

大气 $^{14}\text{C}\text{O}_2$ 观测: 2010~2011 年广州城市大气中化石源 CO_2 浓度变化特征

丁平¹, 沈承德^{1,2*}, 易惟熙¹, 王宁³, 丁杏芳²,
付东坡², 刘克新²

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 北京大学核物理与核技术国家重点实验室, 北京 100871; 3. 香港大学地球科学学院, 香港 999077)

摘要: 中国科学院广州地球化学研究所(GIGCAS)大气 CO_2 观测点的数据显示: 2010年10月至2011年11月, 该站点大气 CO_2 浓度变化范围为 460~550 mL/m^3 , 月平均浓度介于 470~530 mL/m^3 之间, 呈现夏、秋季浓度低, 春、冬季浓度较高的特点。大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化介于 -9.00‰~-13.10‰之间, 月平均值介于 -9.60‰~-11.80‰之间, 与大气 CO_2 浓度之间关系不显著, 反映了人类活动对城市大气 CO_2 的影响。GIGCAS 站点大气 CO_2 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值波动剧烈, 介于 29.1‰~-85.2‰之间, 月平均值波动范围为 4.9‰~-41.7‰, 年平均大气 CO_2 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值为 -16.4‰。较高的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值出现在夏、秋两季(7~9月), 均值约为 -5.2‰, 较低的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值出现在冬、春两季(12月至次年4月), 均值约为 -27.1‰, 据此计算得出的化石源 CO_2 浓度变化范围为 1~58 mL/m^3 , 年平均值约 24 mL/m^3 , 较低的大气化石源 CO_2 浓度出现在夏、秋两季(7~9月), 均值为 17 mL/m^3 , 较高大气化石源 CO_2 量出现在冬、春两季(12月至次年4月), 均值约为 29 mL/m^3 。气象条件和人类活动对城市大气化石源 CO_2 浓度影响巨大, 调整人类活动是减少大气化石源 CO_2 污染的途径之一。

关键词: 城市大气 CO_2 浓度; $\Delta^{14}\text{C}$; 化石源 CO_2 浓度; 季节变化; 人类活动; 广州

中图分类号: P593; P421.2 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2013)04-0297-10

Fossil fuel-derived CO_2 contribution to the urban atmosphere in Guangzhou, South China by $^{14}\text{C}\text{O}_2$ observation, 2010-2011

DING Ping¹, SHEN Cheng-de^{1,2*}, YI Wei-xi¹, WANG Ning³, DING Xing-fang²,
FU Dong-po² and LIU Ke-xin²

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, Peking University, Beijing 100871, China;

3. Department of Earth Science, Hongkong University, Hongkong 999077, China

Abstract: During October 2010 to November 2011, the urban atmospheric CO_2 concentration observed in Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences in Guangzhou ranges from 550 mL/m^3 to 460 mL/m^3 , with the monthly mean concentration fluctuating between 530 mL/m^3 and 470 mL/m^3 . It shows lower concentrations in summer and autumn, and higher concentrations in spring and winter. The CO_2 $\delta^{13}\text{C}$ values vary between -9.00‰ and -13.10‰, with the monthly mean values fluctuating between -9.60‰ and -11.80‰. The relationship between CO_2 concentration and $\delta^{13}\text{C}$ values is not significant, reflecting the influence from human

收稿日期(Received): 2012-07-31; 改回日期(Revised): 2012-10-29; 接受日期(Accepted): 2012-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(40231015; 40473002); 国家重点基础研究发展计划(2005CB422004); 中国科学院知识创新工程项目(KSCX2-SW-133)

作者简介: 丁平(1981-), 男, 助理研究员, 同位素地球化学专业。E-mail: pingding0915@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): SHEN Cheng-de, E-mail: cdshen@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85290062

DING Ping et al.: Fossil fuel-derived CO_2 in urban atmosphere of Guangzhou

activities on the urban atmospheric CO₂. The $\Delta^{14}\text{C}$ values of urban atmospheric CO₂ in Guangzhou fluctuate dramatically from 29.1‰ to -85.2‰, with an annual mean value of about -16.4‰. The monthly mean $\Delta^{14}\text{C}$ values vary between 4.9‰ and -41.7‰. The higher $\Delta^{14}\text{C}$ values mainly appear in summer and autumn (July to September), and the mean value is about -5.2‰, while, the lower $\Delta^{14}\text{C}$ values mainly appear in spring (December to April next year) and winter, with an average value of about -27.1‰. According to the $\Delta^{14}\text{C}$ values, fossil fuel-derived CO₂ concentrations are calculated ranges from 1 mL/m³ to 58 mL/m³, with the annual mean concentration of about 24 mL/m³. Correspondingly, the lower fossil fuel-derived CO₂ concentrations appear in summer and autumn (July to September) and the mean value is about 17 mL/m³, while, the higher fossil fuel-derived CO₂ concentrations appear in spring and winter (December to April next year) and the average value is about 29 mL/m³. Weather conditions and human activities play an important role on the fuel-derived CO₂ contributed to urban atmospheric CO₂. It is feasible that human can reduce the degree of fuel-derived CO₂ pollution in urban atmosphere in Guangzhou through adjusting human activities.

Key words: urban atmospheric CO₂ concentration; $\Delta^{14}\text{C}$; fossil fuel-derived CO₂ concentration; seasonal change; human activities; Guangzhou

0 引言

人类活动排放的 CO₂ 气体被认为是导致大气 CO₂ 浓度自工业革命以来急剧增加的原因,同时也是导致全球气候变暖的主要原因之一^[1]。减少人类活动 CO₂ 气体排放成为历次国际气候大会讨论的核心问题之一。2009 年哥本哈根世界气候大会以后,对大气中的碳进行测量、报告已成为监测、核实不同地区碳排放动态的必需工作,这对评估人类活动对全球气候的影响至关重要。西方从 20 世纪 50 年代开始便有对大气 CO₂ 的监测^[2],随后在世界气象组织(WMO)和美国国家海洋和大气局(NOAA)推动下,全球大气 CO₂ 监测网络逐渐形成。我国在 CO₂ 监测方面的工作起步较晚,且多集中于区域本底 CO₂ 浓度、季节变化特征等方面的研究^[3-7],对城市大气 CO₂ 来源的研究则未见报道。

大气 ¹⁴CO₂(通常以 $\Delta^{14}\text{C}$ 数据形式报道)被认为是目前最灵敏的化石源 CO₂ 排放的示踪剂,这是因为化石源 CO₂ 中的碳由于年龄很老(通常几百万年以上),仅有 ¹²C 和 ¹³C 两种同位素, $\Delta^{14}\text{C}$ 值为 -1000‰;而生物呼吸排放的 CO₂ 中的碳则主要来源于生物自身近期固定的碳,除 ¹²C 和 ¹³C 外,还含有大量的 ¹⁴C,其 $\Delta^{14}\text{C}$ 值与区域大气本底值接近,化石源 CO₂ 气体的排放会稀释大气中 ¹⁴CO₂/¹²CO₂ 的比例^[8],降低实测大气 CO₂ 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值,通过对比实测大气 CO₂ 与区域本底大气 CO₂ 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 和浓度值便可

