

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响 周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)

利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态 黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)

南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究 朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)

北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究 苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)

重庆市主城区 PM_{2.5}时空分布特征 刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)

大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比 庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)

深圳市大气中全氟化合物的残留特征 何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)

北京上甸子站大气 CO₂ 及 δ¹³C(CO₂) 本底变化 夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)

梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布 刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)

城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险 刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)

北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估 曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)

西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析 王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)

PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究 刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)

海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价 张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)

曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究 薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)

滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源 李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)

江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价 李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)

城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究 刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)

我国北方温带水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性 曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)

额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征 韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)

太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析 冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)

铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征 程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)

基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究 马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)

重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算 张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)

山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价 邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)

伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡湖河道脱氮机制的影响 韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)

环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征 高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)

藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律 陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)

扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响 郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)

锆改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响 章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)

电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究 王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)

水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用 赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)

多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除 乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)

污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析 牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)

高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析 李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)

连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制 吴鹏, 张诗颖, 宋吟吟, 徐乐中, 沈耀良 (1472)

反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复 王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)

低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响 何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)

低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究 杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)

短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响 谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)

不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子 崔海, 张亚红 (1507)

塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性 贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)

小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响 刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)

鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析 王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)

水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素 罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)

高温纤维素降解菌群筛选及产酶特性 冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)

基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)

养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价 金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)

4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响 王兰君, 王金凤, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)

新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应 林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)

水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究 李蕾, 王铁宇, 王晓军, 肖荣波, 李奇峰, 彭驰, 韩存亮 (1584)

《环境科学》征订启事(1218) 《环境科学》征稿简则(1370) 信息(1352, 1412, 1498)

北京上甸子站大气 CO₂ 及 δ¹³C(CO₂) 本底变化

夏玲君^{1,2}, 周凌晞^{1*}, 刘立新¹, 张根¹

(1. 中国气象科学研究院, 北京 100081; 2. 南京信息工程大学大气物理学院, 南京 210044)

摘要: 基于北京上甸子站(SDZ) 2007~2013 年大气 CO₂ 及 2009~2013 年大气 δ¹³C(CO₂) 瓶采样观测资料, 筛选获得混合均匀且未受局地污染影响、具代表性的大气 CO₂ 及 δ¹³C(CO₂) 本底数据. 2007~2013 年 SDZ 站大气 CO₂ 年均本底浓度变化范围为 385.6 × 10⁻⁶ ~ 398.1 × 10⁻⁶, 年均增长率为 2.0 × 10⁻⁶ a⁻¹; 2009~2013 年其大气 δ¹³C(CO₂) 年均本底值变化范围为 -8.38‰ ~ -8.52‰, 年均增长率为 -0.03‰·a⁻¹. SDZ 站 2007~2013 年的 7~9 月月均浓度最低水平平均出现在 2008 年, 且 2007~2008 年增长率仅为 0.3 × 10⁻⁶ a⁻¹, 推测主要源于 2008 年奥运期间北京及其周边省市节能减排措施实施导致碳排放量减少. SDZ 站大气 CO₂ 本底浓度季节变化最低值出现在 8 月, 最高值出现在 3 月, 季节振幅达到 23.9 × 10⁻⁶; 大气 δ¹³C(CO₂) 与 CO₂ 季节变化特征大致呈镜像关系, 其季节振幅为 1.03‰. 对 SDZ 站 CO₂ 源汇的碳同位素“signature”(δ_s) 研究表明, 供暖季 I (01-01~03-14) 和 II (11-15~12-31) 的 δ_s 分别为 -21.30‰ 和 -25.39‰, 推测主要源自化石燃料与生物质燃烧的影响; 其植物生长季的 δ_{bio} 值为 -21.28‰, 推测主要来自植被活动的贡献.

