

青奥会期间基于 $\delta^{13}\text{C}$ 观测的大气 CO_2 来源解析

徐家平^{1,2}, 李旭辉¹, 肖薇^{1,2}, 次仁旺姆^{1,3}, 温学发⁴, 刘寿东^{1,2}, 杜雪婷^{1,2}, 曹畅^{1,2}

(1. 南京信息工程大学大气环境中心, 南京 210044; 2. 南京信息工程大学大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044; 3. 西藏林芝市气象局, 林芝 860000; 4. 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实验室, 北京 100101)

摘要: 开展城市冠层大气 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 的观测有助于解析自然源与人为源在区域碳循环中的作用。本研究于南京青奥会期间开展了大气 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 高频原位观测, 在小时尺度至日尺度上对比了有无临时排放管制期间大气 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 的差异。研究发现, 短期减排对降低区域尺度大气 CO_2 浓度有明显的短期效应 (21×10^{-6}), 在整个青奥会临时管控期间长三角地区实际削减燃煤排放 5%。本研究进一步采用 Miller-Tans 方法确定了长三角地区的 CO_2 排放源同位素组分; 基于文献调查, 提供了长三角地区主要人为源和自然源的 $\delta^{13}\text{C}$ 信息; 量化了长三角夏季 CO_2 地表净通量、植被通量及人为排放通量。结果表明, 水泥工业过程排放是长三角地区夏季大气 $\delta^{13}\text{C}$ 富集的主要人为原因(2.36‰)。夏季长三角地区植被作用可以抵消 23%~39% 的人为 CO_2 排放。本文旨在通过采用自上而下的观测数据与传统 IPCC 的排放源清单相结合的方案, 为城市区域碳源解析提供新的拆分方案。

关键词: 城市大气 CO_2 ; 高频原位观测; 稳定同位素 $\delta^{13}\text{C}$; 青奥会; 长三角

中图分类号: 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301 (2016) DOI:10.13227/j.hjkx.201605044

收稿日期: 2016-05-07; **修订日期:** 2016-07-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41475141, 41505005, 41575147); 江苏省高校优势学科建设工程项目 (PAPD); 教育部长江学者和创新团队发展计划项目 (PCSIRT); 2014 年度江苏省高校研究生科技创新项目 (KYLX_0848); 国家公派联合培养博士研究生项目 (201508320288)

作者简介: 徐家平 (1989~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为城市碳循环, 温室气体及其同位素, E-mail: fengxuxudechui@sina.com

¹³C-based Sources Partitioning of Atmospheric CO₂ During Youth Olympic Games, Nanjing

XU Jia-ping^{1,2}, LEE Xu-hui¹, XIAO Wei^{1,2}, CIREN Wang-mu^{1,3}, WEN Xue-fa⁴, LIU- Shou-dong^{1,2}, DU Xue-ting^{1,2}, CAO Chang^{1,2}

(1. Yale-NUIST Center on Atmospheric Environment, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 10044, China; 2. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 10044, China; 3. Nyingchi Meteorological Administration, Nyingchi 860000, China; 4. Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: Observations of urban atmospheric CO₂ molar fraction and its ¹³C isotope composition (δ¹³C) is of great importance to interpret the effect of anthropogenic and biologic sources on local or regional carbon cycle. High-frequency in-situ observation on atmospheric in urban airsheds was performed during Youth Olympic Games (YOG) in Nanjing. The hourly, diurnal and daily differences of CO₂ concentration and its δ¹³C between the period with and without temporary CO₂ emission controls were compared. The results showed that short-term emission reduction measures can cause 21×10⁻⁶ decrease in atmospheric CO₂ concentration in a regional and short-term scale. The reduction of coal combustion during YOG in YRD was about 5%. The overall isotopic signature of local surface sources δ¹³Cs in Yangtze River Delta (YRD) are determined by Miller-Tans, and the isotopic signatures of anthropogenic and natural sources in YRD are also determined based on literature investigation. According to the above results, the surface net CO₂ flux, plant flux and anthropogenic flux in YRD are quantified using mass-balance equation. The CO₂ emission from cement production (non-energy industrial process) is the key human factor of high atmospheric δ¹³C of CO₂ in YRD during summer (2.36‰). The plant effect can offset 23% to 39% anthropogenic CO₂ emission in YRD during summer. In these study, we try to provide new solution to partition carbon sources in urban areas by combining top-down atmospheric observation and traditional IPCC's emission inventory.

Key words: urban atmospheric carbon dioxide; high-frequency in-situ observation; stable isotope δ¹³C; Youth Olympic Game; Yangtze River Delta

稳定同位素的示踪、指示功能可以综合反映生态系统、人为化石能源消耗过程中,冠层大气 CO_2 的时空变化和近地面通量交换的源汇信息。由于植被活动(光合作用对大气 ^{13}C 同位素含量的同位素分馏效应、呼吸作用)、微生物呼吸、不同化石燃料燃烧等过程中都能向大气排放具有不同 ^{13}C 同位素含量的 CO_2 , ^{13}C 同位素含量已被广泛应用于不同生态系统上方大气的 CO_2 来源拆分^[1]。研究表明,伴随着全球大气 CO_2 浓度的升高, ^{13}C 同位素含量已从工业革命前的-6.5‰贫化至-8‰^[2]。化石燃料燃烧、水泥生产等人为活动排放被认为是导致近几十年来全球大气 CO_2 浓度不断升高的主要原因^[3]。城市地区以仅占全球 2%的面积排放了约 70%的人为 CO_2 源^[4],这不仅形成了独特的“城市生态系统碳循环”^[5],还不同程度地影响着局地及全球尺度的陆地生态系统、大气、海洋的碳收支平衡^[6~8]。城市不仅已逐渐成为全球碳循环变化的驱动者,全球碳循环变化也深刻影响着城市大气组成^[9]、热环境^[10]及其他城市生态要素^[11],直接影响人类生存环境与健康。因此,开展城市大气 CO_2 及其 ^{13}C 同位素含量的观测有助于探明城市区域人为源与自然源对大气 CO_2 的贡献,明确城市冠层 ^{13}C 同位素含量与各排放源的关系及其时空变化。

然而只有少量基于大气 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 的观测实验在城市地区开展,并且大部分是基于集气瓶-质谱仪(MS)方法的短期非连续实验^[12~15]。这些研究获取了城市 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 的季节趋势、日变化规律^[16,17]、量化了 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 的城郊差异^[15,18]及不同土地利用类型之间的差异^[14,19],并在季节尺度上拆分了城区 CO_2 主要人为与自然贡献源的贡献比例^[20]。此外,城市大气 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 与城市能源消耗类型^[19,21]、植被物候^[22,23]、气象要素(温度^[14,16]、大气稳定度^[24]、风速风向^[14]等)的关系及机制也得以明确或量化。但由于传统 MS 方法不能实现野外实时观测, CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 在小时间尺度(小时、日)的连续观测(月、季节尺度)仍十分匮乏,也成为进一步理解城市碳循环,解析人为排放源对城市大气 CO_2 时空变化机制的主要障碍。

近年来,近红外同位素比值光谱仪(IRIS)的发展和在线校准技术的成熟为在城市冠层原位高频观测大气 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 提供了新的契机^[25]。相较传统 MS 方法,IRIS 可以有效捕捉更小时间尺度的变化(小时尺度),对更小时空尺度的大气 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 变化机制的研究有着重要价值。至今只有 5 个城市基于 IRIS 技术开展了超过 10d 的连续大气观测(美国盐湖城^[25]、美国比勒利卡^[26]、美国芝加哥^[27]、日本名古屋^[28]和中国北京^[29]),其中只有北京一个城市超过一年^[29]。因此,结合传统 IPCC 排放源清单方法,开展基于“Top-down”(自上而下)城市大气的 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 观测技术的碳源拆分对进一步掌握城市大气 CO_2 来源及其变化特征、减小区域及国家层面碳排放清单不确定性^[30]、了解与应对局地乃至全球环境与气候变化^[31]、制定各层面的节能减排政策^[32]都有至关重要的作用。

本研究于 2014 年 7 月 18 日~9 月 14 日开展了为期 8 周的大气 CO_2 及其 ^{13}C 同位素含量($\delta^{13}\text{C}$)观测实验。期间,南京于 2014 年 8 月 16~26 日举办了青年奥林匹克运动会(青奥会)。为了改善空气质量,临时对工业排放和交通尾气进行了管制,长三角地区的 23 个主要城市都参与了这一区域的管制计划,这为评估城市及区域人为排放对大气 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 的

影响提供了契机。本研究主要目标如下：①研究夏季期间 CO₂ 及其 δ¹³C 值小时尺度的变化；
②评估短期区域范围内减排对大气中 CO₂ 及其 δ¹³C 值的短期影响；③计算长三角地区 CO₂
人为源、自然源及地表净通量；④估算临时管控期间长三角地区人为源实际减排量。

1 材料与方法

1.1 CO₂ 浓度和 ¹³C 同位素含量测量系统

本实验采用基于波长扫描光腔衰荡光谱 (WS-CRDS) 技术的同位素分析仪(型号 G1101-i, Picarro 公司, 桑尼维尔, CA)于 2014 年 7 月 18 日~9 月 14 日对大气 CO₂ 浓度及其 ¹³C 同位素含量进行了观测。该仪器基于分别检测特定的 ¹²CO₂ 及 ¹³CO₂ 红外吸收波谱在光腔内有效路径的衰减量来计算对应浓度及其 ¹³C 同位素含量。其仪器测量精度为: CO₂ 浓度 < 0.1 × 10⁻⁶, ¹³C < 0.3‰; 采样频率约为 0.3Hz, 采样气流速度为 30mL · min⁻¹ STP。观测点为南京信息工程大学校园内(32°12'N, 118°43'E), 实验室位于 9 楼, 距离地面 34m 除观测点东部 300m 处的高速公路上所排放的汽车尾气, 在观测点 3 公里范围内没有其他明显的人为 CO₂ 排放源, 市中心则处于观测点的东南方向^[33]。