计算化石源 CO₂ 的排放量^[9-13]。根据计算,每排放 1 mL/m³ 化石源 CO₂ 气体可使大气 CO₂ 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值下降约 2.8‰^[14]。城市作为大气中化石源 CO₂ 的排放源,其大气 CO₂ 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值可清晰地反映自然循环过程和人类活动对大气 CO₂ 的影响^[15]。国外对城市大气中化石碳的监测不仅仅针对本区域大气化石源 CO₂ 排放量的估算,同时也关注大气扩散后化石源 CO₂ 对周边区域大气 CO₂ 的影响^[12],进而评估大气圈与生物圈进行碳交换后对植物碳同位素组成的影响^[13],因而,在城市上空不同高度采样,城市周边地区设立监测站点,采集周边一年生植被测试 $\Delta^{14}\text{C}$ 成为研究城市化化石碳排放及对环境影响的重要手段^[12,16]。到目前为止,国内这方面的研究还处于起步阶段,仅有利用一年生植被 $\Delta^{14}\text{C}$ 值评估区域大气化石源 CO₂ 浓度的报道^[17-18]。

广州市位于珠江三角洲腹地,是国内经济发达的地区之一,年综合能源消费量达五千万吨标准煤以上。在地形特征上,广州市东南为冲积平原,其余方向为低山丘陵。春、冬两季以北风为主,夏、秋两季以南、西南风为主,年平均气温约 21 °C,年平均降水量介于 1800~1900 mm 之间,4~9 月为雨季,有两次降水高峰:晚春至初夏,东亚夏季风带来该地区第一次降水高峰;晚夏至初秋,西北太平洋夏季风北进带来以热带风暴和台风为主的强降水,超过 80% 的降水发生在该时期^[19]。广州城区中国科学院广州地球化学研究所(GIGCAS)大气 CO₂ 观测点的监测将显示在广州市区交通干线和生活小区附近

大气化石源 CO_2 来源量的时间变化, 这对评估广州市节能减排功效和优化产业结构与布局具有重要的指示意义。

1 实验与方法

1.1 样品采集与实验方法

本研究选取的时间跨度为 2010 年 10 月至 2011 年 11 月, 以中国科学院广州地球化学研究所办公大楼楼顶作为采样地点(23°17'09"N, 113°20'47"E), 楼顶距地面高度约 30 m, 海拔为 80 m, 远高于广州市平均海拔 11 m, 大楼前方约 80 m 和 120 m 处分别有快速公路和铁路线(图 1)。采样时间定于星期一晚 20 时, 因为晚 18 时至 19 时为下班高峰期, 此时城区交通流量和人类活动碳排放量均达到顶峰, 至 20 时左右, 城区大气 CO_2 浓度接近顶峰^[6]。大气采样方法采用真空瓶捕集法, 气体采样瓶(4.3 L)首先在真空系统 133.322×10^{-3} Pa 真空状态下抽取 4 h, 在对采样瓶进行真空检测后, 密封采样瓶, 随后带至楼顶采样桌上(桌高 1.5 m), 使瓶口对准季节主要风向, 打开瓶阀采样, 采样时间长约 45 min, 以确保瓶内外大气达到平衡。与此同时, 利用便携式大气 CO_2 浓度监测仪(GM 70, CO_2 浓度测试误差为 ± 20 mL/m³)对大气 CO_2 浓度进行测试(测试之前仪器经过大气温度和压力数据校正), 待仪器读数稳定后, 记录该浓度数据, 部分大气样品进行了平行采样。为了弄清

生物排放 CO_2 气体的 ^{14}C 组成, 2011 年 8 月采集了研究所内芒果树的新生嫩叶和树叶分泌汁进行了 ^{14}C 测试。

大气样品以固定流速 120 mL/min 通过气体流量计, 经过液氮冷阱(-196 °C)和液氮+酒精冷阱(-90 °C)提取和提纯样品中的 CO_2 气体。提纯好的 CO_2 气体首先在真空系统微气压计上测试压力并计算大气样品中的 CO_2 气体浓度, 计算误差为 ± 10 mL/m³, 然后等压分成两部分, 大部分 CO_2 气体用于合成石墨, 小部分用于 $\delta^{13}\text{C}$ 测试, 合成石墨的方法采用“改良密封 Zn 合成法”^[20]。树叶与树叶分泌汁样品前处理方法参见文献[21]。合成的石墨靶样品送到北京大学加速器质谱中心 NEC 0.5 MeV 小型 ^{14}C 专用加速器质谱仪上测试, 测试精度优于 3‰^[22], 测量标准为草酸标准和草酸标准。 $\delta^{13}\text{C}$ 由 Finigen Model-251 质谱仪测试完成, 以 PDB 为标准, 分析精度为 0.02‰。

1.2 数据处理

$\Delta^{14}\text{C}$ 的是指经过同位素质量分馏($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)校正和 ^{14}C 衰变校正(校正到 1950), 相对于标准的千分差值, 其定义为^[23]:

$$\Delta^{14}\text{C} = \left(\frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{abs}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

式中: A_{SN} 是指经过同位素质量分流校正后样品的 ^{14}C 活度; A_{abs} 是经过同位素质量分馏校正, 又经过

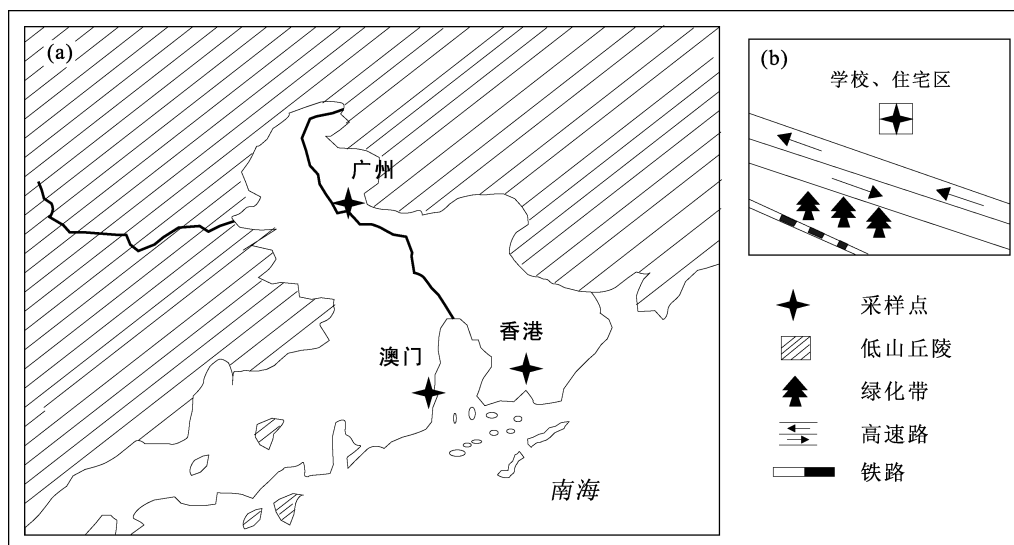


图 1 采样点地理特征(a)与详细的地理位置(b)

Fig.1 Geographic characteristics (a) and the detailed location (b) of the sampling site

