<sup>[77-78]</sup>,两叶模型分层模拟了阴阳叶通量<sup>[79]</sup>,冠层间隙模型模拟了冠层间隙气体渗入过程<sup>[80]</sup>,实

现了 COS 通量的升尺度。由于植被间的林冠层结构存在差异, COS 通量升尺度中的参数化方案不尽相同, 总体而言, 土壤水分、相对湿度、VPD 和叶片边界层 COS 浓度等参数是升尺度方法的一般参数。升尺度方法也通过校准参数评价了冠层结构的平均效应(如 Jarvis 模型中的潜在最大气孔导度)。

#### 2.4.2 “自下而上”估算区域和全球陆地生态系统 GPP

##### (1) 利用改进的过程模型估算全球 GPP

通过气象数据和大气 COS 混合比驱动过程模型, 能够实现区域和全球陆地生态系统 COS 通量的数值模拟和 GPP 估算。荷兰瓦特宁根大学 Linda Kooijmans 等学者采用 MERRA-2 (Modern-Era Retrospective analysis for Research and Applications Version 2) 气象再分析资料和 CASA-GFEDv4 全球野火和生物质燃烧释放量, 整合了大气传输模型反演的大气 COS 混合比, 通过 SiB 4.2 模型模拟了 2000—2020 年全球日步长植被、土壤 COS 通量和 LRU 的  $0.5^\circ$  格网产品, 对 2000—2012 年间全球植被年均 GPP 的估算值为  $120 \text{ Gt C a}^{-1}$  [63]。尽管 SiB 4.2 模型中未能通过 COS 通量明确全球碳收支过程, 与通过  $\text{CO}_2$  通量模拟的 GPP 相比, 基于 COS 估算的 GPP 与 FLUXNET 观测具有较高一致性 [2]。

##### (2) 通过大气传输模式反演全球大气 COS 混合比

大气 COS 混合比的网络观测方面, NOAA 全球监测实验室已于 2021 年发布了 NOAA-ESRL/WMO 数据集 (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/data>), 该数据覆盖北美、欧洲、太平洋和大西洋等区域的 14 个固定地面观测站, 数据重放周期为 7—16; HIPPO 飞行采样计划观测也共享了的 COS 大气梯度廓线的单次瞬间采样产品 ([https://www.eol.ucar.edu/field\\_projects/hippo](https://www.eol.ucar.edu/field_projects/hippo))。在上述观测产品的基础上, Geos-Chem、JAMSTEC-ACTM、Leeds-TOMCAT-MC、LSCE-LMDz-MR、Niwa-NICAM-TM 和 UU-TM5-JM 等多个大气传输模式考虑了边界层效应, 通过植被、海洋、生物质燃烧和人为活动等多界面间大气 COS 源汇闭合反演了全球大气 COS 混合比的格网化 [81], 然而, 基于现有观测数据的反演中低估了全球对流层 COS [15]。

为提高重点区域大气 COS 混合比的反演精度, 荷兰乌德勒支大学 Jin Ma 等学者采用 ENVISAT-Sat-MIPAS、Aura-TES 和 ACE-FTS 等多类大气 COS 的卫星柱浓度产品联合优化了以上观测数据的观测密度, 通过 TM5-4DVar 模式反演  $1^\circ$  网格上的全球生物圈大气 COS 混合比 (<https://sourceforge.net/projects/tm5/>) [15], 开拓了通过卫星柱浓度优化观测数据的新方向。在此基础上, 该团队通过 SiB 4.2 模型模拟了全球植被和土壤 COS 通量, 发现整合卫星柱浓度后, 全球陆地生态系统 COS 吸收汇由  $1053 \text{ Gg S a}^{-1}$  减小至  $851 \text{ Gg S a}^{-1}$ , 趋近于基于 PCTM 模型的估算结果 ( $738 \text{ Gg S a}^{-1}$ ); 对于大气 COS 收支中的源汇不闭合现象, 优化后的模拟将缺口减小了  $137 \text{ Gg S a}^{-1}$  [15]。

##### (3) 通过多模式比对评价植被 COS 通量估算 GPP 的时空格局

继 SiB 4.2 模型之后, 法国 LSCE/IPSL 实验室采用 ORCHIDEE 模型估算的全球植被 COS 通量约为  $-756 \text{ Gg S a}^{-1}$  (大气 COS 混合比代用值为  $500 \text{ pmol/mol}$ ), 结果位于同类研究的 ( $-1335$ — $-490 \text{ Gg S a}^{-1}$ ) 的中间范围 [62], NCAR-CLM4、LPJ 等多种动态植被模型也发展了冠层 COS 通量模块 [82], 为通过多模型比对探讨陆地生态系统 COS 通量与 GPP、大气 COS 收支间的关系, 以及通过新方法 with NCAP MsTMIP、TRENDY 等多模型比对计划的对照验证植被 COS 通量与 GPP 的时空关联创造了条件。

### 3 基于植被 COS 通量估算 GPP 的误差

#### 3.1 解耦植被 COS 通量与 GPP 的生态过程

LRU 是基于植被 COS 通量直接监测 GPP 的重要参数, 冠层内一些光合作用以外的过程小幅影响了 LRU ( $\pm 15\%$ ) [7]。夜间时段中, 由于 COS 水解过程不受光照调控, 胞间 COS 浓度较低 [31], 未完全关闭的气孔持续从大气中吸收 COS [24, 56, 58]。涡度相关方法能够观测到夜间冠层吸收 COS 的现象 [59, 83], 夜间植被 COS 通量约占全天的 17%—28% [21, 56, 59]。长期通量观测中, 拆分夜间 COS 通量能够减小 GPP 监测中的不确定性。通量观测发现, 较高的大气  $\text{CO}_2$  混合比抑制了夜间气孔对 COS 的吸收 [83], 同时, 温带阔叶林 (HF-EMS) 夜间 COS

通量高于北方针叶林(SMEAR-II)(20%—25%)<sup>[23]</sup>、小麦(29%±5%)和湿地(23%)<sup>[58,60]</sup>。由于环境条件对夜间 COS 通量的影响机制尚不明确<sup>[53]</sup>,且存在显著的种间差异<sup>[8,59,83]</sup>,构建诊断模型的机理仍有待深入探讨。

非气孔结构的导致的 COS 通量同样影响了 LRU<sup>[48,56,58]</sup>,比如,植物立枯体、枝干木质部、花和果实等组织中的含硫有机物分解也会产生 COS 及其前体物质二甲基硫醚,造成观测中低估了冠层 COS 通量<sup>[57,59]</sup>。通量观测表明,非气孔过程对小麦灌浆期后、棉花干旱和衰老时段、阔叶林伏旱和秋季叶片枯黄凋落时段的影响尤为显著<sup>[56,58,84]</sup>,然而,该过程对旺盛生长季林冠 COS 通量的影响仅为 4%左右<sup>[28,56,85]</sup>。观测夜间冠层 COS 通量为评价 COS 释放量创造了条件<sup>[26,48]</sup>。

冠层结构中的大气湍流过程影响了涡度相关系统观测的 COS 通量,由于夜间静风期冠层间隙大气中的 COS 消耗较大,日出等时段湍流强度提高,导致外部大气中的 COS 沿浓度梯度渗入冠层间隙。同时,受光照条件影响,该时段叶片 COS 交换强度仍较低,造成通量观测结果具有较大的系统误差,观测数据的质量控制中,摩擦风速校正是提高通量信噪比的有效手段<sup>[59]</sup>。NEE 质控表明,复杂冠层结构的观测中,摩擦风速校正过度筛选了通量数据,造成该时段通量缺失。