为保证分析仪在长期观测中精度和稳定性, 本实验建立了一套在线标定系统(图 1), 实现了仪器的原位连续观测。该系统由一个三通电磁阀和两个两通电磁阀所构成的 3 个独立进气口分别连接大气进气口和两瓶标气(一个高浓度和一个低浓度的 CO₂ 标气)。标气测量每 3h 测一次, 每次各测 5min。为消除管内余气的影响, 电磁阀切换后的前 3min 数据被剔除。所有标气的 CO₂ 浓度可追溯到中央校准实验室于 2007 年颁布的世界气象组织标准, 同时 δ¹³C 基于 NOAA-EASL 的 NBS-19 和 NBS-20 的标准。δ 值基于标准物质 Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)。

本实验采用了 Bowling 等^[34]于 2003 年提出的基于混合比增益和偏移的两点标定方法(通过低浓度和高浓度标气真值与观测值之间的线性关系, 校准大气观测数据), 这该方法也曾被 Griffiths 等^[35,36]于 2005、2012 在同一领域应用。温学发等^[37]的实验结果表明, 在标气 CO₂ 浓度和 δ¹³C 值已知的情况下, Bowling 所提出的标定方法效果最好。

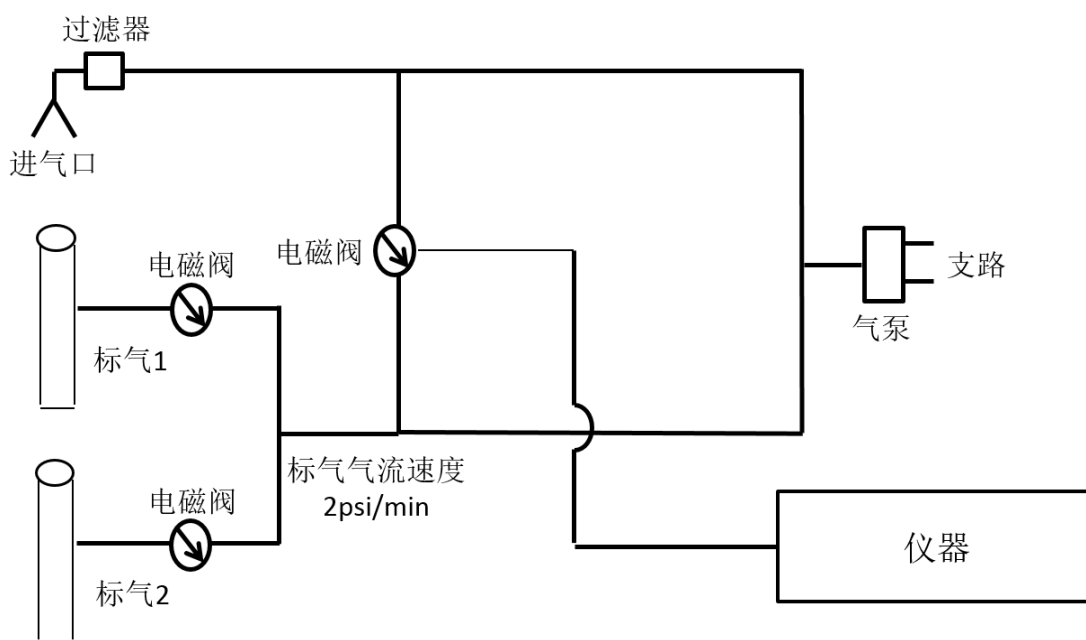


图 1 原位观测及标定系统示意

Fig.1 Schematic design diagram of the in-situ measurement system.

1.2 CO₂ 排放源及其 $\delta^{13}\text{C}$ 特征值

人为化石燃烧排放量和工业过程排放基于 IPCC 排放源清单办法，各 CO₂ 排放源的 ^{13}C 组分值采用已有文献(表 1)。其中， $\delta^{13}\text{C}_\text{F}$ 值表示各化石燃料和非能源消耗工业过程排放的 $\delta^{13}\text{C}$ 值（除水泥的工业过程排放）的权重平均(表 1)，其中水泥的 $\delta^{13}\text{C}$ 基于 Tans 和 Anders 的报道^[38,39]。工业过程的 $\delta^{13}\text{C}$ 值由非能源消耗原材料所排放的 CO₂ 的比例权重进行估算。用于分配权重的各能源消耗量及工业产品产量来自于 2012 年的各级年鉴^[40~42]。其中，化石能源消耗数据由于缺乏逐月数据，根据该月天数平均分配。此外，本研究采用 -28.2‰ 作为长三角地区植被呼吸的 $\delta^{13}\text{C}$ 经验值 ($\delta^{13}\text{C}_\text{P}$)。这一数值是基于 Pataki 所报道的阔叶林的 $\delta^{13}\text{C}_\text{P}$ 值 (-26.2‰) 之上^[43]，考虑树龄^[44]、降水^[43] 等对植被 $\delta^{13}\text{C}_\text{P}$ 的影响后得出的（表 2）。这与南京银杏树叶的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (-29.1‰) 相接近^[45]。

青奥会期间，南京要求整个 8 月燃煤电厂发电量同比下降 15%、化工企业减产 20%、所有水泥厂停工。此外，长三角地区的 23 个主要城市（尤其是周边南京地区）也采取了临时管制措施，力度相对更小。在实际计算过程中，由于缺乏日数据，临时管制措施时期（8 月 1~31 日，temporary control, TC）的 CO₂ 排放量采用 8 月的能源及工业产量数据进行计算，非临时管制期间（7 月 18~31 日及 9 月 1~14 日，no control, NC）则采用 7 月与 9 月的均值代替。

表 1 化石燃料与工业过程 CO₂ 排放源的 δ¹³C 值及各 CO₂ 排放源在长三角和南京地区占总人为 CO₂ 的排放比例

Table 1 The δ¹³C values of CO₂ sources from fossil fuel and non-energy industrial processes and the percentage of each source's CO₂ emission in total anthropogenic emission in the YRD and Nanjing.

排放源	δ ¹³ C /‰	排放系数 ¹⁾	CO ₂ 排放量占比 /%		文献
			长三角	南京	
煤炭	-25.46	1.98	70.0	52.3	[19,46]
汽油	-28.80	2.98	2.1	11.4	[47]
柴油	-29.80	3.16	3.2	1.6	[19]
燃料油	-28.93	3.24	2.1	0.3	[47]
天然气	-39.50	2.09	2.7	5.0	[29]
液化天然气	-31.70	2.98	0.7	0.2	[19]
生铁	-24.58	3.27	8.7	12.7	本研究
粗钢	-24.82	1.35	1.5	0.7	本研究
合成氨	-28.50	1.06	9.0	15.9	本研究
水泥	0.20	0.468	9.0	3.6	[38]
合计	—	—	100	100	—

1) 排放系数为基于 IPCC 方法、我国化石燃料典型热值计算而得的单位能源消耗所排放的 CO₂ 当量。其中，液化天然气的排放系数（以 CO₂ 计）单位为 kg · m⁻³，其他排放源的单位（以 CO₂ 计）都为 kg · kg⁻¹

表 2 长三角和南京地区人为和自然 CO₂ 排放源的比例及其混合 δ¹³C 值。
Table 2 Isotopic composition of surface CO₂ sources and their percentage of contribution in the YRD and Nanjing.

排放源	长三角		南京	
	δ ¹³ C /‰	比例 /%	δ ¹³ C /‰	比例 /%
化石燃料（除水泥）δ ¹³ C _F	-26.07	91.0	-26.42	96.4
水泥 δ ¹³ C _C	0.20	9.0	0.20	3.6
总人为排放 δ ¹³ C _A	-23.71	100	-25.47	100
植被呼吸 δ ¹³ C _P	-28.2	—	-28.2	—

1.3 δ¹³C_s 计算及人为源拆分

基于质量守恒方程[公式(1)~(2)]，城市大气 CO₂ 观测值(c_a)可以被拆分为大气本底值(c_b)和区域排放贡献量(c_s)。c_s 包含了区域所有人为源与自然源的贡献量，对应的 δ_s 则为这些潜在排放源的权重平均值。

$$c_a = c_b + c_s \quad (1)$$

$$\delta_a c_a = \delta_b c_b + \delta_s c_s \quad (2)$$

Keeling 图^[2,48]和 Miller-Tans 方法^[49]分别被用来拆分不同生态系统的 CO₂ 潜在来源^[43,50,51], 为 CO₂ 来源解析提供了可靠依据^[20,24]。Keeling 图假设大气 CO₂ 是只有本底和当地源两种 CO₂ 气体简单混合而成, 并且这两种来源的 CO₂ 在观测过程中组成不发生改变时, 空气中 $\delta^{13}\text{C}$ 含量与 CO₂ 浓度的倒数呈线性相关, 并且其截距表示排放源 $\delta^{13}\text{C}_s$ 值。Miller-Tans 方法通过采用大气本底站的背景 CO₂ 浓度和 $\delta^{13}\text{C}$ 来计算 $\delta^{13}\text{C}_s$ 并拆分潜在 CO₂ 源, 对于复杂的城市排放源具有更好的稳定性。公式如下:

$$\delta_a c_a - \delta_b c_b = \delta^{13}\text{C}_s (c_a - c_b) \quad (3)$$

$$\delta_a = c_b (\delta^{13}\text{C}_b - \delta^{13}\text{C}_s) / c_a + \delta^{13}\text{C}_s \quad (4)$$