DING Ping et al.: Fossil fuel-derived CO_2 in urban atmosphere of Guangzhou

衰变校正的准标物质的 ^{14}C 活度。 A_{SN} 定义为:

$$A_{\text{SN}} = A_{\text{S}} \times \left[1 - \frac{2 \times (25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{S}})}{1000} \right] \quad (2)$$

式中: A_{S} 为实测样品的 ^{14}C 活度, $\delta^{13}\text{C}_{\text{S}}$ 为样品稳定同位素 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值。

A_{abs} 定义为:

$$A_{\text{abs}} = A_{\text{ON}} e^{\lambda(y-1950)} \quad (3)$$

式中: A_{ON} 为经过同位素质量分流校正后标准物质的 ^{14}C 活度; λ 为 ^{14}C 衰变常数; y 为样品测试年代。 A_{ON} 定义为:

$$A_{\text{ON}} = 0.95 \times A_{\text{OX}} \times \left[1 - \frac{2 \times (19 + \delta^{13}\text{C}_{\text{OX}})}{1000} \right] \quad (4)$$

式中: A_{OX} 为实测标准物质的 ^{14}C 活度; $\delta^{13}\text{C}_{\text{OX}}$ 为标准物质稳定同位素 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值。在实际计算时, 所有大气 CO_2 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值根据测试得到的 $A_{\text{S}}/A_{\text{OX}}$ 比值和样品及草酸标准的 $\delta^{13}\text{C}$ 值按公式(5)计算得出:

$$\Delta^{14}\text{C} = \frac{A_{\text{S}}}{A_{\text{OX}}} \times \frac{[1000 - 2 \times (25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{S}})]}{0.95 \times [1000 - 2 \times (19 + \delta^{13}\text{C}_{\text{OX}})]} \times e^{\lambda(y-1950)} - 1 \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 大气 CO_2 浓度及 $\delta^{13}\text{C}$ 值季节变化特征

2010年10月至2011年11月, GIGCAS 站点大气 CO_2 浓度的变化范围为 550~460 mL/m^3 (图 2a), 月平均浓度变化范围为 530~470 mL/m^3 (图 3), 月振幅达 60 mL/m^3 。仪器现场测试值与实验室计算值之间的差值除个别时间点较大外, 绝大多数在 10 mL/m^3 误差范围内。该站点大气 CO_2 浓度年内最大值出现在 1~2 月, 最低值出现在 8~11 月, 呈现冬高夏低的自然变化趋势, 与自然大气 CO_2 浓度季节变化的规律一致: 夏季光合作用强烈, 植被从大气中吸收大量 CO_2 , 导致大气 CO_2 浓度下降, 而在冬季, 植被光合作用减弱, 植被呼吸向大气排放大量的 CO_2 , 导致大气 CO_2 浓度上升^[24]。在 5~6 月, 该区域大气 CO_2 浓度明显上升, 达到年内第二高峰, 上升幅度达 40 mL/m^3 , 7 月迅速下降, 下降幅度达 50 mL/m^3 。

根据我国 4 个国家级本底站的监测数据(2006 年 9 月至 2007 年 8 月, 表 1)^[25]和全球大气 CO_2 背景值的年际涨幅 1.93 mL/m^3 ^[26], 2010~2011 年我国大气本底 CO_2 浓度月平均约为 390 mL/m^3 。广州城区大

气 CO_2 浓度高于我国大气 CO_2 浓度的背景值约 80~140 mL/m^3 。王长科等^[6]对北京城市大气监测结果显示(采样点位于北四环中路与北三环中路之间的气象塔 32 米高处), 1993 年至 2000 年, 北京城区(当时为城郊)大气 CO_2 月平均浓度变化于 441~367 mL/m^3 之间, 年季振幅达 80 mL/m^3 , 考虑到 2000 年至 2010 年之间存在 10 年的时间差与城市环境变化, 2010~2011 年北京城区大气 CO_2 月平均浓度可能位于 460~386 mL/m^3 之间, 甚至更高, 广州城区月平均浓度变化范围是合理的。我国 4 个国家级本底站的监测数据显示, 在春季 3~4 月大气 CO_2 浓度存在 8 mL/m^3 左右的振幅波动^[25], 广州城区大气 CO_2 “春季”波动的时间较之推迟 2 个月时间, 为 5~6 月, 振幅也更明显。

2010 年 10 月至 2011 年 11 月, GIGCAS 站点大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 -9.00‰~-13.10‰(图 2b), 月平均值变化范围为 -9.60‰~-11.80‰(图 3), 变化幅度为 2.20‰。该地区大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈现夏、秋季高, 冬、春季低的特点, 其中 8 月最高, 达到 -9.60‰, 12 月 $\delta^{13}\text{C}$ 值最低, 达到 -11.80‰。根据瓦里关站长期(1992~2002 年)监测数据^[27]: 2002 年瓦里关大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值波动范围为 -7.80‰~-8.40‰, 年均下降幅度约 0.04‰, 2010~2011 年瓦里关大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值波动范围大致为 -8.16‰~-8.56‰。GIGCAS 站点大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值低于背景值约 1.44‰至 3.24‰, 年季波动幅度为背景值 5 倍。

长期的大气 CO_2 观测结果显示^[24,27], 本底大气 CO_2 浓度与 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间存在显著的负相关关系, 反映了陆地生物圈与大气圈碳交换对大气 CO_2 的强烈影响, 体现了陆地生态系统与大气圈之间周期性的季节变化与源汇特征, 但这种显著相关性并没有体现在 GIGCAS 站点大气 CO_2 浓度与 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间。如图 4 所示, GIGCAS 站点大气 CO_2 浓度与 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间若以星期为时间尺度(图 4a), 两者之间没有相关性, 若以月为时间尺度(图 4b), 两者弱相关。

GIGCAS 站点大气 CO_2 浓度与 $\delta^{13}\text{C}$ 值虽然部分反映了大气 CO_2 自然的季节变化规律, 但规律并不如本底区域明显, 无论是 CO_2 浓度还是 $\delta^{13}\text{C}$ 值均与国家本底值存在巨大的差异。强烈的人类活动显然是造成上述差异的关键因素。城市居民使用化石能源排放大量贫 ^{13}C 和 ^{14}C 的 CO_2 气体, 导致广州城区大气 CO_2 浓度升高, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值较生物圈排放的 CO_2 气体 $\delta^{13}\text{C}$ 值更偏负^[27], 使得该区域大气 CO_2 与其 $\delta^{13}\text{C}$