### 3.2 土壤 COS 通量是植被 COS 通量的主要背景值

#### 3.2.1 土壤 COS 交换过程

通量观测表明,土壤与大气间的 COS 交换是植被 COS 通量的主要背景值(公式 10)<sup>[86]</sup>,其中,土壤间隙中 CA 酶催化水解作用吸收的 COS 通量约占陆地生态系统 COS 通量的 1/3<sup>[30,83,87]</sup>;与此同时,缺氧土壤中的有机质分解也会释放 COS<sup>[88-89]</sup>,上述过程是形成土壤表层 COS 通量的最大组分。综合来看,近地面大气 COS 混合比、水分条件、土壤间隙的 CA 酶活性和温相关的微生物活动强度是土壤表层 COS 通量的影响因子(图 2)<sup>[12,90]</sup>。

$$F_{EC,COS} = F_{L,COS} + F_{NL,COS} + \text{grnd}_{COS} \quad (10)$$

式中, $F_{EC,COS}$ 为涡度相关系统观测的 COS 通量, $F_{L,COS}$ 、 $F_{NL,COS}$ 和 $\text{grnd}_{COS}$ 分别为叶片、非气孔结构和土壤 COS 通量。

#### 3.2.2 冠层和土壤 COS 通量的拆分

通量观测中表明,昼夜和季节动态中,冠层和土壤 COS 通量对环境条件的响应过程不尽相同<sup>[12]</sup>,冠层和土壤 COS 通量的拆分能够减小 GPP 直接监测方法的不确定性<sup>[28,53,83,91]</sup>。具体而言,在观测亚冠层大气 COS 梯度廓线的基础上,假设 COS 和 CO<sub>2</sub>通过相同的湍流往返迁移,将湍流迁移视为高度梯度驱动的过程,那么,在冠层的分层梯度间,COS 通量比近似于其梯度廓线(公式 11)<sup>[92]</sup>;对于缺少 COS 廓线观测的台站,通过联合观测土壤 COS 通量(土壤室)和 CO<sub>2</sub>廓线,采用 Loess 时间滤波和二次回归拟合冠层垂直分层中的大气 COS 的梯度,间接监测土壤 COS 通量<sup>[29]</sup>。

$$\text{grnd}_{COS} = \frac{\text{grnd}_{CO_2}(C_{a,COS,1.0} - C_{a,COS,0.2})}{C_{a,CO_2,1.0} - C_{a,CO_2,0.2}} \quad (11)$$

式中, $C_{a,COS,0.2}$ 、 $C_{a,COS,1.0}$ 和 $C_{a,CO_2,0.2}$ 、 $C_{a,CO_2,1.0}$ 分别为地上 0.2 m 和 1.0 m 高度的大气 COS 和 CO<sub>2</sub>混合比。

#### 3.2.3 多类生态系统土壤 COS 通量的阈值

受建群植被影响,生态系统间土壤 COS 通量阈值具有较大差异。尽管土壤 COS 交换是冠层 COS 通量观测中的最大背景值,影响了 GPP 直接监测方法的精度,对于沙漠、草地和森林等多类生态系统,土壤与冠层 COS 通量比较低<sup>[93-94]</sup>。观测表明,北方针叶林土壤间隙 CA 酶催化的水解反应较强,土壤表层 COS 通量的日变化较小( $<1 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[22]</sup>,其阈值为植被 COS 通量的 1%—3%,其中枯落物分解释放的 COS 通量分别占白天和夜间植被 COS 通量的 10%和 12%<sup>[59]</sup>。对于长期施肥的农田和盐沼等生态系统,由于含硫有机物和肥料等化合物分解释过程放了大量 COS,以及二硫化碳、二甲基硫醚等 COS 的前体物质<sup>[89,95-96]</sup>,相对于冠层 COS 通量,土壤 COS 通量的占比较高<sup>[57,84,91]</sup>,该现象在 15℃ 以上的环境中尤为显著<sup>[58,93]</sup>。对于其他生态系

统,未来研究中,仍需进一步关注亚热带常绿林等生态系统土壤 COS 通量的阈值及其对环境条件的响应。

### 3.2.4 土壤 COS 通量是过程模型的重要修正项

土壤 COS 通量是冠层 COS 通量模拟中的重要背景值,全球大气 COS 收支核算表明,土壤 COS 吸收通量达植被 COS 通量的 1/3<sup>[88]</sup>,两界面 COS 通量影响了大气 COS 混合比,限制了植被 COS 通量和 GPP 的模拟精度。过程模型整合了土壤呼吸模型和土壤扩散模型,通过分层模拟土壤 COS 交换量和逐层累加,实现了土壤表层 COS 通量的数值模拟,减小了基于 COS 估算 GPP 中的不确定性<sup>[23]</sup>。从模型结构来看,土壤呼吸模型分层构建了土壤异养呼吸速率与土壤水分、温度和冻融等 COS 特征参数的经验相关函数,模拟了土壤表层 COS 通量<sup>[24]</sup>。土壤扩散模型在 CA 酶活性的基础上,通过土壤温度、孔隙度和含水量等环境因子模拟土壤间隙水解作用中 COS 的扩散过程,以及腐殖质分解释放 COS 的过程<sup>[88,97-98]</sup>,提高了土壤表层 COS 通量的模拟精度<sup>[62]</sup>。对于农田等 COS 释放强度较高的生态系统,土壤扩散模型能够准实现冠层 COS 通量的精准拆分,降低了较高的背景噪声对 GPP 估算精度的限制<sup>[63]</sup>。然而,由于土壤质地存在异质性,现有土壤扩散模型仍不适用于全球土壤表层 COS 通量的模拟<sup>[88]</sup>。

## 4 问题与展望

### 4.1 主要问题

#### 4.1.1 光合作用、冠层结构和尺度效应联合影响了 LRU

##### (1) 利用光合作用过程发展 LRU

基于叶片气体交换室和同位素标记的多物种叶片 COS 通量观测表明,大气和胞间 COS 浓度梯度能够指示 LRU。从光合作用机理上讲,扩散通路导度通过影响气体吸收速率调控了 LRU<sup>[11]</sup>,在最优气孔导度模型的基础上,通过引入无量纲参数  $\beta_c$  (公式 12),模拟最大气孔导度条件下的暗反应羧化速率,估算胞间 COS 浓度<sup>[99]</sup>,实现 LRU 的优化(公式 13—14)<sup>[22,26]</sup>。

SiB 3 和 ORCHIDEE 等过程模型通过 Farquhar 模型和 Ball-Berry 模型模拟了光合速率和气孔导度,实现了全球陆地生态系统 COS 通量的核算(SiB 3 为  $-738 \text{ Gg S a}^{-1}$ , ORCHIDEE 为  $-756 \text{ Gg S a}^{-1}$ )<sup>[23-24]</sup>。然而,过程模型对胞间导度的估算方法不尽相同,导致 LRU 在模型间存在偏差,通过 ORCHIDEE、LPJ 和 CLM4 等模型模拟的全球植被  $\text{CO}_2$  通量核算全球植被 COS 吸收汇,不确定性约为 40%<sup>[11,23]</sup>。尽管多模型对全球植被 COS 通量核算的一致性较高,实现 LRU 的精准评估仍是通过 COS 通量估算全球 GPP 的突破口。

$$\beta_c = \frac{\left(\frac{1}{g_{b,\text{CO}_2}} + \frac{1}{g_{s,\text{CO}_2}}\right)^{-1}}{\left(\frac{1}{g_{b,\text{COS}}} + \frac{1}{g_{s,\text{COS}}} + \frac{1}{g_{i,\text{COS}}}\right)^{-1}}, \begin{cases} g_{b,\text{CO}_2} = 1.14g_{b,\text{COS}} \\ g_{s,\text{CO}_2} = 1.21g_{s,\text{COS}} \end{cases} \quad (12)$$

$$\text{LRU} = \left[ \left(1 - \frac{C_{i,\text{CO}_2}}{C_{a,\text{CO}_2}}\right) \beta_c \right]^{-1} \quad (13)$$

$$\text{LRU} = \frac{1}{1.21} \frac{C_{a,\text{CO}_2}}{C_{a,\text{CO}_2} - \Gamma^*} \left( 1 + \sqrt{\frac{K_{sl} |\psi_c|}{1.6g_c \text{VPD}}} \sqrt{1 + \frac{2\Gamma^* g_c}{\alpha \text{PAR}}} \right) \quad (14)$$