式中, 下标 a 表示大气, b 表示背景浓度, s 表示混合源, c 代表浓度 (10⁻⁶, 摩尔分数), δ 表示同位素比值。其中, 背景站采用位于北半球中纬度的夏威夷 MLO 本底站数据^[52], 采用 3 个月的滑动平均处理, 即以当前月及前两个月的平均值作为当前月的背景浓度。

本文采用 Miller-Tans 方法[公式(3)]计算城市大气贡献源的混合 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 相较只考虑两种(本底和当地源) CO₂ 气体简单混合两个来源的 Keeling 图[公式(4)], Miller-Tans 方法考虑本底大气对观测点的输送, 这意味着大气应具有较强的输送、湍流交换能力和更大的区域代表性, 本文采用夏季中午数据 (10:00~16:00) 的代表长三角地区 CO₂ 来源的 $\delta^{13}\text{C}_s$ 变化^[53]。

并且, 本研究使用如下的质量守恒方程来计算长三角地区人为源与自然源的 CO₂ 排放通量, 并估算实际减排比例。其中, F 代表各 CO₂ 排放源的通量, 为各实际排放量除以长三角行政面积, 单位为 $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 。除水泥工业过程以外的所有人为排放 (F_F)、水泥排放 (F_C) 和植被排放 (F_P), 三者之和为地表净通量 (F_S); $\delta^{13}\text{C}$ 代表不同排放源的同位素组分。下表含义与通量 F_F 、 F_C 、 F_P 和 F_S 相同, 并假设采样期间各排放源的 ^{13}C 组分值保持不变。

$$F_F + F_C + F_P = F_S \quad (5)$$

$$\delta^{13}\text{C}_F F_F + \delta^{13}\text{C}_C F_C + \delta^{13}\text{C}_P F_P = \delta^{13}\text{C}_S F_S \quad (6)$$

式中, F_P 和 F_S 为输出量, 其余各项为输入量。长三角地区的 CO₂ 的人为源与自然源即可被分别量化。

1.4 CO₂ 区域贡献来源分析

为了调查 TC 期间区域 CO₂ 的排放来源, 本研究采用拉格朗日混合单粒子轨道模型 (HYSPLIT, NOAA) 来模拟区域 CO₂ 大气物理传输过程, 对 TC 和 NC 期间和非临时管制期间(TC 的前后 2 周)分别进行了后向轨迹模拟, 每天生成三条 (10:00、13:00 和 16:00 LST) 计算 3 个后向轨迹。后向轨迹的持续时间和起始高度分别定为 48h (48 个端点) 和 1000m,

这些参数符合南京城市边界层的基本情况。之后,再采用加权潜在来源的贡献函数(WPSCF)来评价长三角地区各网格点($1^{\circ}\times 1^{\circ}$)对观测点的排放贡献^[54]。

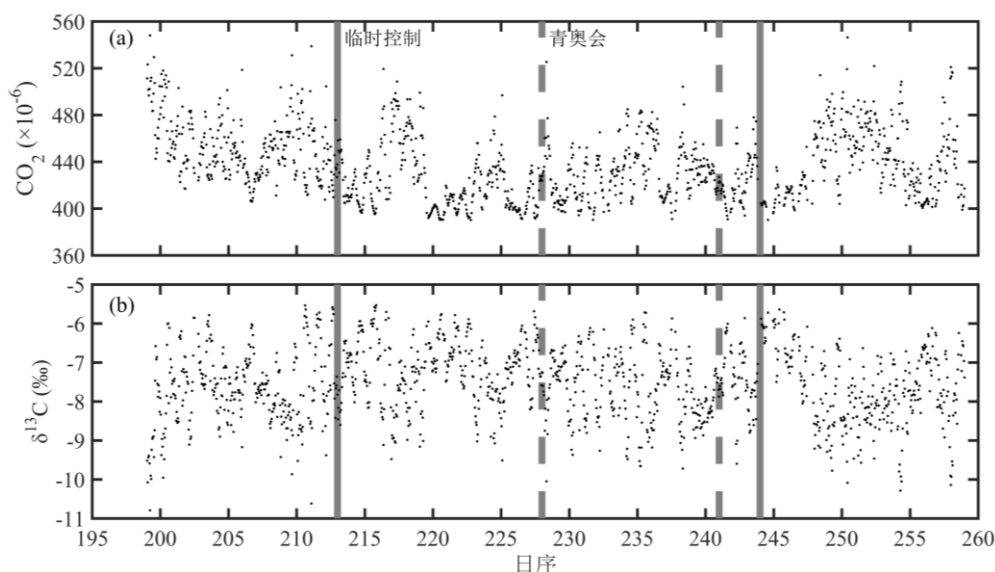
1.5 其他数据

在整个观测期间,降雨天数为 29d,青奥会期间占 6d。29d 中 9d 不足 1mm,9d 不足 10mm,其余都大于 10mm。最大降雨量出现在 8 月 13 日(日序: 208d),约为 38.0mm。TC 前后降水分布较为均匀。研究期间本站风向主要为东南风和东北风,平均风速 $2.3\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 青奥会期间大气 CO_2 的时间变化特征

观测期间的 CO_2 浓度时间序列如图 2 所示。在小时尺度上,TC 期间 CO_2 变化范围为 $390.1\times 10^{-6}\sim 525.4\times 10^{-6}$,均值为 $(427.1\pm 25.3)\times 10^{-6}$,比 NC 期间低 21.0×10^{-6} [$(448.1\pm 29.5)\times 10^{-6}$]。NC 期间小时 CO_2 变化范围为 $390.3\times 10^{-6}\sim 548.0\times 10^{-6}$ 。在日均值上,大气 CO_2 变化范围在 TC 和 NC 期间分别为 $399.4\times 10^{-6}\sim 470.5\times 10^{-6}$ 和 $401.9\times 10^{-6}\sim 489.7\times 10^{-6}$,其中,青奥会前 1 周(日序: 220~226d), CO_2 均值最低,为 412.6×10^{-6} 。TC 结束后,自 9 月 1~8 日大气 CO_2 (日序: 244~251d) 明显增加,增量可达 65.1×10^{-6} 。大气 CO_2 具有显著的日组分变化[图 3(a)]。在 TC 和 NC 期间,大气 CO_2 变化范围分别为 $407.4\times 10^{-6}\sim 437.2\times 10^{-6}$ 和 $429.7\times 10^{-6}\sim 451.3\times 10^{-6}$,日振幅可达 29.9×10^{-6} 和 21.6×10^{-6} 。最大值出现在 07:00~10:00,最小值出现在 19:00~20:00。NC 期间,最大值出现时间明显延后,并能持续 2~3h。本观测站大气 CO_2 浓度在有 TC 和 NC 期间分别高于同纬度本底站 MLO 站点 30.6×10^{-6} 和 50.9×10^{-6} 。总之,青奥会临时管制期间的大气 CO_2 低于非临时管制期间。

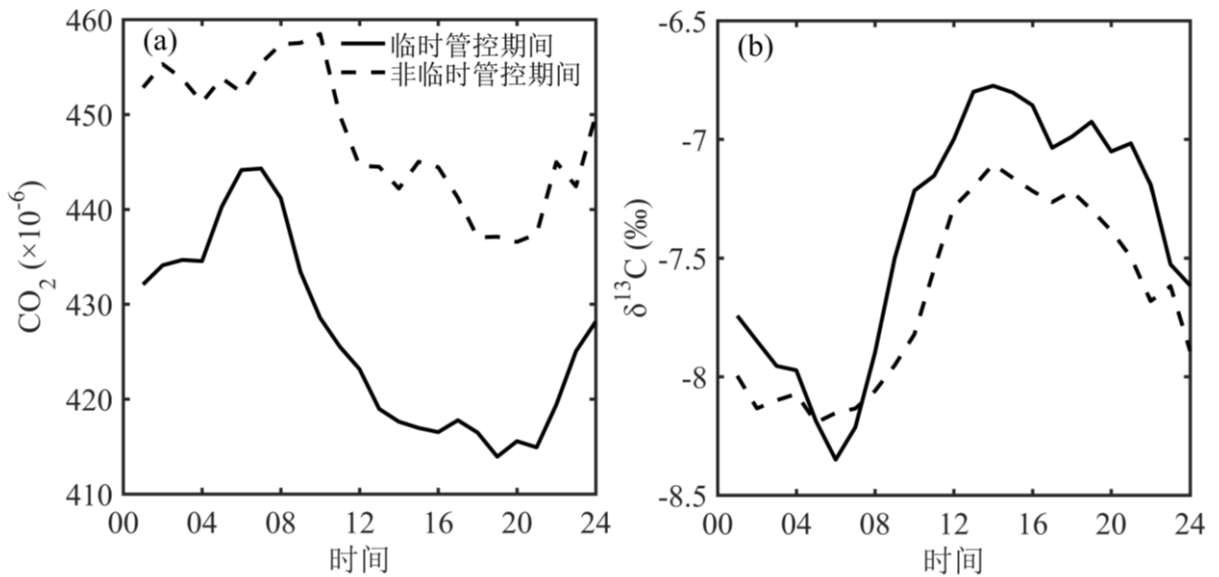


(a) CO_2 浓度; (b) $\delta^{13}\text{C}$ 值

日序 213~243d 期间为临时控制阶段,日序 228~239d 为青奥会举行期间

图 2 小时平均大气 CO₂ 浓度及其 δ¹³C 值

Fig.2 Time series of hourly mean CO₂ and δ¹³C during YOG period.



(a) CO₂ 浓度; (b) δ¹³C 值

图 3 大气 CO₂ 浓度及其 δ¹³C 值日变化。

Fig.3 Diurnal composition of mean CO₂ and δ¹³C during YOG period.