关键词: 大气 CO₂; 大气 δ¹³C(CO₂); 本底变化; 碳同位素标记; 瓶采样观测

中图分类号: X131.1; X831 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1248-08 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.04.008

Monitoring Atmospheric CO₂ and δ¹³C(CO₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China

XIA Ling-jun^{1,2}, ZHOU Ling-xi^{1*}, LIU Li-xin¹, ZHANG Gen¹

(1. Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China; 2. Institute of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The study presented time series of atmospheric CO₂ concentrations from flask sampling at SDZ regional station in Beijing during 2007 and 2013, together with δ¹³C(CO₂) values during 2009 and 2013. The “representative data” of CO₂ and δ¹³C(CO₂) were selected from the complete data for further analysis. Annual CO₂ concentrations increased from 385.6 × 10⁻⁶ in 2007 to 398.1 × 10⁻⁶ in 2013, with an average growth rate of 2.0 × 10⁻⁶ a⁻¹, while the δ¹³C values decreased from -8.38‰ in 2009 to -8.52‰ in 2013, with a mean growth rate of -0.03‰·a⁻¹. The absolute increase of CO₂ from 2007 to 2008 reached the lowest level during 2007 and 2013, possibly due to relatively less carbon emissions during the 2008 Olympic Games period. The peak-to-peak amplitudes of atmospheric CO₂ and δ¹³C seasonal variations were 23.9 × 10⁻⁶ and 1.03‰, respectively. The isotopic signatures of CO₂ sources/sinks were also discussed in this study. The δ_s value for heating season I (Jan. 01-Mar. 14) was -21.30‰, while -25.39‰ for heating season II (Nov. 15-Dec. 31), and for vegetative season (Mar. 15-Nov. 14) the δ_{bio} value was estimated to be -21.28‰, likely suggesting the significant impact of fossil fuel and corn straw combustions during winter heating season and biological activities during vegetative season.

Key words: atmospheric CO₂; atmospheric δ¹³C(CO₂); background level; carbon isotopic signature; flask sampling

大气 CO₂ 2013 年全球平均浓度已达到 396.0 × 10⁻⁶, 较工业革命前(1750 年前)增长了 42%^[1]. 自 1978 年以来, 中国经济的快速发展导致人为源 CO₂ 排放不断增加, 2001~2006 年中国的 CO₂ 排放增长约占到全球的 54%^[2], 研究表明中国已经超过美国成为世界最大的 CO₂ 排放国^[3,4]. 因此, 为了能够精确了解全球碳循环过程并更准确评估“自上而下”的 CO₂ 源汇分布, 中国有必要建立更广泛的温室气体及其相关微量成分观测网. 中国气象局(CMA)自 1990s 以来已在多个站点设立了大气温室气体观测项目, 包括 World Meteorological

Organization (WMO)/Global Atmosphere Watch (GAW) 全球大气本底观测站青海瓦里关站(WLG, 36.29°N, 100.9°E, 海拔 3 810 m) 及 3 个区域大气

收稿日期: 2015-10-20; 修订日期: 2015-12-04

基金项目: 国家国际科技合作专项(2015DFG21960, 2011DFA21090); 国家自然科学基金项目(40905066, 41175116, 41273097, 41505108, 41505123); 中国气象局气候变化专项(CCSF201331); 中国气象局气象关键技术集成与应用项目(CMAGJ2013M73); 江苏省高校研究生科技创新项目(KYLX_0834); 中国气象科学研究院基本科研业务费专项(2014Y005, 2015Y002)

作者简介: 夏玲君(1983~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为温室气体及其相关微量成分, E-mail: xialingjun1983@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhoulx@cma.gov.cn

本底观测站北京上甸子站(SDZ, 40.65°N, 117.12°E, 海拔 293 m)、浙江临安站(LAN, 30.3°N, 119.72°E, 海拔 138.6 m)、黑龙江龙凤山站(LFS 44.73°N, 127.6°E, 海拔 330.5 m), 此后又相继建立了区域大气本底站云南香格里拉站及其它多个科研合作观测站。

大气 CO₂ 浓度的不断上升主要来自于化石燃料燃烧、水泥生产及土地使用排放^[5-7], 这些人为排放到大气中的 CO₂ 约有一半被海洋和陆地生态圈吸收^[8]. 为了能够更好地预测下个世纪大气 CO₂ 浓度水平及其对气候变化带来的影响, 精确定量海洋和陆地生态圈的吸收份额是至关重要的. 因此, 越来越多的研究已开始关注大气 CO₂ 的碳同位素组成^[9-16]. 大气 CO₂ 的 ¹³C/¹²C 观测资料可用于研究碳源汇如何影响 CO₂ 浓度变化^[11,12]; 提供 CO₂ 源汇的碳同位素标记(carbon isotopic signature)的有效信息^[13,14]; 以及用于校正全球碳收支模式^[15,16].