式中,  $g_{b,\text{COS}}$  ( $g_{s,\text{COS}}$ 、 $g_{i,\text{COS}}$ ) 和  $g_{b,\text{CO}_2}$  ( $g_{s,\text{CO}_2}$ ) 分别为叶片边界层(气孔、胞间)的 COS 和  $\text{CO}_2$  特征导度,数值 1.14(1.21) 为  $\text{CO}_2$  与 COS 的气孔(叶片边界层)导度比,  $C_{i,\text{CO}_2}$  ( $C_{a,\text{CO}_2}$ ) 为胞间(大气)  $\text{CO}_2$  浓度, PAR 为光合有效辐射量,  $\Gamma^*$  为光呼吸中的  $\text{CO}_2$  补偿点 ( $\text{mol/mol}$ ),  $K_{sl}$  为土壤至叶片的水力导度 ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-1}$ ),  $\psi_c$  为非气孔限制(NSLs)时段(NSLs 将光合速率降低为 0)的临界叶片水势(MPa),  $g_c$  为不存在 NSLs 时段的羧化导度 ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $\alpha$  为不存在 NSLs 时段的光合量子产率 ( $\text{mol/mol}$ ), 尽管  $\Gamma^*$  和  $\alpha$  响应了温度的季节变化,为实现模型简化,研究中仍采用  $50 \times 10^{-6}$  和  $0.05 \text{ mol/mol}$  作为其代用常数。

##### (2) 整合多种观测手段验证 LRU 的尺度效应

哈佛森林站通过观测多个冠层分层的大气 COS 廓线发现,大气 COS 混合比梯度与 GPP 显著相关<sup>[18]</sup>,在此基础上 COS 与 CO<sub>2</sub> 的大气相对吸收率 (ARU, 公式 15) 能够用以监测通量塔风浪区 GPP 的时空格局<sup>[7]</sup>。在区域尺度上, COS 与 CO<sub>2</sub> 的生态系统相对吸收率 (ERU, 以哈佛森林站为例, 公式 16—17) 是估算陆地生态系统 GPP 的重要参数<sup>[7,10,37]</sup>。麦田 COS 通量观测表明, 涡度相关系统观测的 ERU/LRU 平均值为 2.6<sup>[58]</sup>, 受到生物质燃烧和人为活动等大气 COS 源汇过程影响, 通过大气廓线观测反演的全球 ERU 平均值为 4.1, 与通量塔的反演结果存在差异 (表 1)。由于陆地生态系统中植被 COS 通量占绝对优势, 区域 GPP 估算中通常采用通量系统观测的 LRU 估算 ERU ( ERU = LRU × GPP/NEE )<sup>[7]</sup>。

$$ARU = \frac{[C_{a,COS}]_{\max-\min}}{[C_{a,COS}]_{\text{annual\_mean}}} \times \frac{[C_{a,CO_2}]_{\text{annual\_mean}}}{[C_{a,CO_2}]_{\max-\min}} \quad (15)$$

$$COS_{18m} = COS_{29m} - (COS_{29m} - COS_{2m}) \left( \frac{O_{3,29m} - O_{3,18m}}{O_{3,29m} - O_{3,2m}} \right) \quad (16)$$

$$ERU = \frac{G_{COS} CO_{2,18m}}{G_{CO_2} COS_{18m}} \quad (17)$$

式中,  $[C_{a,COS}]_{\max-\min}$  ( $[C_{a,CO_2}]_{\max-\min}$ ) 为大气 COS (CO<sub>2</sub>) 混合比的春季最大值与秋季最小值之差,  $[C_{a,COS}]_{\text{annual\_mean}}$  ( $[C_{a,CO_2}]_{\text{annual\_mean}}$ ) 为大气 COS (CO<sub>2</sub>) 混合比的年平均值;  $x(m)$  为大气廓线观测中气体混合比观测的地上高度, 通过 O<sub>3</sub> 梯度廓线和高塔 ( $x = 29m$ ) 观测的大气 COS 混合比, 反演冠层内 ( $x = 18m$ ) 大气 COS 混合比, COS<sub>*xm*</sub>、CO<sub>2,*xm*</sub> 和 O<sub>3,*xm*</sub> 分别为地上  $x$  米的大气 COS、CO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 混合比, G<sub>COS</sub> (G<sub>CO<sub>2</sub></sub>) 为近冠层-冠层内大气 COS (CO<sub>2</sub>) 混合比梯度。

表 1 已有研究中 ARU 和 ERU 值的阈值

Table 1 The thresholds of ARU and ERU in pervious studies

观测手段 Observation method	台站 Station	观测时段 Observation period	大气相对吸收率 Atmospheric relative uptake rates (ARU)	生态系统相对吸收率 Ecosystem relative uptake rates (ERU)
涡度相关+光合作用观测 Eddy covariance&Photosynthesis observation	美国威斯康星州 C4 植物农田	旺盛生长季	3.5±0.2 <sup>[7]</sup>	接近 ARU
		4月下旬	(季节波动显著)	3.3±1.0 <sup>[58]</sup> 8.6 <sup>[58]</sup>
	哈佛森林站(混交林)	2011 年生长季	8.5 <sup>[56]</sup>	
		2000—2005 年生长季	8±2 <sup>[37]</sup>	
		夏季(6,8—9月) 白天 8—10月		2.6±0.7 <sup>[56]</sup> 1.5±0.3 <sup>[56]</sup> 呈增加态势 <sup>[56]</sup>
大气 COS 廓线 Atmospheric COS profile	全球多站点		5.1±0.2 <sup>[7]</sup>	
	全球平均值		4.1 <sup>[7]</sup>	
	新英格兰地区 北美中部平原	2004 年 7—8 月		4.6—6.5 <sup>[10]</sup> 2.6—4.5 <sup>[58]</sup>

### (3) 利用非光合过程评估 LRU 的不确定性

通量观测发现尽管林冠中非光合过程的 COS 交换对植被 COS 通量的影响较小, 夜间气孔 COS 吸收、营养组织分解释放 COS、冠层储存效应和土壤 COS 交换影响了一些植被的 LRU, 对于连续观测和黎明等关键时段, 评估这些过程导致的 LRU 不确定性尤为重要。大气 COS 同位素体的光谱分析技术为示踪光合作用中的 COS 吸收过程, 精准评估物种、冠层结构、植物物候期间 COS 通量与 GPP 的关联机制的时空异质性提供了支撑<sup>[100]</sup>。

#### 4.1.2 观测与模拟方法有待进一步结合

与基于 COS 通量的 GPP 监测相比较, ORCHIDEE 模型未能模拟中午和夏季高温等时段中, 植被 COS 通

量在较高 VPD 条件下受到抑制的现象,中午时段的植被 COS 吸收峰滞后于观测结果<sup>[23]</sup>。区域尺度上, SiB 4 模型在热带、高纬度等地区的模拟精度有待提升<sup>[15,21]</sup>。过程模型模拟的植被 COS 通量在多模型间的差异有待进一步评估。

#### 4.1.3 全球 COS 观测密度限制了方法验证

目前大气 COS 混合比观测的共享数据仅覆盖了北美、欧洲和部分海洋区域,对于亚洲、拉美等含硫气体释放规模较大的区域<sup>[101]</sup>,由于陆地硫循环过程尚不明确、大气 COS 本底浓度较高,通过现有观测和模拟方法评估陆地生态系统 COS 通量的误差范围仍待商榷,完善这些区域大气 COS 观测,对论证 COS 通量与 GPP 的关联机制尤为重要。

从植被功能型来看,现有植被 COS 通量观测覆盖了针叶林、阔叶林、混交林、农田、草地、湿地等多类生态系统,通量观测验证了通过 COS 监测北方和温带生态系统 GPP 的有效性。然而,对于热带、亚热带地区,雨林、稀树草原和荒漠等生态系统固持了较大的有机质碳库,是全球碳循环中重要的陆地碳汇<sup>[63]</sup>;对于高寒和高纬度地区,高寒草地、高寒荒漠和苔原等生态系统对气候变化的响应较为敏感,土壤和非光合过程的 COS 交换尤为明显,评估这些区域的 LRU,完善基于植被 COS 通量核算全球 GPP 的方法体系。