2.2 青奥会期间大气 δ¹³C 的时间变化特征

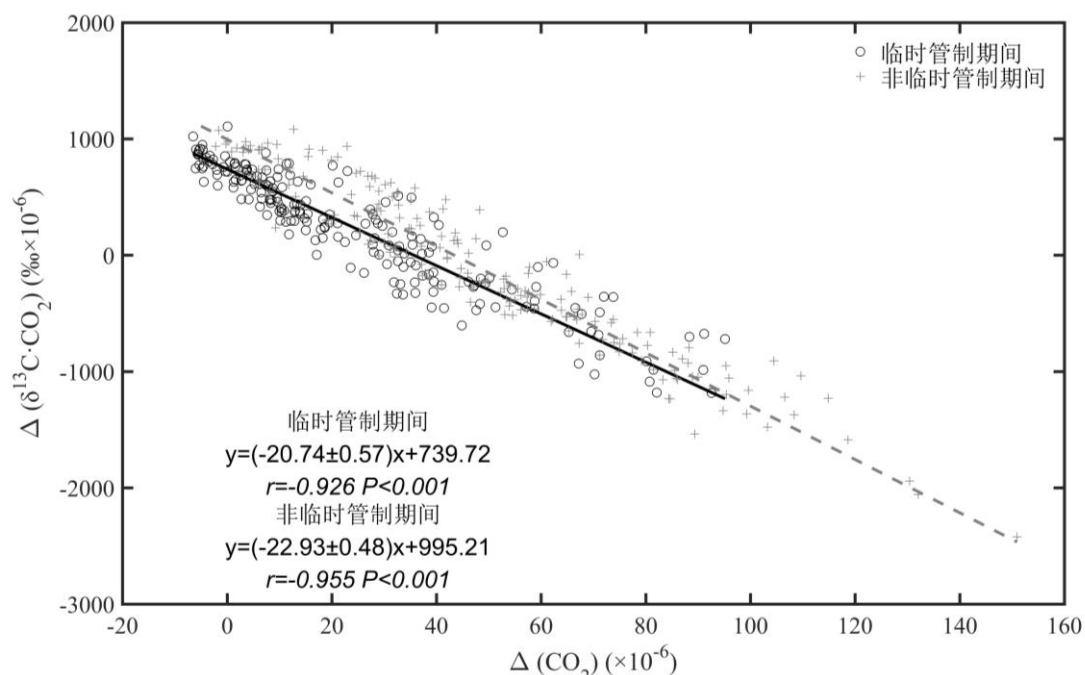
城市大气 δ¹³C 在 TC 和 NC 期间与大气 CO₂ 趋势相反。小时尺度上(图 2), TC 期间 δ¹³C 变化范围为-10.83‰~-6.02‰, 均值为-7.74‰±0.88‰。NC 期间小时 δ¹³C 变化范围为-11.26‰~-6.00‰, 均值为-8.03‰±0.99‰。日均值上, 大气 δ¹³C 变化范围在 TC 和 NC 期间分别为-8.46‰~-6.37‰和-9.22‰~-6.83‰, 其中, 青奥会前 1 周 (日序: 220~226d), δ¹³C 达到最高, 周均值为-7.46‰。自 9 月 1 日~8 日大气 δ¹³C 贫化了 1.53‰。大气 δ¹³C 日振幅分别可达 1.58‰ (-8.35‰~-6.77‰) 和 1.09‰ (-8.19‰~-7.11‰)。最大值出现在 14:00, 最小值出现在 05:00~06:00[图 3(b)]。

2.3 长三角夏季大气 CO₂ 源汇特征

基于 Miller-Tans 方法的应用, 长三角地区的 δ¹³C_S 值在 TC 和 NC 期间分别为-20.74‰±0.57‰和-22.93‰±0.48‰, 差值为 2.19‰ (图 4)。结合年鉴统计数据和质量守恒方程, 长三角地区 7 月和 9 月平均 (NC) F_F 、 F_C 、 F_P 和 F_S 分别为 0.157、0.017、-0.041 和 0.132 $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$; F_F 、 F_C 、 F_P 和 F_S 在 8 月 (TC) 分别为 0.156、0.016、-0.067 和 0.104 $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 。这一结果是基于工业生产月数据和分配到每月的年化石燃料消费量得出的。

TC 期间, 整个长三角地区的工业产量较 NC 期间基本一致, 但有更强的植被光合作用。植被活动可以抵消 39% 的人为 CO₂ 排放源, 比 NC 期间高出 16%。通过反算(假设 F_P 等于 $-0.067 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 为真值, 通过调整燃煤消耗量及其对应的 $\delta^{13}\text{C}_F$, 根据方程 (9) 与 (10), 估算 $\delta^{13}\text{C}_S$), 长三角地区 TC 期间燃煤实际减排量应在 5% 左右。这一情景下, $\delta^{13}\text{C}_S$ 估算值为 -20.57‰ , 与 Miller-Tans 方法所得的 20.74‰ 相一致。此时, 人为 CO₂ 排放源的 $\delta^{13}\text{C}_S$ 由 -23.71‰ 变为 -23.63‰ ; F_F 、 F_P 和 F_S 分别变为 0.151 、 -0.065 和 $0.102 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 。如果按南京市内既定标准的 20% 削减长三角地区的燃煤排放, 人为 CO₂ 排放源的 $\delta^{13}\text{C}_S$ 由 -23.71‰ 变为 -23.41‰ 。 F_F 、 F_P 和 F_S 分别为 0.139 、 -0.052 和 $0.099 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 。

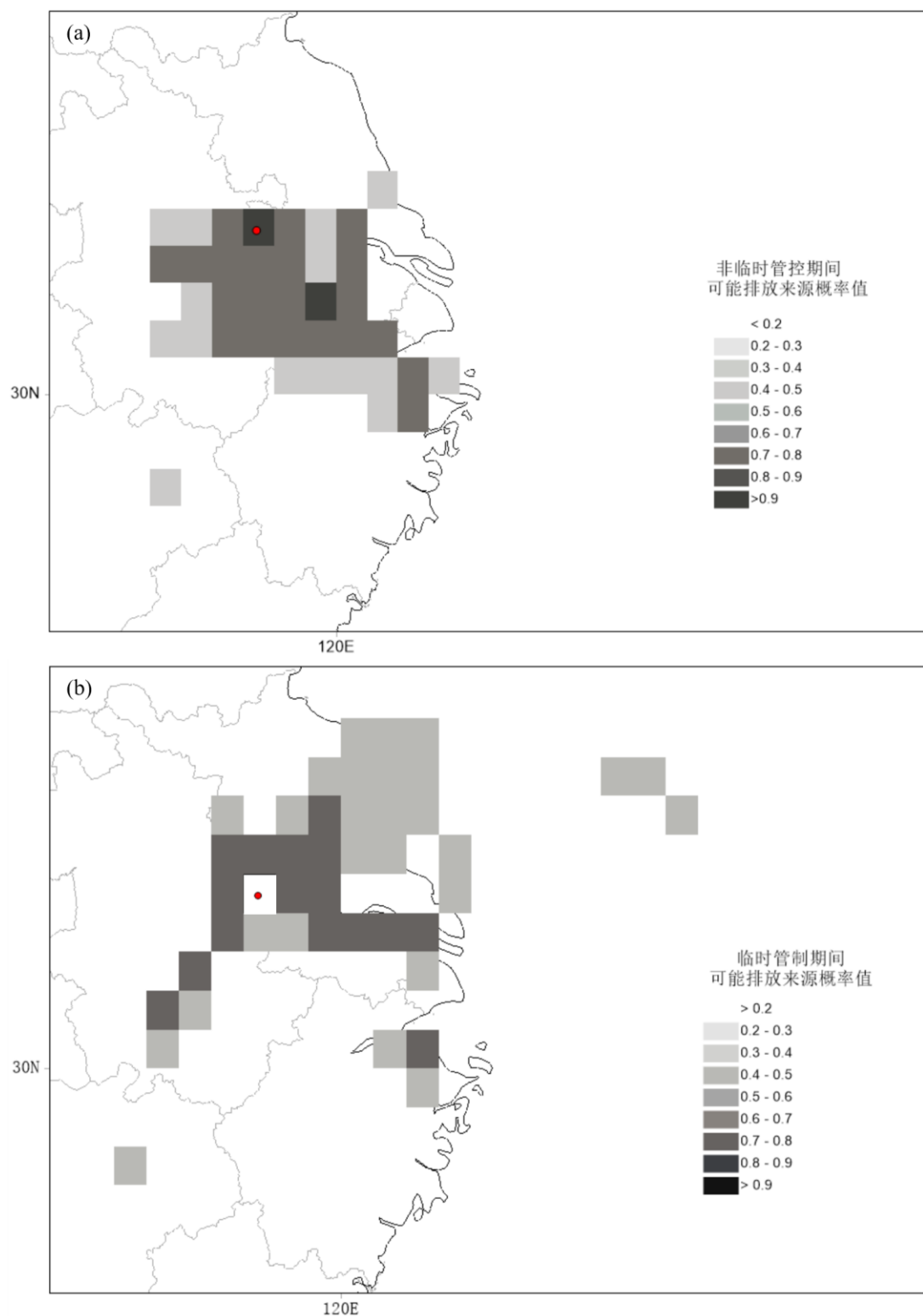
CO₂ 区域贡献源在 TC 和 NC 期间有着明显差异。在 NC 期间, 输入大气的 CO₂ 排放源主要为南京本地的排放, 概率值可达 0.9[图 5(a)]。其次为马鞍山、湖州、宜兴等地区。在 TC 期间, 由于南京市进行了大规模减排, 大气 CO₂ 贡献来源变为南京周边地区, 概率值在 0.6~0.7[图 5(b)], 在宁波地区出现最大值 0.8~0.9。