目前, 我国大气 δ¹³C(CO₂) 的长期观测资料相对匮乏, 最早的观测记录始于 1991 年青海瓦里关(WLG)全球大气本底站每周一次的大气 CO₂ 及 δ¹³C(CO₂) 瓶采样观测. 研究表明 WLG 站 CO₂ 季节变化主要归因于大气与陆地生态圈的交换, 其 CO₂ 源汇碳同位素标记特征的季节变化可能源于具有不同碳同位素组成的各类源汇比如 C₃ 和 C₄ 植物的影响以及长距离输送气团的作用^[17,18]. WLG 全球大气本底站的观测资料能够很好地代表欧亚内陆的大气本底状况, 而在我国经济发达、人口稠密地区的区域本底站进行大气 CO₂ 及 δ¹³C(CO₂) 的长期观测则能够提供碳排放较多地区的 CO₂ 源汇信息.

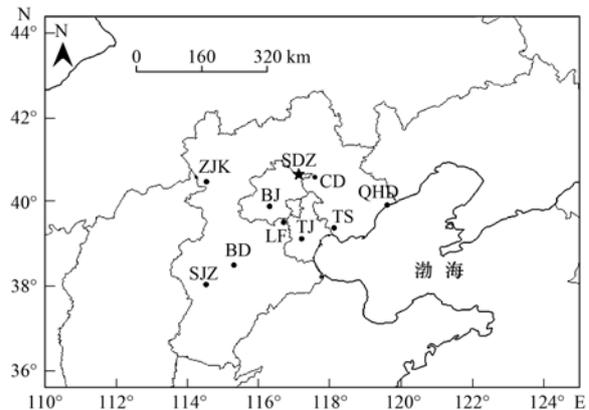
本研究基于北京 SDZ 站 2007~2013 年大气 CO₂ 及 2009~2013 年大气 δ¹³C(CO₂) 每周一次的瓶采样观测资料, 筛分获得了 SDZ 站大气 CO₂ 及 δ¹³C(CO₂) 本底浓度时间序列并分析了其季节变化及年际变化特征, 同时对其 CO₂ 源汇的碳同位素标记特征进行了深入探讨.

1 材料与方法

1.1 站点介绍

北京 SDZ 站(40.65°N, 117.12°E, 海拔 293 m)是 WMO/GAW 区域大气本底站之一, 位于京津冀经济圈的中心地带, 距北京市东北方向约 100 km. 观测站建在一个山顶上, 周围仅南边 0.8 km 处有一个小村庄(约 300 居民), 周边无明显工业排放污染源存在, 能够较好地捕捉可代表京津冀经济圈

大气本底特征的信号^[19]. 图 1 所示为 SDZ 站及其周边主要城市地理位置示意.



BJ = 北京, TJ = 天津, SJZ = 石家庄, CD = 承德, ZJK = 张家口, BD = 保定, TS = 唐山, LF = 廊坊, QHD = 秦皇岛

图 1 SDZ 站及周边主要城市地理位置示意

Fig. 1 Geographic location of SDZ station and surrounding main cities

1.2 大气 CO₂ 及 δ¹³C(CO₂) 分析方法

SDZ 站自 2006 年开始每周一次的双瓶串联采样, 样品运往中国气象局(CMA)温室气体实验室进行大气温室气体相关微量成分分析, 从 2009 年 9 月开始, 双瓶采样升级为 4 瓶串联采样, 其中 2 瓶运往美国 NOAA/ESRL/GMD (National Oceanic and Atmospheric Administration/Earth System Research Laboratory/Global Monitoring Division) 进行比对分析. 大气样品的 CO₂ 浓度采用光腔衰荡光谱仪(G1301, Picarro, USA)进行分析, 这类仪器在大气 CO₂ 浓度观测方面表现出良好的性能^[20], 其 CO₂ 分析精度可达到 0.1×10^{-6} , 在样品分析过程中需穿插分析高(WH)、低(WL)浓度标气以对 CO₂ 分析值进行校正计算. 样品及标气均分析 5 min, 取后 2 min 响应值的平均用于计算 CO₂ 浓度. 样品的 δ¹³C(CO₂) 值则由匹配有在线自动连续进样系统的稳定同位素比质谱仪(MAT253, Thermo, USA)进行分析, 具体分析方法及系统性能测试见刘立新等^[21]的报道, 该系统分析精度可达 0.03‰. 样品分析过程中同样穿插分析标气对分析结果进行校正计算, 所有标气均可溯源至 NOAA 及 INSTAAR (Institute of Arctic and Alpine Research) 制定的国家一级标准. 研究表明由 CMA 分析的瓶采样样品大气 CO₂ 及 δ¹³C(CO₂) 值与 NOAA 的分析结果匹配较好^[22]. 本研究主要采用 NOAA 的分析数据, 2009 年 9 月以前则采用 CMA 的分析数据.