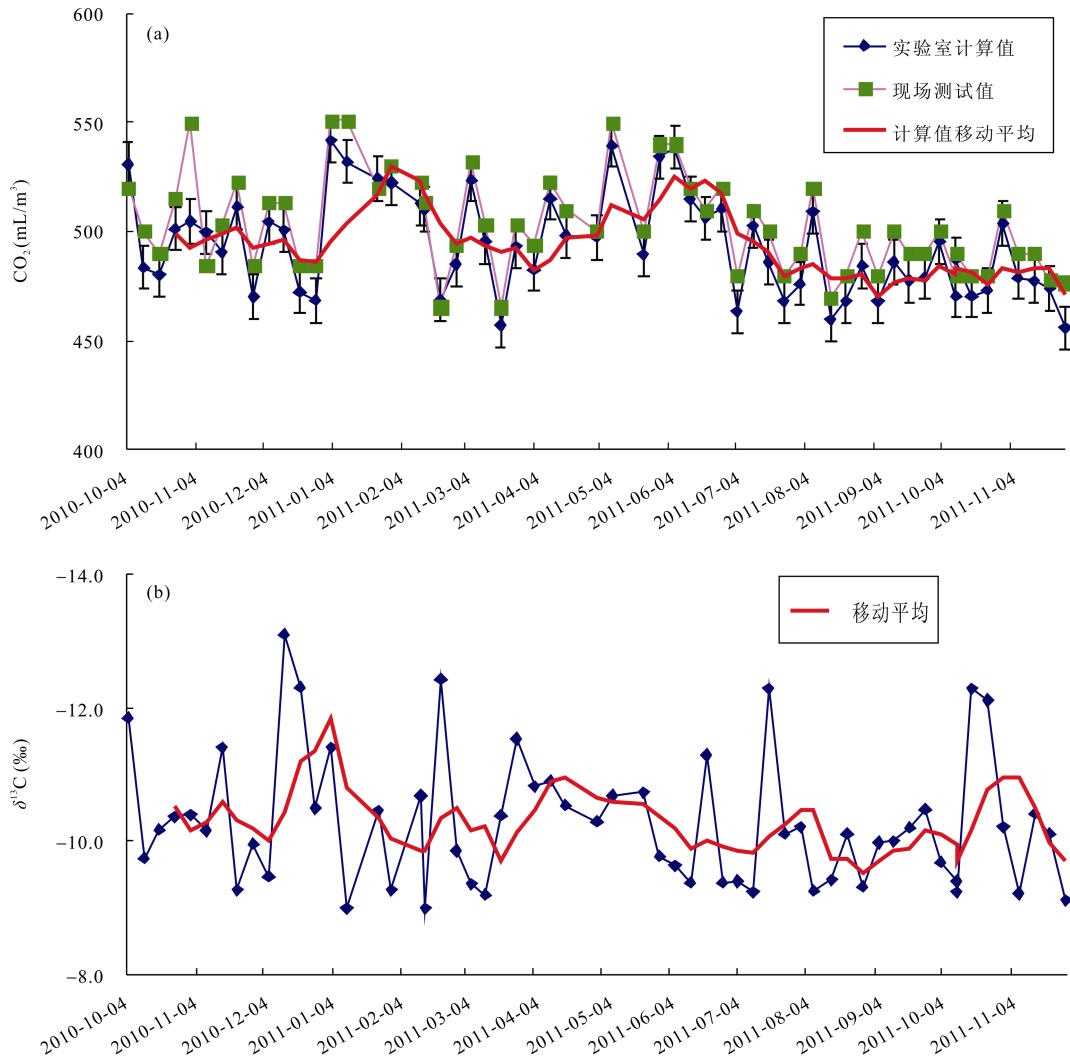


图 2 2010 年 10 月至 2011 年 11 月 GIGCAS 站点大气 CO_2 浓度(a)及 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化(b)

Fig.2 Atmospheric CO_2 concentrations (a) and $\delta^{13}\text{C}$ values (b) at GIGCAS during October 2010 to December 2011

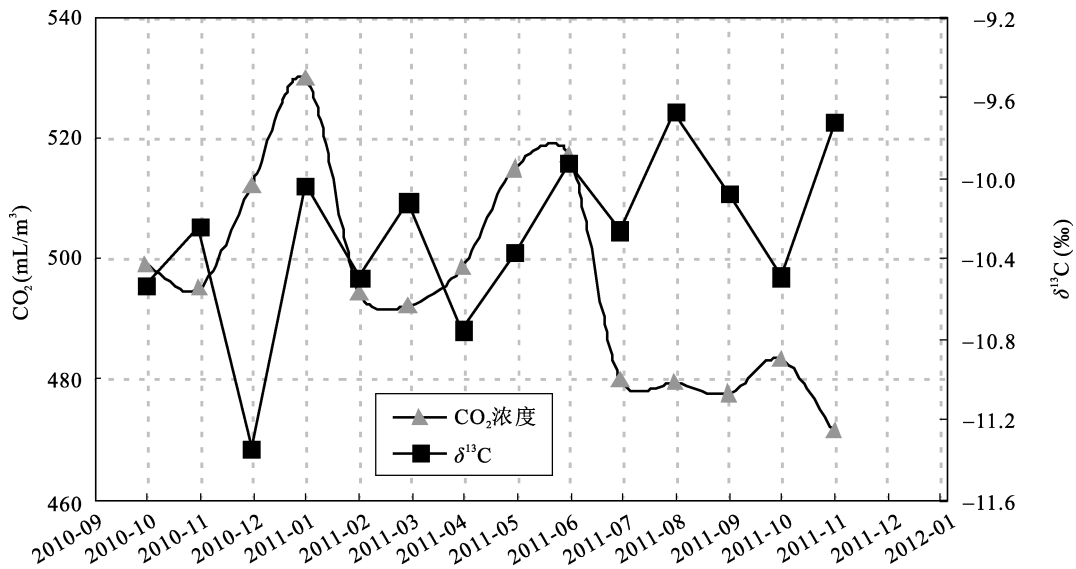


图 3 2010 年 10 月至 2011 年 11 月 GIGCAS 站点大气 CO_2 浓度及 $\delta^{13}\text{C}$ 值月平均变化

Fig.3 Monthly variation of atmospheric CO_2 concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ values at GIGCAS during October 2010 to December 2011

DING Ping et al.: Fossil fuel-derived CO_2 in urban atmosphere of Guangzhou

表 1 我国 6 个大气监测站点的位置与数据

Table 1 Locations of the six national background stations and available CO₂ concentration data in China

站点	纬度	经度	海拔(m)	距城市距离(km)	月均最高值 (mL/m ³), 月份	月均最低值 (mL/m ³), 月份	年季振幅 (mL/m ³)	来源
瓦里关 ⁽¹⁾	36°17'N	100°54'E	3816	150, 西宁市	387, 4月	374, 8月	13	[25]
上甸子 ⁽²⁾	40°39'N	117°07'E	293	150, 北京市	391, 4月	364, 7~8月	27	[25]
临安 ⁽²⁾	30°18'N	119°44'E	138	50, 杭州市	393, 2月	375, 7月	18	[25]
龙凤山 ⁽²⁾	44°44'N	127°36'E	330	180, 哈尔滨市	395, 2月	358, 7~8月	37	[25]
北京	39°58'N	116°22'E	84	0, 北京市	430, 2月	369, 8月	61	[6]
广州	23°17'N	113°20'E	80	0, 广州市	530, 1月	470, 8月	60	本研究

注: (1) 全球本底站(2006~2007 年数据); (2) 国家本底监测站(2006~2007 年数据)。

Note: (1) Global national background station (data from 2006 to 2007); (2) national background stations in China (data from 2006 to 2007).