圆圈及实线代表临时管制期间的数据和几何平均回归线; 十字及灰线代表非临时管制期间的数据和几何平均回归线

图 4 青奥会期间基于 Miller-Tans 方法的 CO₂ 排放源的同位素组成 $\delta^{13}\text{C}_S$

Fig.4 Application of the Miller-Tans method to all valid midday (10:00-16:00) data obtained during YOG



(a) 非临时管控期间; (b) 临时管控期间

红圈表示观测站点

图 5 青奥会 CO₂ 可能排放来源空间分布概率

Fig.5 Map of the Eastern China showing PSCF grid values of CO₂ during the period

3 讨论

3.1 长三角大气 CO₂ 浓度特征

长三角地区 CO₂ 浓度远高于本底大气，这与区域城市形态密切相关。长三角地区城市类型下垫面所占土地达到总面积的 10.8%，其中建成区面积占总面积的 2.7%，远高于全球的 2.4%^[55]和 0.51%^[56]。并集中了南京、上海、杭州等高人口密度的特大型城市。此外，我国城市绿化面积比率较其他西方城市都略低（主要城市植被覆盖率都低于 45%），例如：盐湖城 Murray 站点的 56%^[57]，马里兰 Baltimore 站点的 67.4%^[58]。夏季，在这些高植被覆盖率的地区，植被光合作用能有效抵消人为排放的 CO₂（CO₂ 通量可为负）。但对于低植被覆盖地区（北京 11%^[59]、伦敦 8%^[60]），夏季植被的光合作用远远不能抵消人为排放的 CO₂。从人为排放角度，长三角城市群人为 CO₂ 排放源能显著增加区域大气 CO₂ 浓度，这与长三角地区高密度的人口和密集的工业生产密切相关。考虑到夏季植被基本是 CO₂ 的汇，本观测站与本底站 MLO 的浓度差异可以被视为人为排放对区域大气 CO₂ 的增量。这一增量较其他城市更高。盐湖城夏季 CO₂ 浓度更为接近本底站(约 25×10^{-6})^[20]，芝加哥 2011 年 8 月 CO₂ 浓度为 $(397.3 \pm 18.6) \times 10^{-6}$ ，仅比同期 MLO 本地站高 7.3×10^{-6} ^[27]。

长三角地区还具有与其他已有研究城市不同的地理和气候特征。长三角地区地处亚热带季风气候，夏季具有高温多雨的特征，这不仅影响能源消费习惯也决定了自然植被的种类与物候特征。夏季是长三角地区的能源使用高峰，高温期间空调制冷可使能源消费排放显著增加。相比长三角地区，已开展类似研究的城市多处于高纬度地区，例如美国盐湖城^[20]和波兰克拉科夫^[16]。冬季天然气取暖可以贡献盐湖城大气 CO₂ 增量的 60%，但在夏季只占约 20%，并且夏季制冷需求低于中纬度地区。而植被物候往往影响季节甚至年际尺度的大气 CO₂ 浓度变化，对环境的延迟效应使得对短期区域大气 CO₂ 影响的评估变得复杂且难以量化。

3.2 长三角夏季大气 δ¹³C 富集成因

城市大气 δ¹³C 在夏季相较本地站 MLO 显著富集（值变大）。在 TC 和 NC 期间分别比同期本底站 MLO 站点的 δ¹³C 值高 0.58‰和 0.32‰，这与已有的大多数研究有较大差异。芝加哥 2011 年 8 月的大气 δ¹³C 月均值为 -8.29‰，同期 MLO 本地站和森林站 Park Falls 分别为 -8.24‰和 -7.75‰^[27]。美国加州帕萨迪纳市 2013 年大气 δ¹³C 变化范围为 -13.88‰~-8.37‰，亦高于本地站 -8.19‰±0.02‰^[50]。这些站点中化石燃料燃烧的贫化效应可以完全抵消夏季植被光合作用对大气 δ¹³C 的富集效应。中国陆地生态系统只能固定 28%~37% 的化石燃料燃烧排放^[61]。理论上讲，夏季由于植被的光合作用的存在，城市大气 δ¹³C 达到一年中的最大值。但由于城市地区密集的化石燃料燃烧，大气 δ¹³C 仍比本底大气更加贫化（值更负）。δ¹³C 在夏季显著富集的情况在小时尺度(或单个气体样品)上有所报道（北京 -7.04‰^[29]，芝加哥 -6‰^[27]），但在月尺度上只在印度的班加罗尔市有类似报道，其城市大气 δ¹³C 比印度海岛站 SEY 高 0.05‰^[17]。因此植被光合作用不能完全解释长三角地区夏季大气 δ¹³C 的富集情况。

本研究发现以水泥生产为代表的非能源消耗的工业过程排放是大气 $\delta^{13}\text{C}$ 富集的主要人为因素。石灰石作为水泥的主要原料 (CaCO_3 和 MgCO_3), 其 ^{13}C 同位素组分为 $0\text{‰}\pm 0.3\text{‰}$, 在煅烧时可释放大量的 CO_2 ^[38]。自 2007 年以来, 中国生产了全球 50% 以上的水泥, 其工业过程排放量仅次于钢铁业^[62]。其中长三角是我国水泥的主要产区, 可占全国水泥生产量 18.2% (2014 年)。江苏、浙江和安徽省分别为我国水泥生产第一、第六和第八大省。水泥产业占长三角地区总工业过程排放的 38.2%、总人为 CO_2 排放量的 9.0%。根据 IPCC 排放源清单的方法, 长三角地区水泥工业过程排放可使 CO_2 人为排放源的 $\delta^{13}\text{C}_s$ 值富集 2.36‰。作为比较, 采用 2012 年 Carbon Tracker^[63] 的 CO_2 通量数据集基于公式 (6) 进行计算, 水泥工业过程排放对长三角地区人为排放源 $\delta^{13}\text{C}_s$ 值的效应为 2.61‰。

3.3 长三角夏季 CO_2 排放源的 $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_s$) 特征

$\delta^{13}\text{C}_s$ 体现的是 CO_2 排放来源充分混合后的同位素组成^[64]。在夏季, 密集的人为排放和强烈的植被活动(光合和呼吸作用)对城市大气 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化都有重要影响。由于煤炭占长三角地区化石燃料消耗的比重达到 70%, 因此其人为混合 CO_2 排放源的 $\delta^{13}\text{C}_s$ 值也高于大多数以天然气为主要能源的西方国家^[16,25,27], 同时小量的能源减排对人为 CO_2 排放源的 $\delta^{13}\text{C}_s$ 影响较小(0.08‰)。但随着能源结构调整及天然气在民用领域的广泛使用, 未来长三角地区人为 CO_2 排放的 $\delta^{13}\text{C}_s$ 特征值可能持续降低。此外, 城市内部的自然生态系统(植被、土壤、微生物呼吸等) ^{13}C 同位素组分的精确信息仍十分匮乏, 这已成为城市碳源划分研究中亟待解决的问题。

结合 CO_2 区域贡献源的空间分布有助于进一步分析混合同位素组分 $\delta^{13}\text{C}_s$ 的变化原因^[65,66]。混合同位素组分 $\delta^{13}\text{C}_s$ 值不仅决定于当地各个排放源的组成与排放强度, 还与区域大气输送条件^[14]、风速风向^[14]、城市边界层高度^[24]等有关, 这些因素可以从不同时间尺度直接或间接影响大气 CO_2 浓度及其同位素组成。不同大气输送条件和风速风向能带来不同距离、不同 CO_2 排放源的同位素组分特征; 变化的城市边界层高度能挤压或者快速混合局地排放源的同位素组分特征。本研究中, $\delta^{13}\text{C}_s$ 在 TC 期间较 NC 期间上升了 2.19‰, 与南京和长三角地区人为 $\delta^{13}\text{C}_s$ 差值相接近(1.76‰)。这不仅说明混合同位素组分 $\delta^{13}\text{C}_s$ 与 CO_2 排放贡献区的变化紧密相关, 还表明短期的 CO_2 排放管控措施可对区域大气 CO_2 及其同位素组分产生明显的短期影响^[67]。

由于现实环境中排放源的组成是时刻变化的, Miller-Tans 方法和 Keeling 图从理论上都无法完全有效表达一段时间内不同空间尺度的 CO_2 排放源的混合同位素组分。因此, 本研究还计算了基于 Keeling 图, 采用中午前后(10:00~16:00)的数据计算长三角地区 CO_2 来源的 $\delta^{13}\text{C}_s$ 变化; 按以上方法, 长三角地区 $\delta^{13}\text{C}_s$ (中午数据, Keeling 图)在 TC 和 NC 期间的差值为 1.28‰, 分别为 $-21.60\text{‰}\pm 0.62\text{‰}$ 和 $-22.88\text{‰}\pm 0.57\text{‰}$; 两组方案可互为印证。

4 结论

(1) 本研究通过建立大气 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 高频原位观测及标定系统, 为监测、探究小时尺度的 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 变化规律与控制因子提供了可能。并采用文献调查的方式, 提供了长三角地区主要人为源和自然源的同位素组分信息。结果表明: 水泥工业过程排放是长三角夏季大气 $\delta^{13}\text{C}$ 富集的主要人为原因。

(2) 通过采用自上而下的观测数据与传统 IPCC 的排放源清单相结合的方案, 能有效拆分长三角地区夏季 CO_2 人为源和自然源、量化区域 CO_2 地表净通量, 对进一步探究更小时空尺度的城市碳循环规律与机制具有一定意义。研究表明, 夏季长三角地区植被作用可以抵消 23%~39% 的人为排放, 整个 TC 期间长三角实际削减燃煤排放 5% 左右。