#### 4.1.4 硫循环过程影响了陆地生态系统 COS 通量的估算

区域硫循环中的源汇过程影响了大气 COS 混合比,构成了通过植被 COS 通量估算 GPP 的不确定性<sup>[15,21]</sup>。“自上而下”反演表明,全球海洋 COS 释放源为 280—800 Gg S a<sup>-1</sup><sup>[38]</sup>,陆地生态系统 COS 吸收汇为 730—1500 Gg S a<sup>-1</sup><sup>[8,24,37,81]</sup>,其中植被 COS 吸收汇为 (900±100) Gg S a<sup>-1</sup><sup>[11]</sup>。从源汇平衡来看,热带海洋 (40°N—40°S) 存在位置的大气 COS 释放源 (600 Gg S a<sup>-1</sup>左右)<sup>[24,35]</sup>;北方高纬度地区植被 COS 通量受到高估<sup>[15,74]</sup>,这些过程影响了基于 COS 通量估算 GPP 的精度<sup>[102]</sup>。通过完善 COS 迁移过程和边界效应发展现有大气传输模式,提高先验植被 COS 通量的模拟精度,是解决陆地生态系统 COS 通量不确定性的基础<sup>[24,37,101]</sup>。优化过程模型中植被和土壤 COS 水解速率等关键参数,精准模拟关键区域和生态系统植被 COS 通量和 LRU 的昼夜和季节动态<sup>[12,81]</sup>。在今后的研究中,需要重点关注的问题是:

① 现有全球生态系统 COS 源汇不闭合模式下,如何评估高纬地区 COS 通量的高估现象和热带地区大气 COS 未知的释放,进一步明确区域硫循环中的复杂源汇过程?

② 通过过程模型模拟陆地生态系统 COS 通量的时空格局和误差范围?

③ 如何通过过程模型和光合作用过程发展 LRU 的模拟方法,进一步评估植被 COS 通量和 GPP 关联机制的时空格局?

## 4.2 展望

### 4.2.1 开展重点地区植被 COS 通量观测

发展亚洲、拉美等区域植被 COS 通量的连续观测,通过明确热带、亚热带等地区土壤 COS 通量和立枯体分解释放 COS 的阈值,探讨这些区域有机质碳库对 COS 通量观测中土壤背景值的贡献,论证上述区域植被 COS 通量对区域硫循环的影响。特别地,对于湿地、生物质燃烧和工业活动密集的区域,人为释放 COS 导致大气 COS 本底值较高<sup>[40,103]</sup>,明确大气 COS 混合比的时间动态,解释影响植被 COS 通量和 GPP 关联机制的关键因子。

### 4.2.2 完善过程模型的 COS 吸收机理过程描述

过程模型在叶片 COS 通量模拟中的误差主要来自大气 COS 混合比、扩散通路导度和 CA 酶活性,完善现有气孔导度模型和 COS 特征导度的关联机制,特别是发展叶片边界层和胞间 COS 导度,构建 CA 酶催化速率与 Rubisco 酶活性决定的  $V_{max}$  等光合作用参数间的关联机制<sup>[63,104]</sup>,整合大气温湿度、光照等环境因子、COS 梯度廓线和光和荧光等协同观测手段,通过模型-数据同化等方法构建 CA 酶的诊断模型,进一步优化现有过程模型模拟的叶片边界层和胞间 COS 导度,通过光合作用过程优化 LRU,发展叶片-冠层的升尺度方法,讨论植被、冠层结构、土壤 COS 交换过程和环境条件对 COS 通量与 GPP 关联机制的影响。进一步解释区域硫循环

中的源汇过程对陆地生态系统 COS 吸收汇的影响,明确“自上而下”反演陆地生态系统 COS 通量和 GPP 中先验的人为 COS 源汇强度和时空格局。

#### 4.2.3 提高卫星 COS 柱浓度的覆盖范围

光栅光谱仪观测发现,2062  $\text{cm}^{-1}$ 波段存在较强的 COS 吸收线,这一理论应用于基于卫星遥感的 COS 柱浓度观测<sup>[105]</sup>。搭载于加拿大大气化学实验室卫星(ACE)的傅里叶变化光谱仪(FTS)观测了全球对流层上层和平流层 COS 混合比<sup>[17]</sup>。美国加州理工学院和 NASA 利用 Aura TES 卫星柱浓度和 Geos-Chem 大气传输模型,开展了全球海洋表面大气 COS 混合比格网模拟,采样结果与 HIPPO-4 机载观测的大气 COS 柱浓度一致性较高<sup>[38]</sup>,通过该产品“自上而下”地反演全球海洋 COS 通量为 $(840\pm 192) \text{ Gg S a}^{-1}$ ,与 Joe Berry 等学者的估算结果一致 $(800 \text{ Gg S a}^{-1})$ <sup>[24]</sup>。然而,由于 Aura TES 卫星观测的条带和采样点稀疏,非星下点柱浓度数据倚倚现象严重,限制了观测结果在陆地生态系统的应用<sup>[106]</sup>。搭载于 ENVISat 卫星的迈克尔逊被动大气探测干涉仪(MIPAS)通过观测红外傅里叶变换(FTIR)光谱,构建了 2002 年 6 月—2012 年 4 月大气 COS 柱浓度数据集(<https://earth.esa.int/eogateway/instruments/mipas>),其各高程大气 COS 混合比的误差区间为 40—120  $\text{pmol/mol}$ <sup>[107]</sup>,精度高于 ACE-FTS,该数据有待与对流层大气 COS 混合比观测结果开展对照验证。EUMETSAT-IASI 的卫星光谱对近地面大气较为灵敏<sup>[108]</sup>,意大利巴西利卡塔大学和法国皮-埃尔-西蒙拉普拉斯研究所(IPSL)利用 IASI 光谱反演的大气 COS 柱浓度与 NOAA 台站观测结果的一致性较高<sup>[109]</sup>,通过该产品反演近地面大气 COS 混合比的  $1^\circ$ 格网,结果符合过程模型所需精度,能够用以模拟地中海沿岸和意大利北部小区域小时和月步长的植被和土壤 COS 通量,基于 IASI 光谱和过程模型估算 COS 通量的方法有待进行全球尺度的推广验证。