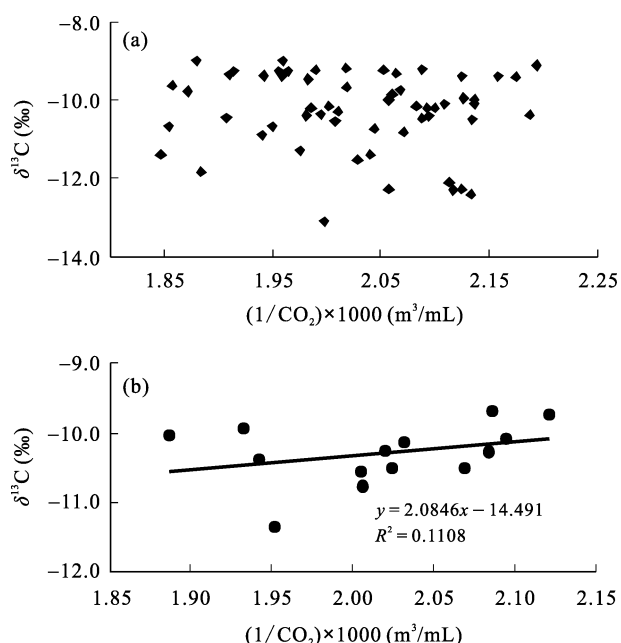


图 4 2010 年 10 月至 2011 年 11 月 GIGCAS 站点大气 CO₂ 浓度与 δ¹³C 值在星期(a)与月(b)时间尺度上的关系

Fig. 4 Relationship between CO₂ concentration and CO₂ δ¹³C values at GIGCAS during October 2010 to December 2011 in weekly (a) and monthly (b) time scale

值之间相关性显著性降低。气象条件也是控制市区大气 CO₂ 浓度与 δ¹³C 值的重要因素, 如在冬、春两季, 季风强度弱, 低空空气对流缓慢, 使得生物来源与化石来源的 CO₂ 气体在短时间内快速累积, 而在空气对流强烈的 7~9 月, GIGCAS 站点大气 CO₂ 浓度明显较低, δ¹³C 值显著偏正。

2.2 大气 CO₂ 的 Δ¹⁴C 季节变化特征

GIGCAS 站点大气 CO₂ 的 Δ¹⁴C 值波动剧烈, 介于 29.1‰~ -85.2‰之间(图 5a), 月平均值波动范围为 4.9‰ ~ -41.7‰(图 5b), 年平均大气 CO₂ 的 Δ¹⁴C 值为 -16‰。较高的 Δ¹⁴C 值出现在夏、秋两季(7~9

月), 均值约为 -5.2‰, 较低的 Δ¹⁴C 值出现在冬、春两季(12 月至次年 4 月)、均值约为 -27.1‰。

假设广州城区大气中的 CO₂ (C_m) 主要来源于大气背景 CO₂ (C_{bg}), 本地生物圈交换 CO₂ (C_{bio}) 和化石燃料排放 CO₂ (C_{ff}) 三部分组成, 海洋与大气 CO₂ 交换不予考虑, 因为广州市不属于沿海城市, 且采样点所在高度较低, 受海洋因素影响小, 大气 CO₂ 的 Δ¹⁴C 水平(Δ¹⁴C_m) 也由上述三部分组成, 分别用 Δ¹⁴C_{bg}、Δ¹⁴C_{bio} 和 Δ¹⁴C_{ff} 表示, 那么, 根据质量守恒原理, 存在如下等式:

$$C_m = C_{bg} + C_{bio} + C_{ff} \quad (6)$$

$$C_m \Delta^{14}C_m = C_{bg} \Delta^{14}C_{bg} + C_{bio} \Delta^{14}C_{bio} + C_{ff} \Delta^{14}C_{ff} \quad (7)$$

计算可知:

$$C_{ff} = \frac{C_m (\Delta^{14}C_m - \Delta^{14}C_{bio}) + C_{bg} (\Delta^{14}C_{bio} - \Delta^{14}C_{bg})}{\Delta^{14}C_{ff} - \Delta^{14}C_{bio}} \quad (8)$$

式中: 化石源 CO₂ 的 Δ¹⁴C 为 -1000‰, 即 Δ¹⁴C_{ff} = -1000‰, 根据我国 4 个国家级本底站的监测数据(2006 年 9 月至 2007 年 8 月)和大气 CO₂ 的际年涨幅约 1.93 mL/m³[26], 2010~2011 年大气本底 CO₂ 浓度约为 390 mL/m³, 即 C_{bg} = 390 mL/m³, 在人类活动影响很弱的青海、甘肃、西藏等地的一年生玉米叶 Δ¹⁴C 值表明, 大气本底 CO₂ 的 Δ¹⁴C 值约为 37.5‰[18], 即 Δ¹⁴C_{bg} = 37.5‰; 监测点当年生长的植物叶片和叶汁 Δ¹⁴C 值结果显示, 不同叶片和叶汁的 Δ¹⁴C 值波动范围为 4.8‰~26.1‰, 平均值约 15.0‰, 以该平均值作为广州市生物圈与大气交换排放 CO₂ 的 Δ¹⁴C 值, 即 Δ¹⁴C_{bio} = 15.0‰; 将上述值带入式(8)中, 计算结果如图 6 所示。

计算结果显示, 2010~2011 年期间, GIGCAS 站点大气化石源 CO₂ 浓度变化范围为 1~58 mL/m³, 平均值约 24 mL/m³, 月变化范围为 13~36 mL/m³, 月振幅高达 23 mL/m³, 较低的大气化石源 CO₂ 浓度出现