(3) 实测大气 CO_2 浓度及 CO_2 贡献来源空间分布概率在 TC 和 NC 期间的差异表明短期减排对降低区域大气 CO_2 浓度有明显的短期效应, 大气 CO_2 浓度变化和能源减排力度与结构之间的关系也能为 CO_2 长期减排政策提供借鉴。

致谢: 感谢南京信息工程大学大气环境中心所有参与建设、维护 Picarro 高频原位观测系统工作的老师和同学。

参考文献:

- [1] 林光辉. 稳定同位素生态学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2013, 276-281.
- Lin G H. Stable isotope ecology [M]. Beijing: Higher Education Press, 2013, 276-281.
- [2] Keeling C D. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1958, **13**(4): 322-334.
- [3] IPCC. IPCC Guidelines for national greenhouse gas inventories; Intergovernmental Panel on Climate Change [EB/OL]. <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/index.htm>, 2006.
- [4] Satterthwaite D. Cities' contribution to global warming: notes on the allocation of greenhouse gas emissions [J]. *Environment and Urbanization*, 2008, **20**(2): 539-549.
- [5] Churkina G. Carbon sequestration in urban ecosystems[M]. New York: Springer Science & Business Media, 2011.315-330.
- [6] Battle M, Bender M L, Tans P P, *et al.* Global carbon sinks and their variability inferred from atmospheric CO₂ and $\delta^{13}\text{C}$ [J]. *Science*, 2000, **287**(5462): 2467-2470.
- [7] Porfirio L L, Steffen W, Barrett D J, *et al.* The net ecosystem carbon exchange of human-modified environments in the Australian Capital Region [J]. *Regional Environmental Change*, 2010, **10**(1): 1-12.
- [8] Pataki D E, Alig R J, Fung A S, *et al.* Urban ecosystems and the North American carbon cycle [J]. *Global Change Biology*, 2006, **12**(11): 2092-2102.
- [9] Churkina G. Modeling the carbon cycle of urban systems [J]. *Ecological Modelling*, 2008, **216**(2): 107-113.
- [10] Ben-Dor E, Saaroni H. Airborne video thermal radiometry as a tool for monitoring microscale structures of the urban heat island [J]. *International Journal of Remote Sensing*, 1997, **18**(14): 3039-3053.
- [11] Wheeler S M. State and municipal climate change plans: the first generation [J]. *Journal of the American Planning Association*, 2008, **74**(4): 481-496.
- [12] Friedman L, Irsa A P. Variations in the isotopic composition of carbon in urban atmospheric carbon dioxide [J]. *Science*, 1967, **158**(3798): 263-264.
- [13] Koerner B, Klopatek J. Anthropogenic and natural CO₂ emission sources in an arid urban environment [J]. *Environmental Pollution*, 2002, **116**: S45-S51.
- [14] Clark-Thorne S T, Yapp C J. Stable carbon isotope constraints on mixing and mass balance of CO₂ in an urban atmosphere: Dallas metropolitan area, Texas, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, **18**(1): 75-95.
- [15] Lichtfouse E, Lichtfouse M, Jaffrézic A. $\delta^{13}\text{C}$ values of grasses as a novel indicator of pollution by fossil-fuel-derived greenhouse gas CO₂ in urban areas [J]. *Environmental science & technology*, 2003, **37**(1): 87-89.
- [16] Zimnoch M, Florkowski T, Necki J M, *et al.* Diurnal variability of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric CO₂ in the urban atmosphere of Kraków, Poland [J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2004, **40**(2): 129-143.

-
- [17] Guha T, Ghosh P. Diurnal and seasonal variation of mixing ratio and $\delta^{13}\text{C}$ of air CO_2 observed at an urban station Bangalore, India [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(3): 1877-1890.
- [18] Pataki D E, Xu T, Luo Y Q, *et al.* Inferring biogenic and anthropogenic carbon dioxide sources across an urban to rural gradient [J]. *Oecologia*, 2007, **152**(2): 307-322.
- [19] Widory D, Javoy M. The carbon isotope composition of atmospheric CO_2 in Paris [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, **215**(1): 289-298.
- [20] Pataki D E, Bowling D R, Ehleringer J R. Seasonal cycle of carbon dioxide and its isotopic composition in an urban atmosphere [J]. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 2003, **108**(23): 1-8.
- [21] Bush S E, Pataki D E, Ehleringer J R. Sources of variation in $\delta^{13}\text{C}$ of fossil fuel emissions in Salt Lake City, USA [J]. *Applied geochemistry*, 2007, **22**(4): 715-723.
- [22] Ehleringer J R, Bowling D R, Flanagan L B, *et al.* Stable isotopes and carbon cycle processes in forests and grasslands [J]. *Plant biology*, 2002, **4**(2): 181-189.
- [23] Wang W, Pataki D E. Drivers of spatial variability in urban plant and soil isotopic composition in the Los Angeles basin [J]. *Plant and soil*, 2012, **350**(1-2): 323-338.
- [24] Pataki D E, Tyler B J, Peterson R E, *et al.* Can carbon dioxide be used as a tracer of urban atmospheric transport? [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2005, **110**(D15102):1-8.
- [25] Pataki D E, Bowling D R, Ehleringer J R, *et al.* (2006). High resolution atmospheric monitoring of urban carbon dioxide sources [J]. *Geophysical Research Letters*, **33**(3) :1-5.
- [26] McManus J B, Zahniser M S, Nelson D D, *et al.* Infrared laser spectrometer with balanced absorption for measurement of isotopic ratios of carbon gases [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2002, **58**(11): 2465-2479.
- [27] Moore J, Jacobson A D. Seasonally varying contributions to urban CO_2 in the Chicago, Illinois, USA region: Insights from a high-resolution CO_2 concentration and $\delta^{13}\text{C}$ record [J]. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 2015, **3**(000052): 1-17.
- [28] Wada R, Pearce J K, Nakayama T, *et al.* Observation of carbon and oxygen isotopic compositions of CO_2 at an urban site in Nagoya using Mid-IR laser absorption spectroscopy [J]. *Atmospheric environment*, 2011, **45**(5): 1168-1174.
- [29] Pang J, Wen X, Sun X. Mixing ratio and carbon isotopic composition investigation of atmospheric CO_2 in Beijing, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2016, **539**: 322-330.
- [30] Guan D, Liu Z, Geng Y, *et al.* The gigatonne gap in China's carbon dioxide inventories [J]. *Nature Climate Change*, 2012, **2**(9): 672-675.
- [31] Betsill M M, Bulkeley H. Cities and the multilevel governance of global climate change [J]. *Global Governance: A Review of Multilateralism and International Organizations*, 2006, **12**(2): 141-159.
- [32] Koehn P H. Underneath Kyoto: emerging subnational government initiatives and incipient issue-bundling opportunities in China and the United States [J]. *Global Environmental Politics*, 2008, **8**(1): 53-77.

[33] Shen S, Yang D, Xiao W, *et al.* Constraining anthropogenic CH₄ emissions in Nanjing and the Yangtze River Delta, China, using atmospheric CO₂ and CH₄ mixing ratios [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2014, **31**(6): 1343-1352.

[34] Bowling D R, Tans P P, Monson R K. Partitioning net ecosystem carbon exchange with isotopic fluxes of CO₂ [J]. *Global Change Biology*, 2001, **7**(2): 127-145.

[35] Griffis T J, Lee X, Baker J M, *et al.* Feasibility of quantifying ecosystem-atmosphere C₁₈O₁₆O exchange using laser spectroscopy and the flux-gradient method [J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2005, **135**(1): 44-60.

[36] Griffith D W T, Deutscher N M, Caldwel C, *et al.* A Fourier transform infrared trace gas and isotope analyzer for atmospheric applications [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012, **5**(10): 2481-2498.

[37] Wen X F, Meng Y, Zhang X Y, *et al.* Evaluating calibration strategies for isotope ratio infrared spectroscopy for atmospheric ¹³CO₂/¹²CO₂ measurement [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, **6**(6): 1491-1501.

[38] Andres R J, Marland G, Boden T, *et al.* Carbon dioxide emissions from fossil fuel consumption and cement manufacture, 1751-1991; and an estimate of their isotopic composition and latitudinal distribution [R]. Oak Ridge National Lab., TN (United States); Oak Ridge Inst. for Science and Education, TN (United States), 1994.

[39] Tans P. ¹³C/¹²C of industrial CO₂. In *SCOPE 16: Carbon Dioxide Modelling*[M]. Chichester: John Wiley and Sons, 1981:127-129.

[40] 国家统计局能源统计司. 中国能源统计年鉴 2013[M]. 北京: 中国统计出版社, 2013.

National bureau of statistics, energy statistics division. *China Energy Statistical Yearbook 2013* [M]. Beijing: China Statistical Publishing House, 2013.

[41] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2013[M]. 北京: 中国统计出版社, 2013.

The national bureau of statistics of the People's Republic of China. *China Statistical Yearbook* [M]. Beijing: China Statistical Publishing House, 2013.

[42] 南京市统计局. 南京统计年鉴 2013[M]. 北京: 中国统计出版社, 2013.

Nanjing Statistics Bureau. *Nanjing Statistical Yearbook 2013* [M]. Beijing: China Statistical Publishing House, 2013.

[43] Pataki D E, Lai C T, Keeling C D, *et al.* Insights from stable isotopes on the role of terrestrial ecosystems in the global carbon cycle. *Terrestrial Ecosystems in a Changing World* [M]. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2007: 37-44.

[44] Fessenden J E, Ehleringer J R. Age-related variations in $\delta^{13}\text{C}$ of ecosystem respiration across a coniferous forest chronosequence in the Pacific Northwest [J]. *Tree Physiology*, 2002, **22**(2-3): 159-167.

[45] Sun B, Dilcher D L, Beerling D J, *et al.* Variation in *Ginkgo biloba* L. leaf characters across a climatic gradient in China [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, **100**(12): 7141-7146.