#### 参考文献(References):

- [ 1 ] Piao S L, Wang X H, Park T, Chen C, Lian X, He Y, Bjerke J W, Chen A P, Ciais P, Tømmervik H, Nemani R R, Myneni R B. Characteristics, drivers and feedbacks of global greening. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2020, 1(1): 14-27.
- [ 2 ] Beer C, Reichstein M, Tomelleri E, Ciais P, Jung M, Carvalhais N, Rödenbeck C, Altaf Arain M, Baldocchi D, Bonan G B, Bondeau A, Cescatti A, Lasslop G, Lindroth A, Lomas M, Luysaert S, Margolis H, Oleson K W, Rouspard O, Veenendaal E, Viovy N, Williams C, Woodward F I, Papale D. Terrestrial gross carbon dioxide uptake: global distribution and covariation with climate. *Science*, 2010, 329(5993): 834-838.
- [ 3 ] Anav A, Friedlingstein P, Beer C, Ciais P, Harper A, Jones C, Murray-Tortarolo G, Papale D, Parazoo N C, Peylin P, Piao S L, Sitch S, Viovy N, Wiltshire A, Zhao M S. Spatiotemporal patterns of terrestrial gross primary production: a review. *Reviews of Geophysics*, 2015, 53(3): 785-818.
- [ 4 ] Kira O, Gu L, Wen J, Hong Z, Sun Y. Partitioning net ecosystem exchange (NEE) of  $\text{CO}_2$  using solar-induced chlorophyll fluorescence (SIF). *Geophysical Research Letters*, 2021, 48(4): e2020GL091247.
- [ 5 ] Wu G H, Guan K Y, Jiang C Y, Peng B, Kimm H, Chen M, Yang X, Wang S, Suyker A E, Bernacchi C J, Moore C E, Zeng Y L, Berry J A, Cendrero-Mateo M P. Radiance-based NIRv as a proxy for GPP of corn and soybean. *Environmental Research Letters*, 2020, 15(3): 034009.
- [ 6 ] Kohonen K M, Kolarik P, Kooijmans L M J, Chen H L, Seibt U, Sun W, Mammarella I. Towards standardized processing of eddy covariance flux measurements of carbonyl sulfide. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2020, 13(7): 3957-3975.
- [ 7 ] Asaf D, Rotenberg E, Tatarinov F, Dicken U, Montzka S A, Yakir D. Ecosystem photosynthesis inferred from measurements of carbonyl sulphide flux. *Nature Geoscience*, 2013, 6(3): 186-190.
- [ 8 ] Sandoval-Soto L, Stanimirov M, von Hobe M, Schmitt V, Valdes J, Wild A, Kesselmeier J. Global uptake of carbonyl sulfide (COS) by terrestrial vegetation: estimates corrected by deposition velocities normalized to the uptake of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ). *Biogeosciences*, 2005, 2(2): 125-132.
- [ 9 ] Stimler K, Montzka S A, Berry J A, Rudich Y, Yakir D. Relationships between carbonyl sulfide (COS) and  $\text{CO}_2$  during leaf gas exchange. *New Phytologist*, 2010, 186(4): 869-878.
- [ 10 ] Campbell J E, Carmichael G R, Chai T, Mena-Carrasco M, Tang Y, Blake D R, Blake N J, Vay S A, Collatz G J, Baker I, Berry J A, Montzka S A, Sweeney C, Schnoor J L, Stanier C O. Photosynthetic control of atmospheric carbonyl sulfide during the growing season. *Science*, 2008, 322(5904): 1085-1088.
- [ 11 ] Seibt U, Kesselmeier J, Sandoval-Soto L, Kuhn U, Berry J A. A kinetic analysis of leaf uptake of COS and its relation to transpiration,

- photosynthesis and carbon isotope fractionation. *Biogeosciences*, 2010, 7(64): 333-341.
- [12] Whelan M E, Lennartz S T, Gimeno T E, Wehr R, Wohlfahrt G, Wang Y T, Kooijmans L M J, Hilton T W, Belviso S, Peylin P, Commane R, Sun W, Chen H L, Kuai L, Mammarella I, Maseyk K, Berkelhammer M, Li K F, Yakir D, Zumkehr A, Katayama Y, Ogee J, Spielmann F M, Kitz F, Rastogi B, Kesselmeier J, Marshall J, Erkkilä K M, Wingate L, Meredith L K, He W, Bunk R, Launois T, Vesala T, Schmidt J A, Ficht C G, Seibt U, Saleska S, Saltzman E S, Montzka S A, Berry J A, Elliott Campbell J. Reviews and syntheses: Carbonyl sulfide as a multi-scale tracer for carbon and water cycles. *Biogeosciences*, 2018, 15(12): 3625-3657.
- [13] Stimler K, Berry J A, Montzka S A, Yakir D. Association between carbonyl sulfide uptake and  $^{18}\text{D}$  during gas exchange in  $\text{C}_3$  and  $\text{C}_4$  leaves. *Plant Physiology*, 2011, 157(1): 509-517.
- [14] Kesselmeier J, Merk L. Exchange of Carbonyl Sulfide (COS) between Agricultural Plants and the Atmosphere: Studies on the Deposition of COS to Peas, Corn and Rapeseed. *Biogeochemistry*, 1993, 23(1): 47-59.
- [15] Ma J, Kooijmans L M J, Cho A, Montzka S A, Glatthor N, Worden J R, Kuai L, Atlas E L, Krol M C. Inverse modelling of carbonyl sulfide: implementation, evaluation and implications for the global budget. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(5): 3507-3529.
- [16] Stimler K, Nelson D, Yakir D. High precision measurements of atmospheric concentrations and plant exchange rates of carbonyl sulfide using mid-IR quantum cascade laser. *Global Change Biology*, 2010, 16(9): 2496-2503.
- [17] Barkley M P, Palmer P I, Boone C D, Bernath P F, Suntharalingam P. Global distributions of carbonyl sulfide in the upper troposphere and stratosphere. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(14): L14810.
- [18] Blonquist J M Jr, Montzka S A, Munger J W, Yakir D, Desai A R, Dragoni D, Griffis T J, Monson R K, Scott R L, Bowling D R. The potential of carbonyl sulfide as a proxy for gross primary production at flux tower sites. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2011, 116(G4): G04019.
- [19] Rastogi B, Berkelhammer M, Wharton S, Whelan M E, Iitter M S, Gupta M X, Noone D, Still C J. Large uptake of atmospheric OCS observed at a moist old growth forest: controls and implications for carbon cycle applications. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2018, 123(11): 3424-3438.
- [20] Spielmann F M, Wohlfahrt G, Hammerle A, Kitz F, Migliavacca M, Alberti G, Ibrom A, El-Madany T S, Gerdel K, Moreno G, Kolle O, Karl T, Peressotti A, Delle Vedove G. Gross primary productivity of four European ecosystems constrained by joint  $\text{CO}_2$  and COS flux measurements. *Geophysical Research Letters*, 2019, 46(10): 5284-5293.
- [21] Vesala T, Kohonen K M, Kooijmans L M J, Praplan A P, Foltynová L, Kolari P, Kulmala M, Bäck J, Nelson D, Yakir D, Zahniser M, Mammarella I. Long-term fluxes of carbonyl sulfide and their seasonality and interannual variability in a boreal forest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(4): 2569-2584.
- [22] Kohonen K M, Dewar R, Tramontana G, Mauranen A, Kolari P, Kooijmans L M J, Papale D, Vesala T, Mammarella I. Intercomparison of methods to estimate gross primary production based on  $\text{CO}_2$  and COS flux measurements. *Biogeosciences*; Online, 2022, 19(17): 4067-4088.
- [23] Fabienne M, Camille A, Marine R, Kooijmans Linda M J, Maaria K K, Róisín C, Richard W, Elliott C J, Sauveur B, Montzka Stephen A, Nina R, Ulli S, Shiga Yoichi P, Nicolas V, Whelan Mary E, Philippe P. Carbonyl sulfide: comparing a mechanistic representation of the vegetation uptake in a land surface model and the leaf relative uptake approach. *Biogeosciences*, 2021, 18(9): 2917-2955.
- [24] Berry J, Wolf A, Baker I, Blake N, Blake D, Montzka S A, Seibt U, Stimler K, Yakir D, Zhu Z X. A coupled model of the global cycles of carbonyl sulfide and  $\text{CO}_2$ : a possible new window on the carbon cycle. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2013, 118(2): 842-852.
- [25] Riederer M, Hübner J, Ruppert J, Brand W A, Foken T. Prerequisites for application of hyperbolic relaxed eddy accumulation on managed grasslands and alternative net ecosystem exchange flux partitioning. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014, 7(12): 4237-4250.
- [26] Wohlfahrt G, Brill F, Hörtnagl L, Xu X B, Bingemer H, Hansel A, Loreto F. Carbonyl sulfide (COS) as a tracer for canopy photosynthesis, transpiration and stomatal conductance: potential and limitations. *Plant, Cell & Environment*, 2012, 35(4): 657-667.
- [27] Hilton T W, Whelan M E, Zumkehr A, Kulkarni S, Berry J A, Baker I T, Montzka S A, Sweeney C, Miller B R, Elliott Campbell J. Peak growing season gross uptake of carbon in North America is largest in the Midwest USA. *Nature Climate Change*, 2017, 7(6): 450-454.
- [28] Yang F L, Qubaja R, Tatarinov F, Rotenberg E, Yakir D. Assessing canopy performance using carbonyl sulfide measurements. *Global Change Biology*, 2018, 24(8): 3486-3498.
- [29] Wehr R, Commane R, Munger J W, McManus J B, Nelson D D, Zahniser M S, Saleska S R, Wofsy S C. Dynamics of canopy stomatal conductance, transpiration, and evaporation in a temperate deciduous forest, validated by carbonyl sulfide uptake. *Biogeosciences*, 2017, 14(2): 389-401.
- [30] Kettle A J, Kuhn U, von Hobe M, Kesselmeier J, Andreae M O. Global budget of atmospheric carbonyl sulfide: temporal and spatial variations of the dominant sources and sinks. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002, 107(D22): ACH 25-1-ACH 25-16.
- [31] Protoschill-Krebs G, Wilhelm C, Kesselmeier J. Consumption of carbonyl sulphide (COS) by higher plant carbonic anhydrase (CA). *Atmospheric*