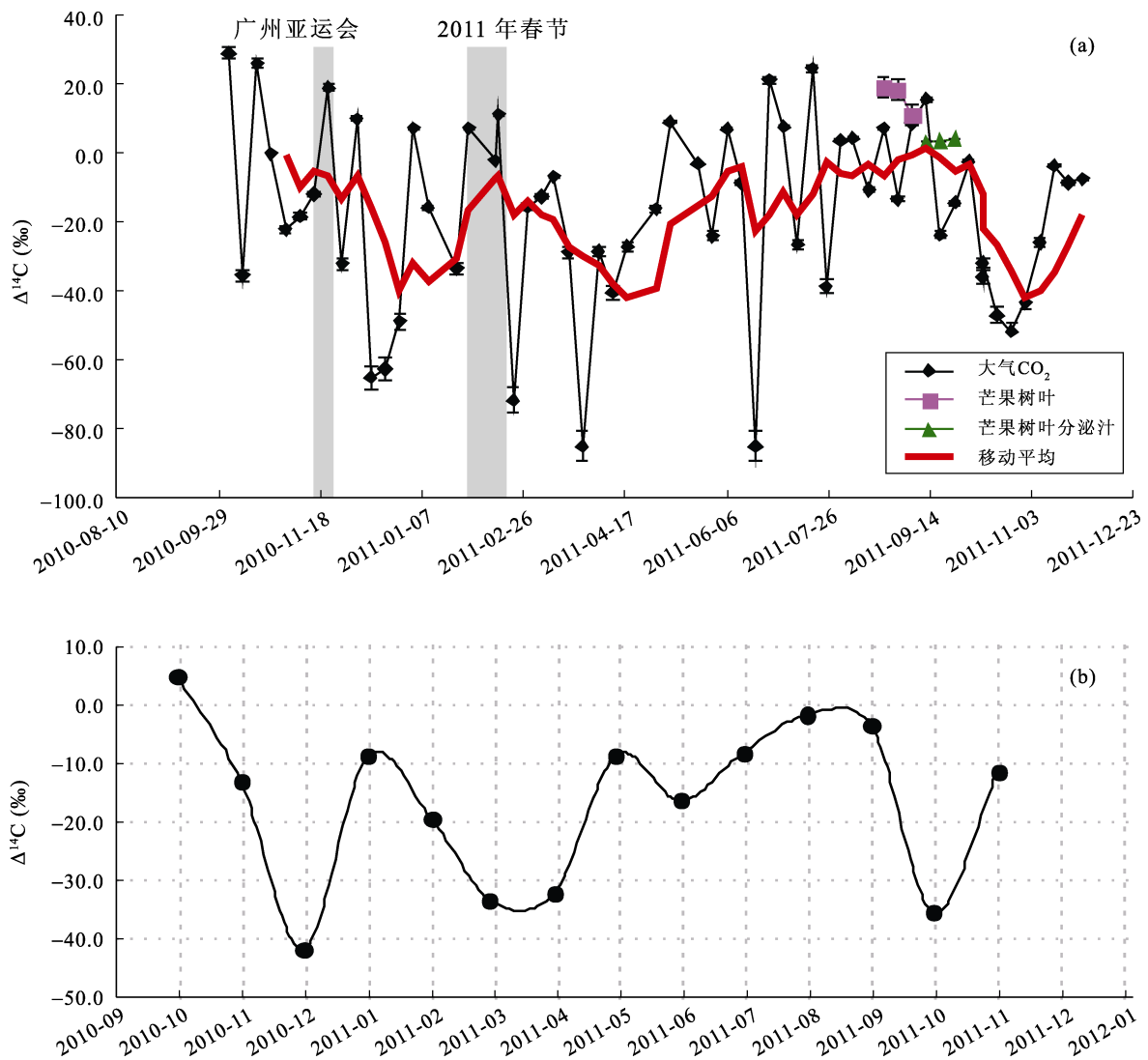


图5 2010年10月至2011年11月GIGCAS站点大气CO₂ $\Delta^{14}\text{C}$ 值在星期(a)与月(b)时间尺度上的变化

Fig.5 Weekly (a) and monthly (b) variations of atmospheric CO₂ $\Delta^{14}\text{C}$ values at GIGCAS during October 2010 to December 2011

在夏、秋两季(7~9月), 均值为 17 mL/m³, 较高大气化石源 CO₂ 浓度出现在冬、春两季(12月至次年4月), 均值约为 29 mL/m³。北京地区2009年生玉米叶 $\Delta^{14}\text{C}$ 值的空间变化表明^[17], 离城区越近, 玉米叶 $\Delta^{14}\text{C}$ 值越低, 市区最低的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值为 -28.2‰, 对应的化石源 CO₂ 浓度最高值为 25 mL/m³; 离城区越远, 玉米叶 $\Delta^{14}\text{C}$ 值越高, 最高值达到 29.6‰, 对应的化石源 CO₂ 浓度最低值为 4 mL/m³。在远离人类活动的青海、甘肃、西藏等地的2009年玉米叶 $\Delta^{14}\text{C}$ 值表明^[18], 大气 CO₂ 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值平均值约为 37.5‰, 对应的化石源 CO₂ 浓度为 1 mL/m³。2004年北美西北山区玉米叶的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值较东北俄亥俄州-马里兰州地区玉米叶的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值高约 7.5‰, 化石源 CO₂ 浓度低

约 1~2 mL/m³^[13]。欧洲不同地区和不同海拔大气中的化石源 CO₂ 浓度也显著不同^[12], 10年的大气观测对比数据显示, 在 Schauinsland 大气观测站(海拔 1205 m, 距莱茵河谷高度 1000 m), 化石源 CO₂ 浓度最高值约 5 mL/m³; 而在莱茵河谷 Heidelberg 大气观测站(海拔 116 m, 距地面 20 m), 化石源 CO₂ 浓度最高值可达 30 mL/m³, 且年际振幅较大。由上可见, GIGCAS 站点大气化石源 CO₂ 浓度真实地反映了广州城区部分区域大气的污染程度。

城区大气化石源 CO₂ 浓度与城市的自然环境(地形、气象条件等)和人文因素(人口密度、交通流量、工业生产等)密切相关^[16]。广州市位于珠江三角洲腹地, 仅东南向为海拔较低的冲积平原, 其余皆