[46] 段玉成. 我国煤的稳定同位素组成特征[J]. *煤田地质与勘探*, 1995, **1**:29-34.

Duan Y C. The characteristic of stable isotopic composition of coal in China [J]. *Coal Geology & Exploration*, 1995, **1**:29-34.

[47] Widory D. Combustibles, fuels and their combustion products: A view through carbon isotopes [J]. Combustion Theory and Modelling, 2006, **10**(5): 831-841.

[48] Keeling C D. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, **24**(3): 277-298.

[49] Miller J B, Tans P P. Calculating isotopic fractionation from atmospheric measurements at various scales [J]. Tellus B, 2003, **55**(2): 207-214.

[50] Newman S, Xu X, Affek H P, *et al.* Changes in mixing ratio and isotopic composition of CO₂ in urban air from the Los Angeles basin, California, between 1972 and 2003 [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2008, **113**(D23):1-15.

[51] Newman S, Jeong S, Fischer M L, *et al.* Diurnal tracking of anthropogenic CO₂ emissions in the Los Angeles basin megacity during spring 2010 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(8): 4359-4372.

[52] Keeling C D, Bacastow R B, Bainbridge A E, *et al.* Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa observatory, Hawaii [J]. Tellus, 1976, **28**(6): 538-551.

[53] Miller J B, Tans P P, White J W C, *et al.* The atmospheric signal of terrestrial carbon isotopic discrimination and its implication for partitioning carbon fluxes [J]. Tellus B, 2003, **55**(2): 197-206.

[54] Lee X, Bullock O R, Andres R.J. Anthropogenic emission of mercury to the atmosphere in the northeast United States [J]. Geophysical research letters, 2001, **28**(7): 1231-1234.

[55] Akbari H, Menon S, Rosenfeld A. Global cooling: increasing world-wide urban albedos to offset CO₂ [J]. Climatic Change, 2009, **94**(3-4): 275-286.

[56] Potere D, Schneider A A. Critical look at representations of urban areas in global maps [J]. GeoJournal, 2007, **69**(1-2): 55-80.

[57] Pataki D E, Emmi P C, Forster C B, *et al.* An integrated approach to improving fossil fuel emissions scenarios with urban ecosystem studies [J]. Ecological Complexity, 2009, **6**(1): 1-14.

[58] George K, Ziska L H, Bunce J A, *et al.* Elevated atmospheric CO₂ concentration and temperature across an urban–rural transect [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(35): 7654-7665.

[59] 窦军霞, 苗世光, 李炬, 等. 北京城市地区 CO₂ 通量特征[J]. 环境科学研究, 2014, **27**(1):18-27.

Dou J X, Miao S G, Li J, *et al.* Study of carbon dioxide flux characteristics over an urban area in Beijing [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, **27**(1):18-27.

[60] Helfter C, Famulari D, Phillips G J, *et al.* Controls of carbon dioxide concentrations and fluxes above central London [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(5): 1913-1928.

[61] Piao S, Fang J, Ciais P, *et al.* The carbon balance of terrestrial ecosystems in China [J]. Nature, 2009, **458**(7241): 1009-1013.

[62] Mu H, Li H, Zhang M, *et al.* Analysis of China's carbon dioxide flow for 2008 [J]. Energy Policy, 2013, **54**: 320-326.

[63] Peters W, Jacobson A R, Sweeney C, *et al.* An atmospheric perspective on North American carbon dioxide exchange: Carbon Tracker [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, **104**(48): 18925-18930.

486 [64] Pataki D E, Ehleringer J R, Flanagan L B, *et al.* The application and interpretation of Keeling plots in
487 terrestrial carbon cycle research [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, **17**(1): 1-14

488 [65] 张芳,周凌晞,王玉诏.不同源汇信息提取方法对区域 CO₂ 源汇估算及其季节变化的影响评估[J].环
489 境科学, 2015, **36**(7):2405-2413.

490 Zhang F, Zhou L X, Wang Y Z. Evaluation on the impacts of different background determination methods on
491 CO₂ sources and sinks estimation and seasonal variations [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2405-2413.

492 [66] 夏玲君,周凌晞,刘立新.北京上甸子站大气 CO₂ 及其 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 本底变化[J].环境科学,2016,
493 **37**(4):1248:1255

494 Xia L J, Zhou L X, Liu L X, *et al.* Monitoring atmospheric CO₂ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ background levels at
495 Shangdianzi station in Beijing, China [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1248-1255

496 [67] 张祥志,王自发,谢品华,王晨波,刘建军,杜嵩山,何源,汤莉莉.南京及周边区域亚青期间大气监控预
497 警走航观测研究[J].中国环境监测, 2014, **30**(3):154-158.

498 Zhang X Z, Wang Z F, Xie P H, Wang C B, *et al.* Atmospheric monitoring, early warning and cruise
499 observation around Nanjing area during the Asian Youth Games [J]. *Environmental Monitoring of China*, 2014,
500 **30**(3):154-158.

501

502

503	稿件第一作者	稿件通讯联系人
504	姓名: 徐家平	姓名: 徐家平
505	身份证号码: 310108198905303336	身份证号码: 310108198905303336
506	通信地址及邮编:	通信地址及邮编:
507	江苏省南京市浦口区宁六路 219 号南京信息工程学应用气象学院 210044	
508	江苏省南京市浦口区宁六路 219 号南京信息工程学应用气象学院 210044	
509	固定电话: 025-58731193	固定电话: 025-58731193
510	手机: 18851606105	手机: 18851606105
511	电子邮箱: fengxuxudechui@sina.com	电子邮箱: fengxuxudechui@sina.com

512

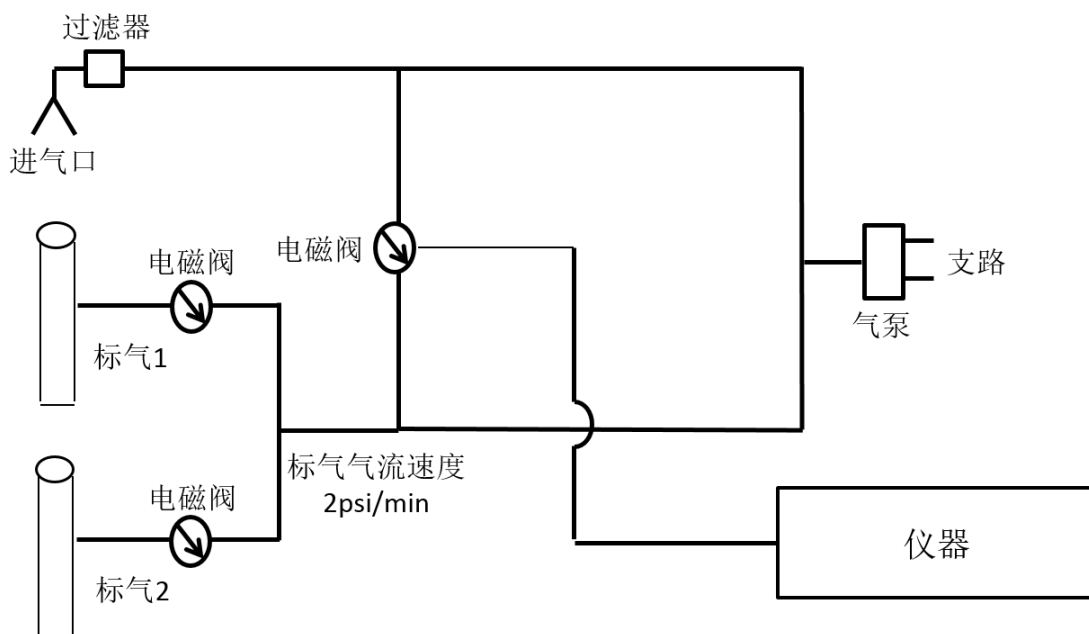
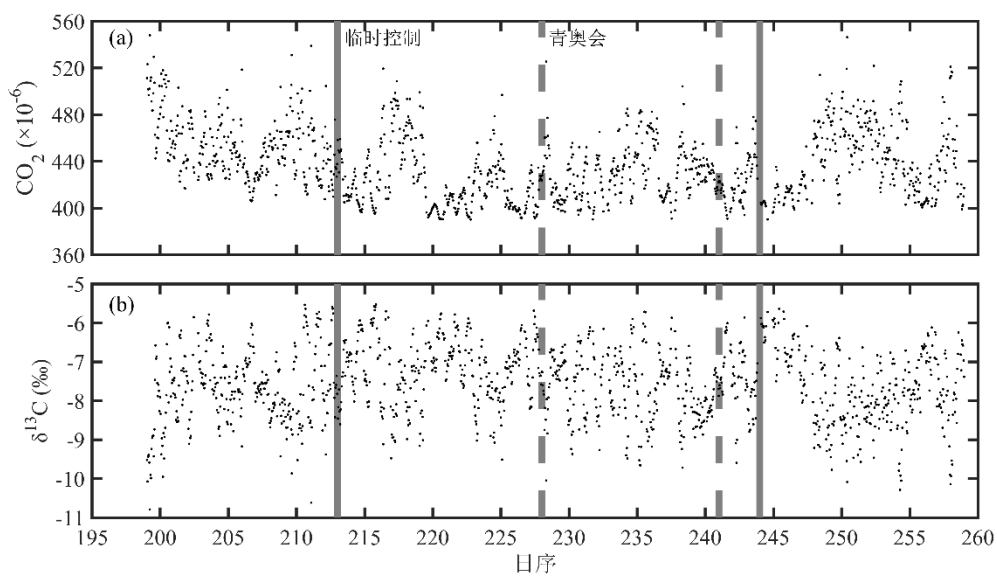


图 1 原位观测及标定系统示意

Fig.1 Schematic design diagram of the in-situ measurement system.