- Environment, 1996, 30(18): 3151-3156.
- [32] Stimler K, Berry J A, Yakir D. Effects of carbonyl sulfide and carbonic anhydrase on stomatal conductance. *Plant Physiology*, 2012, 158(1): 524-530.
- [33] Berkelhammer M, Asaf D, Still C, Montzka S, Noone D, Gupta M, Provencal R, Chen H, Yakir D. Constraining surface carbon fluxes using in situ measurements of carbonyl sulfide and carbon dioxide. *Global Biogeochemical Cycles*, 2014, 28(2): 161-179.
- [34] Xu X B, Bingemer H G, Schmidt U. An empirical model for estimating the concentration of carbonyl sulfide in surface seawater from satellite measurements. *Geophysical Research Letters*, 2002, 29(9): 30-1-30-4.
- [35] Launois T, Belviso S, Bopp L, Fichot C G, Peylin P. A new model for the global biogeochemical cycle of carbonyl sulfide-Part I: assessment of direct marine emissions with an oceanic general circulation and biogeochemistry model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(5): 2295-2312.
- [36] Davidson C, Amrani A, Angert A. Tropospheric carbonyl sulfide mass balance based on direct measurements of sulfur isotopes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2021, 118(6): e2020060118.
- [37] Montzka S A, Calvert P, Hall B D, Elkins J W, Conway T J, Tans P P, Sweeney C. On the global distribution, seasonality, and budget of atmospheric carbonyl sulfide (COS) and some similarities to CO<sub>2</sub>. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, 112(D9): D09302.
- [38] Kuai L, Worden J R, Elliott Campbell J, Kulawik S S, Li K F, Lee M, Weidner R J, Montzka S A, Moore F L, Berry J A, Baker I, Denning A S, Bian H S, Bowman K W, Liu J J, Yung Y L. Estimate of carbonyl sulfide tropical oceanic surface fluxes using Aura Tropospheric Emission Spectrometer observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, 120(20): 11012-11023.
- [39] Blake N J, Elliott Campbell J, Vay S A, Fuelberg H E, Huey L G, Sachse G, Meinardi S, Beyersdorf A, Baker A, Barletta B, Midyett J, Doezema L, Kamboures M, McAdams J, Novak B, Rowland F S, Blake D R. Carbonyl sulfide (OCS): large-scale distributions over North America during INTEX-NA and relationship to CO<sub>2</sub>. *Journal of Geophysical Research*, 2008, 113(D9): D09S90.
- [40] Watts S F. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(5): 761-779.
- [41] Kuai L, Parazoo N C, Shi M, Miller C E, Baker I, Bloom A A, Bowman K, Lee M, Zeng Z C, Commane R, Montzka S A, Berry J, Sweeney C, Miller J B, Yung Y L. Quantifying northern high latitude gross primary productivity (GPP) using carbonyl sulfide (OCS). *Global Biogeochemical Cycles*, 2022, 36(9): e2021GB007216.
- [42] Wang Y T, Deutscher N, Palm M, Warneke T, Notholt J, Baker I, Berry J, Suntharalingam P, Jones N, Mahieu E, Lejeune B, Hannigan J, Conway S, Mendonca J, Strong K, Campbell J, Wolf A, Kremser S. Towards understanding the variability in biospheric CO<sub>2</sub> fluxes: using FTIR spectrometry and a chemical transport model to investigate the sources and sinks of carbonyl sulfide and its link to CO<sub>2</sub>. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 16(4): 2123-2138.
- [43] Law B E, Falge E, Gu L, Baldocchi D D, Bakwin P, Berbigier P, Davis K, Dolman A J, Falk M, Fuentes J D, Goldstein A, Granier A, Grelle A, Hollinger D, Janssens I A, Jarvis P, Jensen N O, Katul G, Mahli Y, Matteucci G, Meyers T, Monson R, Munger W, Oechel W, Olson R, Pilegaard K, Paw U K T, Thorgeirsson H, Valentini R, Verma S, Vesala T, Wilson K, Wofsy S. Environmental controls over carbon dioxide and water vapor exchange of terrestrial vegetation. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2002, 113(1): 97-120.
- [44] Reichstein M, Falge E, Baldocchi D, Papale D, Aubinet M, Berbigier P, Bernhofer C, Buchmann N, Gilmanov T, Granier A, Grünwald T, Havrůnková K, Ilvesniemi H, Janous D, Knohl A, Laurila T, Lohila A, Loustau D, Matteucci G, Meyers T, Miglietta F, Ourcival J M, Pumpanen J, Rambal S, Rotenberg E, Sanz M, Tenhunen J, Seufert G, Vaccari F, Vesala T, Yakir D, Valent R. On the separation of net ecosystem exchange into assimilation and ecosystem respiration: review and improved algorithm. *Global Change Biology*, 2005, 11(9): 1424-1439.
- [45] Keenan T F, Migliavacca M, Papale D, Baldocchi D, Reichstein M, Torn M, Wutzler T. Widespread inhibition of daytime ecosystem respiration. *Nature Ecology & Evolution*, 2019, 3(3): 407-415.
- [46] Lasslop G, Reichstein M, Papale D, Richardson A D, Arneth A, Barr A, Stoy P, Wohlfahrt G. Separation of net ecosystem exchange into assimilation and respiration using a light response curve approach: critical issues and global evaluation. *Global Change Biology*, 2010, 16(1): 187-208.
- [47] Falge E, Baldocchi D, Olson R, Anthoni P, Aubinet M, Bernhofer C, Burba G, Ceulemans R, Clement R, Dolman H, Granier A, Gross P, Grünwald T, Hollinger D, Jensen N O, Katul G, Keronen P, Kowalski A, Lai C T, Law B E, Meyers T, Moncrieff J, Moors E, Munger J W, Pilegaard K, Rannik Ü, Rebmann C, Suyker A, Tenhunen J, Tu K, Verma S, Vesala T, Wilson K, Wofsy S. Gap filling strategies for defensible annual sums of net ecosystem exchange. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2001, 107(1): 43-69.
- [48] Wohlfahrt G, Bahn M, Haslwanter A, Newesely C, Cernusca A. Estimation of daytime ecosystem respiration to determine gross primary production of a mountain meadow. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2005, 130(1): 13-25.
- [49] Aubinet M. Eddy covariance CO<sub>2</sub> flux measurements in nocturnal conditions: an analysis of the problem. *Ecological Applications: a Publication of*