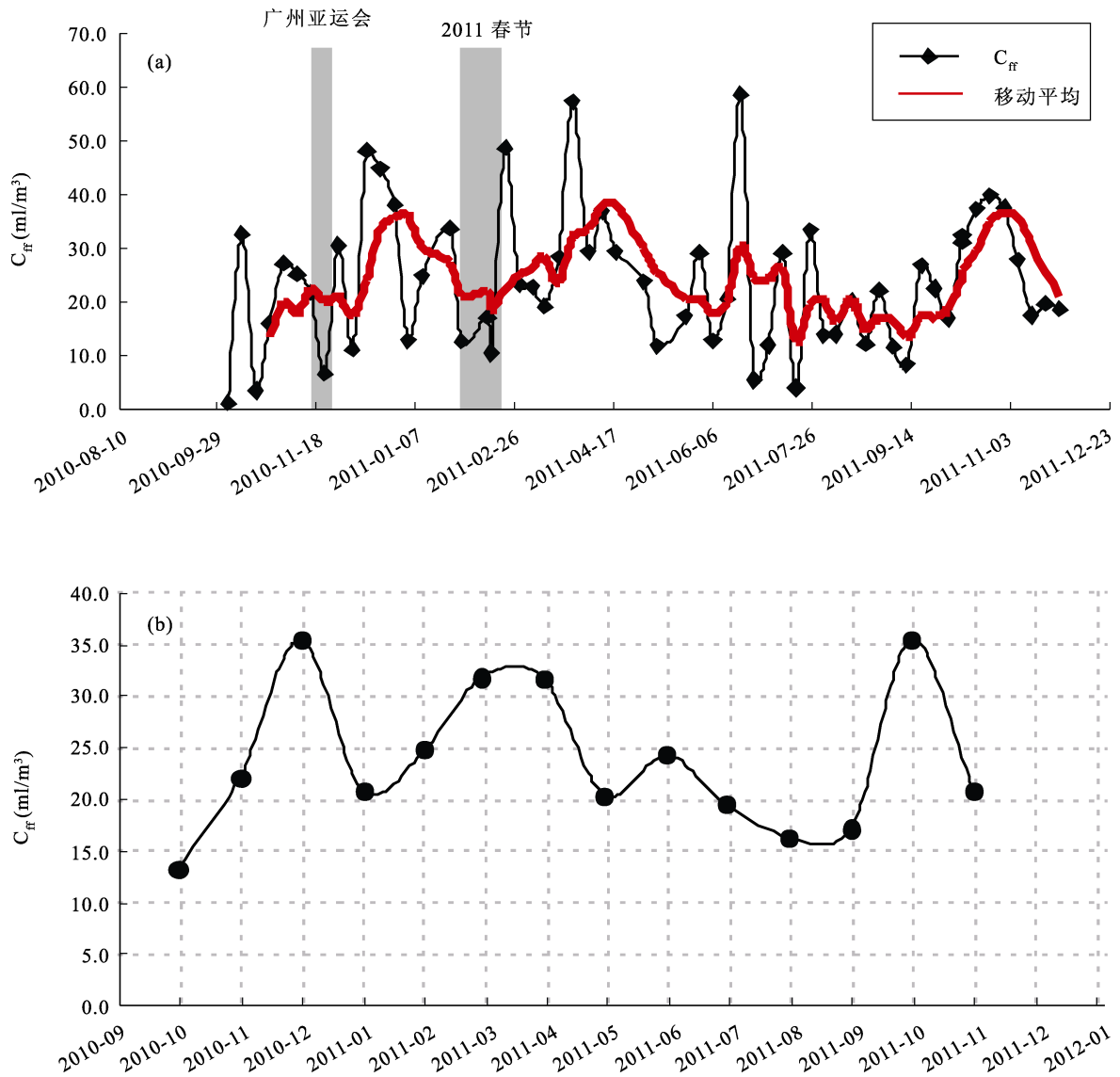


图 6 2010 年 10 月至 2011 年 11 月 GIGCAS 站点大气中化石源 CO_2 浓度在星期(a)与月(b)时间尺度上的变化
Fig.6 Weekly (a) and monthly (b) variations of fossil fuel-derived CO_2 at GIGCAS during October 2010 to December 2011

为山地, 北部更有南岭山脉, 阻碍低层气流流动(图 1), 不利于大气化石源 CO_2 快速扩散。广州市春、冬两季以北风为主, 夏、秋两季以南、西南风为主, 在冬、春两季, 强烈的冬季风受到南岭的阻碍大为减弱, 对广州城区低层气流影响有限, 造成大气中累积的 CO_2 扩散较慢, 大气 CO_2 浓度包括化石源 CO_2 浓度较高, 这段时间也是广州市灰霾天数最多的时期^[28], 最高月份可达 22 天; 晚夏至初秋, 热带风暴和台风促使广州城区低层气流扩散加速^[19], 大气 CO_2 浓度包括化石源 CO_2 浓度显著降低。

广州市经济发达, 年综合能源消费量达五千万吨标准煤以上, 人为排放的化石源 CO_2 , 包括人们

日常生活排放, 交通尾气排放、工业排放等对广州市区大气 CO_2 的影响巨大。在广州亚运会期间(2010 年 11 月 12 日至 27 日), 广州市实施交通管制, 期间, GIGCAS 站点大气 CO_2 $\Delta^{14}\text{C}$ 值由 2010 年 11 月 15 日的 -11.9% 上升到 22 日的 19.1% , 取消管制后, 11 月 29 日, 迅速降低为 -32.2% , 与此对应的化石源 CO_2 浓度则由 22 mL/m^3 下降至 7 mL/m^3 , 随后上升至 30 mL/m^3 。在 2011 年春节期间(2011 年 1 月 30 日至 2 月 14 日), 由于大量外来和本地居民离开广州, 交通流量的急剧减少, 这三个星期内 GIGCAS 站点大气 CO_2 $\Delta^{14}\text{C}$ 值均值为 5.4% , 明显高于该季节平均值 -27.1% , 对应的化石源 CO_2 浓度仅 13 mL/m^3 ,

亦明显低于该季节的平均值 29 mL/m^3 , 在随后的 2 月 21 日, GIGCAS 站点恢复正常工作状态后, 大气 $\text{CO}_2 \Delta^{14}\text{C}$ 值迅速下降至 -71.7% , 化石源 CO_2 浓度亦上升至 49 mL/m^3 。由此可见, 广州城区大气化石源 CO_2 浓度受人类活动的影响巨大, 调整人类活动, 减少化石源 CO_2 排放是切实可行的。

3 结 论

(1) 广州市区 GIGCAS 站点大气 CO_2 浓度高于我国本底大气 CO_2 浓度约 100 mL/m^3 , 月振幅达到 60 mL/m^3 , 呈现冬高夏低的变化趋势, 部分反映了生物圈与大气圈之间 CO_2 交换的自然源汇过程。市区大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显偏负, 与大气 CO_2 浓度之间没有明显的相关性, 明显异于本底大气两者之间的关系, 反映了强烈的人类活动对城区大气 CO_2 的影响。

(2) GIGCAS 站点大气 CO_2 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值显著偏负, 平均值为 -16% , 呈现夏、秋高, 春、冬低的变化趋势, 夏、秋季均值约为 -5% , 春、冬季均值约为 -27.1% ; 计算表明, GIGCAS 站点大气中化石源 CO_2 浓度变化范围为 $1\sim 58 \text{ mL/m}^3$, 平均约 24 mL/m^3 , 季节变化明显。上述两点反映了广州城区大气 CO_2 受人类活动排放的化石源 CO_2 影响较大。

(3) 人类活动对城市大气中化石源 CO_2 浓度影响巨大, 通过合理调控, 减少化石源 CO_2 气体排放是可以实现的。

参考文献(References):