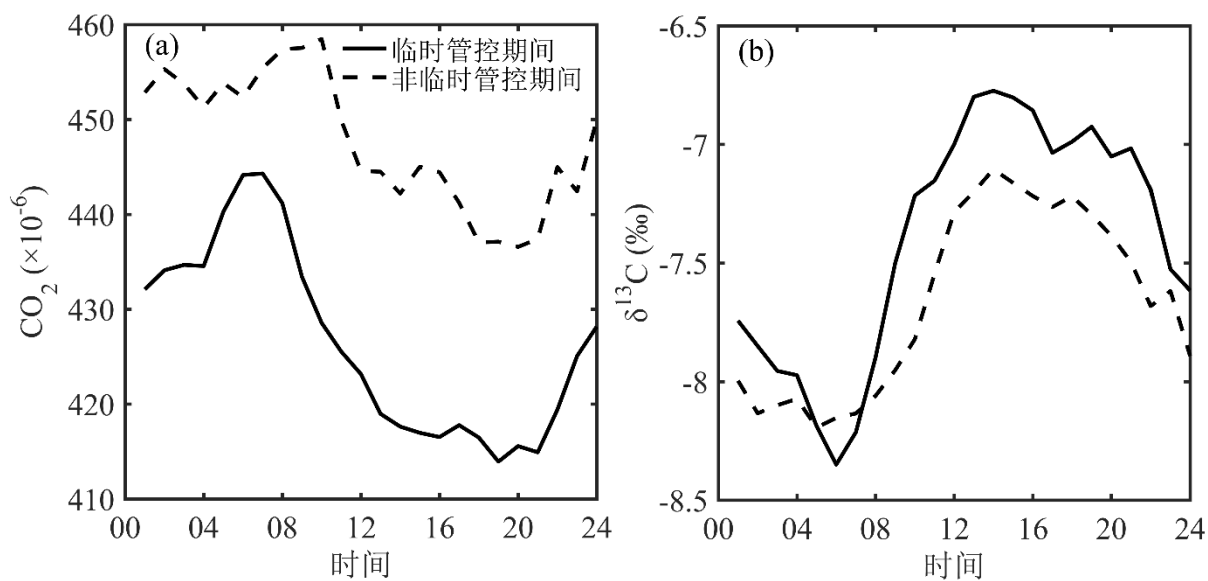


(a) CO_2 浓度; (b) $\delta^{13}\text{C}$ 值

日序 213~243d 期间为临时控制阶段, 日序 228~239d 为青奥会举行期间

图 2 小时平均大气 CO_2 浓度及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值

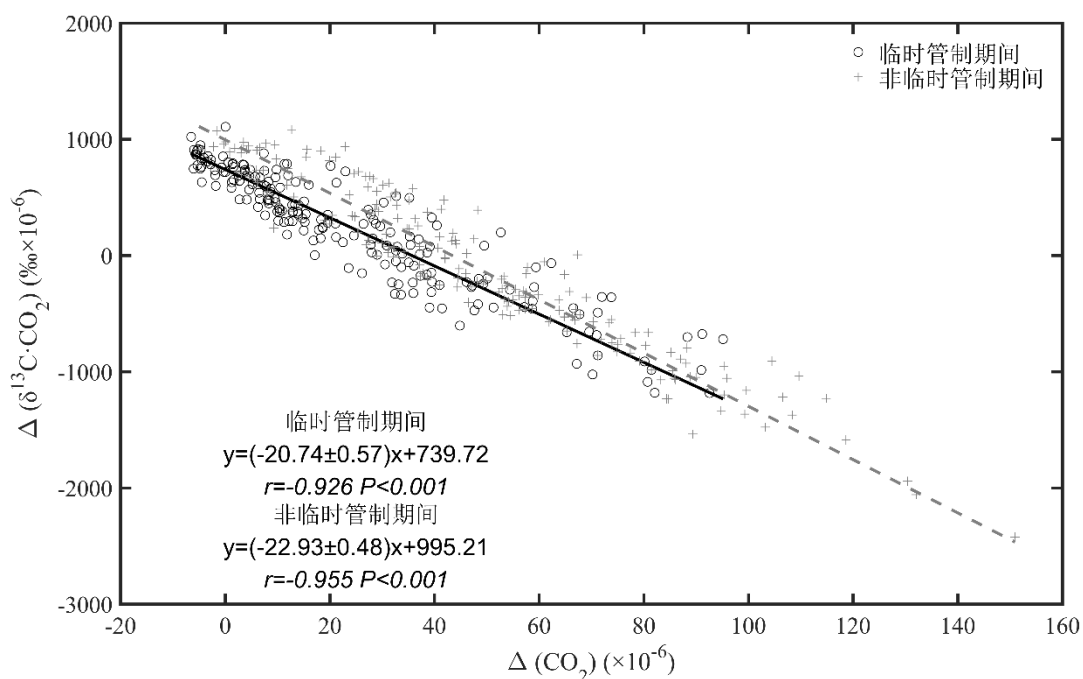
Fig.2 Time series of hourly mean CO_2 and $\delta^{13}\text{C}$ during YOG period.



(a) CO₂ 浓度; (b) δ¹³C 值

图 3 大气 CO₂ 浓度及其 δ¹³C 值日变化。

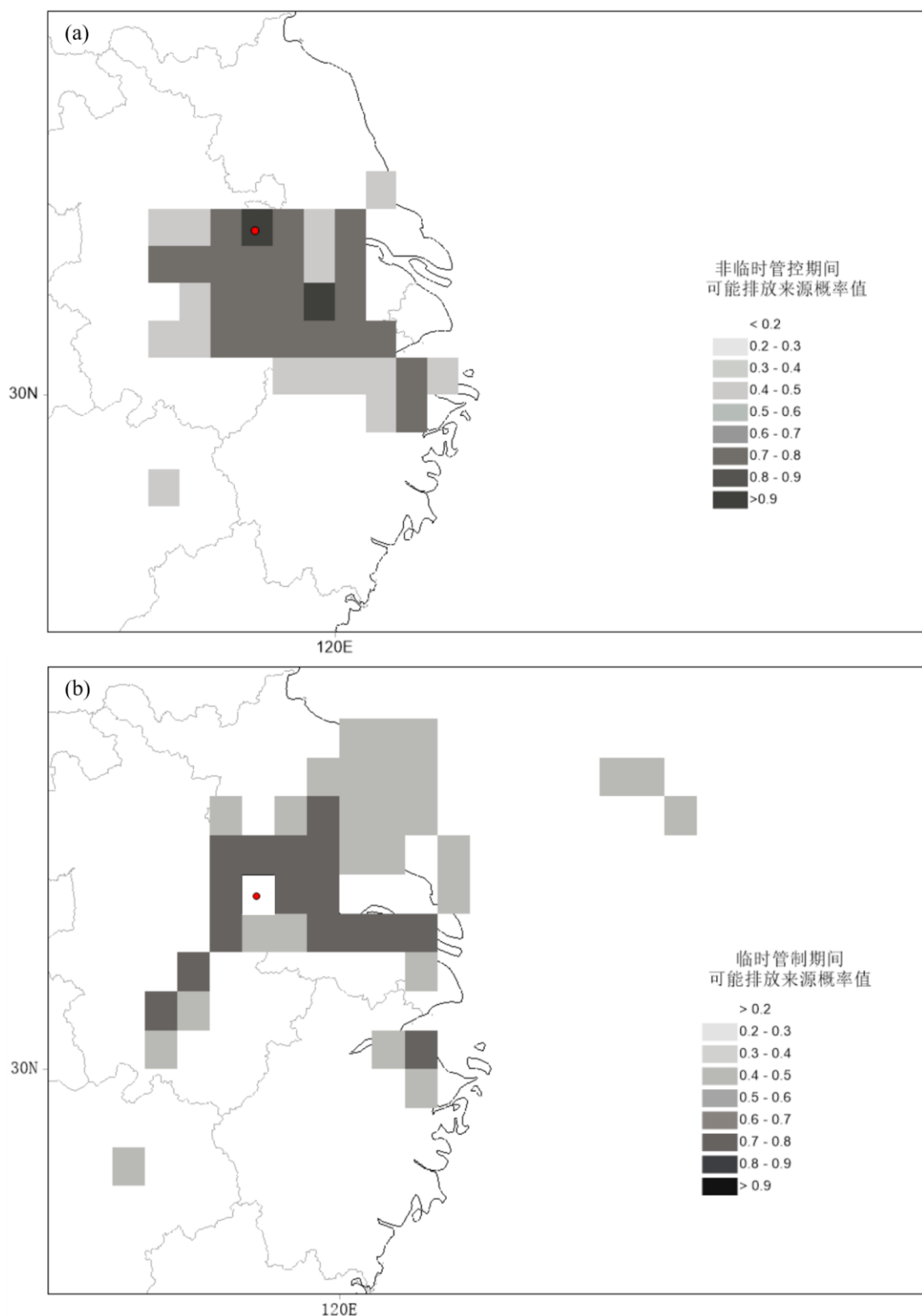
Fig.3 Diurnal composition of mean CO₂ and δ¹³C during YOG period.



圆圈及实线代表临时管制期间的数据和几何平均回归线; 十字及灰线代表非临时管制期间的数据和几何平均回归线

图 4 青奥会期间基于 Miller-Tans 方法的 CO₂ 排放源的同位素组成 δ¹³C_s

Figure 4. Application of the Miller-Tans method to all valid midday (10:00-16:00) data obtained during YOG



(a) 非临时管控期间; (b) 临时管控期间

红圈表示观测站点

图 5 青奥会 CO₂ 可能排放来源空间分布概率

Figure 5. Map of the Eastern China showing PSCF grid values of CO₂ during the period.