- the Ecological Society of America, 2008, 18(6): 1368-1378.
- [50] Wehr R, Munger J W, McManus J B, Nelson D D, Zahniser M S, Davidson E A, Wofsy S C, Saleska S R. Seasonality of temperate forest photosynthesis and daytime respiration. *Nature*, 2016, 534(7609): 680-683.
- [51] Tramontana G, Migliavacca M, Jung M, Reichstein M, Keenan T F, Camps-Valls G, Ogee J, Verrelst J, Papale D. Partitioning net carbon dioxide fluxes into photosynthesis and respiration using neural networks. *Global Change Biology*, 2020, 26(9): 5235-5253.
- [52] Heskell M A, Atkin O K, Turnbull M H, Griffin K L. Bringing the Kok effect to light: a review on the integration of daytime respiration and net ecosystem exchange. *Ecosphere*, 2013, 4(8): art98.
- [53] Xu X, Bingemer H G, Schmidt U. The flux of carbonyl sulfide and carbon disulfide between the atmosphere and a spruce forest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2002, 2(3): 171-181.
- [54] Kooijmans L M J, Sun W, Aalto J, Erkkilä K M, Maseyk K, Seibt U, Vesala T, Mammarella I, Chen H L. Influences of light and humidity on carbonyl sulfide-based estimates of photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(7): 2470-2475.
- [55] Berkelhammer M, Alsip B, Matamala R, Cook D, Whelan M E, Joo E, Bernacchi C, Miller J, Meyers T. Seasonal evolution of canopy stomatal conductance for a prairie and maize field in the Midwestern United States from continuous carbonyl sulfide fluxes. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(6): e2019GL085652.
- [56] Commane R, Meredith L K, Baker I T, Berry J A, Munger J W, Montzka S A, Templer P H, Juice S M, Zahniser M S, Wofsy S C. Seasonal fluxes of carbonyl sulfide in a midlatitude forest. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(46): 14162-14167.
- [57] Billesbach D P, Berry J A, Seibt U, Maseyk K, Torn M S, Fischer M L, Abu-Naser M, Campbell J E. Growing season eddy covariance measurements of carbonyl sulfide and CO<sub>2</sub> fluxes: COS and CO<sub>2</sub> relationships in Southern Great Plains winter wheat. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2014, 184(15): 48-55.
- [58] Maseyk K, Berry J A, Billesbach D, Campbell J E, Torn M S, Zahniser M, Seibt U. Sources and sinks of carbonyl sulfide in an agricultural field in the Southern Great Plains. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(25): 9064-9069.
- [59] Kooijmans L M J, Maseyk K, Seibt U, Sun W, Vesala T, Mammarella I, Kolari P, Aalto J, Franchin A, Vecchi R, Valli G, Chen H L. Canopy uptake dominates nighttime carbonyl sulfide fluxes in a boreal forest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(18): 11453-11465.
- [60] Sun W, Maseyk K, Lett C, Seibt U. Stomatal control of leaf fluxes of carbonyl sulfide and CO<sub>2</sub> in a *Typha* freshwater marsh. *Biogeosciences*, 2017, 15(11): 3277-3291.
- [61] Brugnoli E, Calfapietra C. Carbonyl sulfide: a new tool for understanding the response of the land biosphere to climate change. *The New Phytologist*, 2010, 186(4): 783-785.
- [62] Abadie C, Maignan F, Remaud M, Kooijmans L M J, Kohonen K M, Commane R, Wehr R, Campbell J, Belviso S, Montzka S, Raoult N, Seibt U, Shiga Y, Vuichard N, Whelan M, Peylin P. Implementation of vegetation and soil carbonyl sulfide exchanges in the ORCHIDEE land surface model to better constrain ecosystem gross primary production. *EGU General Assembly 2021*, 2021, BG3(12): EGU21-8335.
- [63] Kooijmans Linda M J, Ara C, Ma J, Aleya K, Haynes Katherine D, Ian B, Luijckx Ingrid T, Mathijs G, Wouter P, Miller John B, Berry Joseph A, Jerome O, Meredith Laura K, Sun W, Maaria K K, Timo V, Ivan M, Chen H L, Spielmann Felix M, Georg W, Max B, Whelan Mary E, Kadmiel M, Ulli S, Roisin C, Richard W, Maarten K. Evaluation of carbonyl sulfide biosphere exchange in the simple biosphere model (SiB4). *Biogeosciences*, 2021, 18(24): 6547-6565.
- [64] Lorimer G H, Pierce J. Carbonyl sulfide: an alternate substrate for but not an activator of ribulose-1, 5-bisphosphate carboxylase. *The Journal of Biological Chemistry*, 1989, 264(5): 2764-2772.
- [65] He H Y, Garcia-Mata C, He L F. Interaction between hydrogen sulfide and hormones in plant physiological responses. *Plant Growth Regulation*, 2019, 87(1): 175-186.
- [66] Lisjak M, Teklić T, Wilson I D, Wood M, Whiteman M, Hancock J T. Hydrogen sulfide effects on stomatal apertures. *Plant Signaling & Behavior*, 2011, 6(10): 1444-1446.
- [67] Kooijmans L M J, Uitslag N A M, Zahniser M S, Nelson D D, Montzka S A, Chen H L. Continuous and high-precision atmospheric concentration measurements of COS, CO<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>O using a quantum cascade laser spectrometer (QCLS). *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(11): 5293-5314.
- [68] Gerdel K, Spielmann F, Hammerle A, Wohlfahrt G. Eddy covariance carbonyl sulphide flux measurements with a quantum cascade laser absorption spectrometer. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, 10(9): 3525-3537.
- [69] Baldocchi D D. Assessing the eddy covariance technique for evaluating carbon dioxide exchange rates of ecosystems: past, present and future. *Global Change Biology*, 2003, 9(4): 479-492.

- [70] Kitz, F, Spielmann, F. M, Hammerle, A, Kolle, O, Migliavacca, M, Moreno, G, Ibrom A, Krasnov D, Noe S M, Wohlfahrt G. Soil COS exchange: A comparison of three European ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles*, 2020, 34(4): e2019GB006202.
- [71] Spielmann F M, Hammerle A, Kitz F, Gerdel K, Wohlfahrt G. Seasonal dynamics of the COS and CO<sub>2</sub> exchange of a managed temperate grassland. *Biogeosciences*, 2020, 17(16): 4281-4295.
- [72] Cochavi A, Amer M, Stern R, Tatarinov F, Migliavacca M, Yakir D. Differential responses to two heatwave intensities in a Mediterranean citrus orchard are identified by combining measurements of fluorescence and carbonyl sulfide (COS) and CO<sub>2</sub> uptake. *New Phytologist*, 2021, 230(4): 1394-1406.
- [73] Remaud M, Chevallier F, Maignan F, Belviso S, Berchet A, Parouffe A, Abadie C, Bacour C, Lennartz S, Peylin P. Plant gross primary production, plant respiration and carbonyl sulfide emissions over the globe inferred by atmospheric inverse modelling. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(4): 2525-2552.
- [74] Hu L, Montzka S A, Kaushik A, Andrews A E, Sweeney C, Miller J, Baker I T, Denning S, Campbell E, Shiga Y P, Tans P, Siso M C, Crowell M, McKain K, Thoning K, Hall B, Vimont I, Elkins J W, Whelan M E, Suntharalingam P. COS-derived GPP relationships with temperature and light help explain high-latitude atmospheric CO<sub>2</sub> seasonal cycle amplification. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2021, 118(33): e2103423118.
- [75] Stoy P C, El-Madany T S, Fisher J B, Gentine P, Gerken T, Good S P, Klosterhalfen A, Liu S G, Miralles D G, Perez-Priego O, Rigden A J, Skaggs T H, Wohlfahrt G, Anderson R G, Jung M, Maes W H, Mammarella I, Mauder M, Migliavacca M, Nelson J A, Poyatos R, Reichstein M, Scott R L, Wolf S. Reviews and syntheses: turning the challenges of partitioning ecosystem evaporation and transpiration into opportunities. *Biogeosciences*, 2019, 16(19): 3747-3775.
- [76] Baldocchi D. An analytical solution for coupled leaf photosynthesis and stomatal conductance models. *Tree Physiology*, 1994, 14(7-8-9): 1069-1079.
- [77] Drewry D T, Kumar P, Long S, Bernacchi C, Liang X Z, Sivapalan M. Ecohydrological responses of dense canopies to environmental variability: 1. Interplay between vertical structure and photosynthetic pathway. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115(G4): G04022.
- [78] Wang Y J, Frankenberg C. On the impact of canopy model complexity on simulated carbon, water, and solar-induced chlorophyll fluorescence fluxes. *Biogeosciences*, 2022, 19(1): 29-45.
- [79] Wang Y P, Leuning R. A two-leaf model for canopy conductance, photosynthesis and partitioning of available energy I: Model description and comparison with a multi-layered model. *Agricultural and Forest Meteorology*, 1998, 91(1): 89-111.
- [80] Sellers P J, Randall D A, Collatz G J, Berry J A, Field C B, Dazlich D A, Zhang C, Collelo G D, Bounoua L. A revised land surface parameterization (SiB2) for atmospheric GCMS. part I: model formulation. *Journal of Climate*, 1996, 9(4): 676-705.
- [81] Suntharalingam P, Kettle A J, Montzka S M, Jacob D J. Global 3-D model analysis of the seasonal cycle of atmospheric carbonyl sulfide: implications for terrestrial vegetation uptake. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(19): L19801.
- [82] Launois T, Peylin P, Belviso S, Poulter B. A new model of the global biogeochemical cycle of carbonyl sulfide-Part 2: use of carbonyl sulfide to constrain gross primary productivity in current vegetation models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(16): 9285-9312.
- [83] White M L, Zhou Y, Russo R S, Mao H, Talbot R, Varner R K, Sive B C. Carbonyl sulfide exchange in a temperate loblolly pine forest grown under ambient and elevated CO<sub>2</sub>. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2009, 9(4): 17219-17263.
- [84] Jing W W, Wang L L, Li D Q, Bao X W, Shi Y S. Carbonyl sulfide (COS) and carbon disulfide (CS<sub>2</sub>) exchange fluxes between cotton fields and the atmosphere in the arid area in Xinjiang, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41(5): 2195-2207.
- [85] Geng C M, Mu Y J. Carbonyl sulfide and dimethyl sulfide exchange between trees and the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(7): 1373-1383.
- [86] Sun W, Kooijmans L M J, Maseyk K, Chen H L, Mammarella I, Vesala T, Levula J, Keskinen H, Seibt U. Soil fluxes of carbonyl sulfide (COS), carbon monoxide, and carbon dioxide in a boreal forest in southern Finland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(2): 1363-1378.
- [87] Simmons J S, Klemetsson L, Hultberg H, Hines M E. Consumption of atmospheric carbonyl sulfide by coniferous boreal forest soils. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, 104(D9): 11569-11576.
- [88] Ogée J, Sauze J, Kesselmeier J, Genty B, Van Diest H, Launois T, Wingate L. A new mechanistic framework to predict OCS fluxes from soils. *Biogeosciences*, 2016, 13(8): 2221-2240.
- [89] Whelan M E, Min D H, Rhew R C. Salt marsh vegetation as a carbonyl sulfide (COS) source to the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 2013, 73: 131-137.
- [90] Kesselmeier J, Teusch N, Kuhn U. Controlling variables for the uptake of atmospheric carbonyl sulfide by soil. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, 104(D9): 11577-11584.