- [1] Solomon S, Qin Dahe, Manning M, Marquis M, Averyt K, Tignor M M B, Miller H L Jr, Chen Zhenlin. Climate Change 2007: The Physical Science Basis [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007: 996p.
- [2] Keeling C D, Bacastow J B, Bainbridge A E, Ekdah C A Jr, Guenther P R, Waterman L S, Chin J F S. Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa observatory, Hawaii [J]. Tellus, 1976, 28(6): 538-551.
- [3] 温玉璞, 汤洁, 邵志清, 张晓春, 赵玉成. 瓦里关山大气二氧化碳浓度变化及地表排放影响的研究[J]. 应用气象学报, 1997, 8(2): 129-136.
Wen Yu-pu, Tang Jie, Shao Zhi-qing, Zhang Xiao-chun, Zhao Yu-cheng. A study of atmospheric CO_2 concentration variations and emission from the soil surface at Mt. Waliguan [J]. Quart J Appl Meteorol, 1997, 8(2): 129-136 (in Chinese with English abstract).
- [4] 王木林, 季兴生. 大气本底监测站的 CH_4 , CO_2 和 CO 浓度的初步分析[M]//季兴生. 我国大陆和西太平洋地区大气痕量气体及其它化学物质的监测研究. 北京: 气象出版社, 1986: 172-185.
Wang Mu-lin, Li Xing-sheng. The preliminary analysis of atmospheric concentrations of CH_4 , CO_2 and CO in GAW'S Station of China [M]//Li Xing-sheng. Research and Observation on Atmospheric Trace Gases and Other Chemical Compositions in Mainland China and Wwestern Pacific Region. Beijing: China Meteorological Press, 1986: 172-185.
- [5] 王庚辰, 温玉璞, 孔琴心, 任丽新, 王木林. 中国大陆上空 CO_2 的本底浓度及其变化[J]. 科学通报, 2002, 47(10): 780-783.
Wang Gengchen, Wen Yupu, Kong Qinxin, Ren Lixin, Wang Mulin. CO_2 Background concentration in the atmosphere over the Chinese mainland [J]. Chinese Sci Bull, 2002, 47(14): 1217-1220.
- [6] 王长科, 王跃思, 刘广仁. 北京城市大气 CO_2 浓度变化特征及影响因素[J]. 环境科学, 2003, 24(4): 13-17.
Wang Chang-ke, Wang Yue-si, Liu Guang-ren. Characteristics of atmospheric CO_2 variations and some affecting factors in urban area of Beijing [J]. Chinese J Environ Sci, 2003, 24(4): 13-17 (in Chinese with English abstract).
- [7] 王跃思, 王长科, 郭雪清, 刘广仁, 黄耀. 北京大气 CO_2 浓度日变化、季节变化及长期趋势[J]. 科学通报, 2002, 47(10): 1108-1112.
Wang Yuesi, Wang Changke, Guo Xueqing, Liu Guangren, Huang Yao. Trend, seasonal and diurnal variations of atmospheric CO_2 in Beijing [J]. Chinese Sci Bull, 2002, 47(24): 2050-2055.
- [8] Suess H E. Radiocarbon concentration in modern wood [J]. Science, 1955, 122(3166): 415-417.
- [9] Tans P P, De Jong A F M, Mook W G. Natural atmospheric ^{14}C variation and the Suess effect [J]. Nature, 1979, 280(5725): 826-828.
- [10] Levin I, Münnich K O, Weiss W. The effect of anthropogenic CO_2 and ^{14}C sources on the distribution of $^{14}\text{CO}_2$ in the atmosphere [J]. Radiocarbon, 1980, 22(2): 379-391.
- [11] Gamnitzer U, Karstens U, Kromer B, Neubert R E M, Meijer H A J, Schroeder H, Levin I. Carbon monoxide: A quantitative tracer for fossil fuel CO_2 ? [J]. J Geophys Res, 2006, 111, D22302, doi: 10.1029/2005JD006966
- [12] Levin I, Kromer B, Schmidt M, Sartorius H. A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO_2 over Europe by $^{14}\text{CO}_2$ observations [J]. Geophys Res Lett, 2003, 30(23), doi: 10.1029/2003GL018477
- [13] Hsueh D Y, Krakauer N Y, Randerson J T, Xu X M, Trumbore S E, Southon J R. Regional patterns of radiocarbon and fossil fuel-derived CO_2 in surface air across North America [J]. Geophys Res Lett, 2007, 34(2), L02816, doi: 10.1029/2006GL027032.
- [14] Turnbull J C, Miller J B, Lehman S J, Tans P P, Sparks R J, Southon J. Comparison of $^{14}\text{CO}_2$, CO , and SF_6 as tracers for recently added fossil fuel CO_2 in the atmosphere and implica-

- tions for biological CO₂ exchange [J]. *Geophys Res Lett*, 2006, 33(1), L01817, doi: 10.1029/2005GL024213
- [15] Riley W J, Hsueh D Y, Randerson J T, Fischer M L, Hatch J G, Pataki D E, Wang W, Goulden M L. Where do fossil fuel carbon dioxide emissions from California go? An analysis based on radiocarbon observations and an atmospheric transport model [J]. *J Geophys Res*, 2008, 113(G4), doi: 10.1029/2007JG000625
- [16] Wang Wenwen, Pataki D E. Spatial patterns of plant isotope tracers in the Los Angeles urban region [J]. *Landscape Ecol*, 2010, 25(1): 35–52.
- [17] Xi Xianting, Ding Xingfang, Fu Dongpo, Zhou Liping, Liu Kexin. Regional $\Delta^{14}\text{C}$ patterns and fossil fuel derived CO₂ distribution in the Beijing area using annual plants [J]. *Chinese Sci Bull*, 2011, 56(16): 1721–1726.
- [18] Xi Xianting, Ding Xingfang, Fu Dongpo, Zhou Liping, Liu Kexin. $\Delta^{14}\text{C}$ level of annual plants and fossil fuel derived CO₂ distribution across different regions of China [J]. *Nucl Instrum Method Phys Res B*, 2012, 294: 515–519.
- [19] Wang Bin, Lin Ho. Rainy season of the Asian-Pacific summer monsoon [J]. *J Climate*, 2002, 15(4): 386–398.
- [20] Xu Xiaomei, Trumbore S E, Zheng Shuhui, Southon J R, McDuffee K E, Luttgen M, Liu J C. Modifying a sealed tube zinc reduction method for preparation of AMS graphite targets: Reducing background and attaining high precision [J]. *Nucl Instrum Method Phys Res B*, 2007, 259(1): 320–329.
- [21] Shen C D, Ding P, Wang N, Yi W X, Ding X F, Fu D P, Liu K X, Zhou L P. Buried ancient forest and implications for palaeoclimate since mid-Holocene in South China [J]. *Radiocarbon*, 2010, 52(3): 1411–1421.
- [22] Liu Kexin, Ding Xingfan, Fu Dongpo, Pan Yan, Wu Xiaohong, Guo Zhiyu, Zhou Liping. A new compact AMS system at Peking University [J]. *Nucl Instrum Method Phys Res B*, 2007, 259(1): 23–26.
- [23] Stuiver M, Polach H. Discussion: Reporting of ¹⁴C data [J]. *Radiocarbon*, 1977, 19(3): 355–363.
- [24] Amundson R, Stern L, Baisden T, Wang Y. The isotopic composition of soil and soil-respired CO₂ [J]. *Geoderma*, 1998, 82(1–3): 83–114.
- [25] Liu Lixin, Zhou Lingxi, Zhang Xiaochun, Wen Min, Zhang Fang, Yao Bo, Fang Shuangxi. The characteristics of atmospheric CO₂ concentration variation of four national background stations in China [J]. *Sci China (D)*, 2009, 52(11): 1857–1863.
- [26] Barrie L A, Braathen G O, Butler J H, Dlugokencky E, Hoffmann D J, Tans P, Tsutsumi Y. The state of greenhouse gases in the atmosphere using global observations through 2006 [J]. *WMO Greenh Gas Bull*, 2007 (3): 1.
- [27] Zhou Lingxi, White J W C, Conway T J, Mukai H, MacClune K, Zhang Xiaochun, Wen Yupu, Li Jinlong. Long-term record of atmospheric CO₂ and stable isotopic ratios at Waliguan Observatory: Seasonally averaged 1991–2002 source/sink signals, and a comparison of 1998–2002 record to the 11 selected sites in the Northern Hemisphere [J]. *Glob Biogeochem Cycl*, 2006, 20(2), GB2001, doi: 10.1029/2004GB002431.
- [28] 李菲, 吴兑, 王婷, 陈静. 广州 2010 年亚运会会期的灰霾天气问题[J]. *广东气象*, 2008, 30(2): 19–21.
- Li Fei, Wu Dui, Wang Ting, Chen Jing. Haze weather problems during the 2010 Guangzhou Asian Games [J]. *Guangdong Meteorol*, 2008, 30(2): 19–21 (in Chinese).