- [91] Kuhn U, Ammann C, Wolf A, Meixner F X, Andreae M O, Kesselmeier J. Carbonyl sulfide exchange on an ecosystem scale: soil represents a dominant sink for atmospheric COS. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(6): 995-1008.
- [92] Raupach M R, Finnigan J J, Brunet Y. Coherent eddies and turbulence in vegetation canopies: the mixing-layer analogy. *Boundary-Layer Meteorology 25th Anniversary Volume, 1970-1995*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996: 351-382.
- [93] Whelan M E, Hilton T W, Berry J A, Berkelhammer M, Desai A R, Elliott Campbell J. Carbonyl sulfide exchange in soils for better estimates of ecosystem carbon uptake. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(6): 3711-3726.
- [94] Whelan M E, Shi M J, Sun W, Vries L K D, Seibt U, Maseyk K. Soil carbonyl sulfide (OCS) fluxes in terrestrial ecosystems: An empirical model. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2022, 127(9): e2022JG006858.
- [95] Kanda K I, Tsuruta H, Minami K. Emission of dimethyl sulfide, carbonyl sulfide, and carbon bisulfide from paddy fields. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1992, 38(4): 709-716.
- [96] Yi Z G, Wang X M, Sheng G Y, Fu J M. Exchange of carbonyl sulfide (OCS) and dimethyl sulfide (DMS) between rice paddy fields and the atmosphere in subtropical China. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2008, 123(1): 116-124.
- [97] Meredith L K, Ogee J, Boye K, Singer E, Wingate L, Sperber Christian V, Sengupta A, Whelan M, Pang E, Keiluweit M, Brüggemann N, Berry Joe A, Welander Paula V. Soil exchange rates of COS and CO<sup>18</sup>O differ with the diversity of microbial communities and their carbonic anhydrase enzymes. *ISME*, 2019, 13(2): 290-300.
- [98] Van Diest H, Kesselmeier J. Soil atmosphere exchange of carbonyl sulfide (COS) regulated by diffusivity depending on water-filled pore space. *Biogeosciences*, 2008, 5(2): 475-483.
- [99] Dewar R, Maurantan A, Mäkelä A, Hölttä T, Medlyn B, Vesala T. New insights into the covariation of stomatal, mesophyll and hydraulic conductances from optimization models incorporating nonstomatal limitations to photosynthesis. *The New Phytologist*, 2018, 217(2): 571-585.
- [100] Lahaye J G, Vandenhoute R, Fayt A. CO<sub>2</sub> laser saturation Stark spectra and global rovibrational analysis of the main isotopic species of carbonyl sulfide (OC<sup>34</sup>S, O<sup>13</sup>CS, and <sup>18</sup>OCS). *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1987, 123(1): 48-83.
- [101] Glatthor N, Höpfner M, Baker I T, Berry J, Campbell J E, Kawa S R, Krysztofiak G, Leyser A, Sinnhuber B M, Stiller G P, Stineciper J, von Clarmann T. Tropical sources and sinks of carbonyl sulfide observed from space. *Geophysical Research Letters*, 2015, 42(22): 10082-10090.
- [102] Abadie C, Maignan F, Remaud M, Abadie C, Maignan F, Remaud M, Ogee J, Campbell J E, Whelan M E, Kitz F, Spielmann F M, Wohlfahrt G, Wehr R, Sun W, Raoult N, Seibt U, Hauglustaine D, Lennartz S T, Belviso S, Montagne D, Peylin P. Global modelling of soil carbonyl sulfide exchanges. *Biogeosciences*, 2022, 19(9): 2427-2463.
- [103] Blake N J. Carbonyl sulfide and carbon disulfide: large-scale distributions over the western Pacific and emissions from Asia during TRACE-P. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109(D15): D15S05.
- [104] Wohlfahrt G, Hammerle A, Spielmann F M, Kitz F, Yi C. Technical note: Novel estimates of the leaf relative uptake rate of carbonyl sulfide from optimality theory. *Biogeosciences Discussion*, 2022, 2022: 1-13.
- [105] Rinsland C P, Chiou L D, Mahieu E, Zander R, Boone C D, Bernath P F. Measurements of long-term changes in atmospheric OCS (carbonyl sulfide) from infrared solar observations. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2008, 109(16): 2679-2686.
- [106] Kloss C, von Hobe M, Höpfner M, Walker K A, Riese M, Ungermann J, Hassler B, Kremser S, Bodeker G E. Sampling bias adjustment for sparsely sampled satellite measurements applied to ACE-FTS carbonyl sulfide observations. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2019, 12(4): 2129-2138.
- [107] GLATTHOR N, HOPFNER M, LEYSER A, Stiller G P, Walker K A. Global carbonyl sulfide (OCS) measured by MIPAS/Envisat during 2002-2012. *Atmos Chem Phys*, 2016, 17(4): 2631-52.
- [108] Vincent R A, Dudhia A. Fast retrievals of tropospheric carbonyl sulfide with IASI. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(4): 2981-3000.
- [109] Serio C, Masiello G, Mastro P, Belviso S, Remaud M. Seasonal variability of degrees of freedom and its effect over time series and spatial patterns of atmospheric gases from satellite: application to carbonyl sulfide (OCS). *SPIE Remote Sensing. Proc SPIE 11859, Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere XXVI, Online Only*. 2021, 11859: 11-23.