1.3 大气 CO₂ 及 δ¹³C(CO₂) 本底数据筛分方法

在采样或样品分析过程中发生故障导致样品数

据质量问题将被认为是无效数据,同时需剔除双瓶样品分析浓度差值无法满足要求的数据($|\Delta\text{CO}_2| > 0.5 \times 10^{-6}$, $|\Delta\delta^{13}\text{C}| > 0.15\text{‰}$),剩余的有效数据将用于进一步的分析.为了获取能够代表京津冀地区均匀混合、未受局地因素影响的大气 CO_2 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 本底变化特征,采样时间一般设在北京时间下午 14:00^[19],但样品仍有较大可能受到污染气团的影响,因此需要对这些样品分析数据进行筛分以获得能够充分代表其大气本底特征的信号.

根据 Thoning 等^[23]提出的一种快速傅里叶曲线拟合方法对大气 CO_2 以及 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 有效数据进行数值过滤.如果观测数据与平滑拟合曲线偏差过大,则视作“outlier”被筛分出去,具体筛分标准如下:将浓度值与平滑曲线的残差大于 3σ (所有残差的标准偏差)的数据视为非本底值剔除,剩余数据中再将残差大于 3σ 的数据剔除,直至所有剩余数据的残差都小于 3σ .

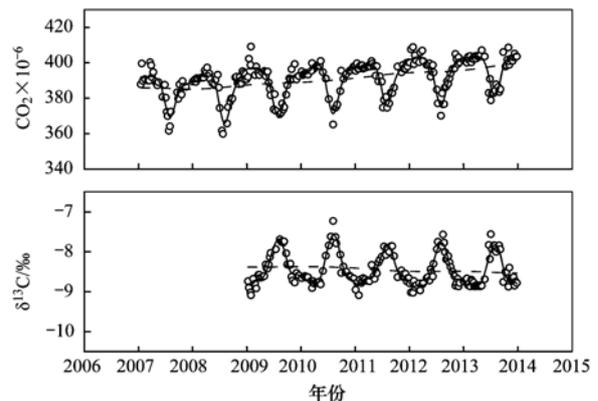
利用气团传输轨迹来筛分污染数据已有相关报道^[24,25].本研究参考 Reimann 等^[24]的研究报道,利用气团传输轨迹来筛分污染数据,即如果采样时刻的 72 h 后向气团轨迹途经人口稠密、经济发达城区且与地面气压差值不超过 120 hPa 则认为该样品是受到地面排放的污染.该方法可用于筛分本研究中受到站点周边城市人为源排放影响的大气 CO_2 污染数据.利用轨迹筛分法筛分出的大气 CO_2 污染样品,其 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 数据也被认为是非本底数据.本研究利用 NOAA 与澳大利亚气象局联合研发的拉格朗日混合单粒子轨道模型(HYSPLIT)计算轨迹,所使用的美国国家环境预报中心(NCEP)的全球再分析资料是从美国 NOAA 空气资源实验室 ARL 获取的 2007~2013 年全球数据同化系统 GDAS 资料,空间水平分辨率为 $1^\circ \times 1^\circ$ 的经纬网格. SDZ 大气本底站相对于周边地形均有一定高度,采样高度距地 5~10 m,由于站点周边的一些建筑物等未知粗糙因素的影响,选定轨迹终点模拟高度为 100 m,模拟每日 06:00(UTC,世界时)气团 72 h 后向轨迹.

2 结果与讨论

2.1 大气 CO_2 及 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 本底浓度年际变化

经快速傅里叶变化曲线拟合数值筛分法及轨迹筛分法处理后得到 SDZ 站瓶采样样品大气 CO_2 及 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 本底浓度时间序列(见图 2),圆点为本底数据,黑色实线为对应的平滑拟合曲线,灰色虚线为拟合的长期趋势线. SDZ 站瓶采样样品大气 CO_2 及

$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 本底浓度年际变化及季节变化特征均基于其平滑拟合数据^[26]. 2007-01~2013-12 期间 SDZ 站大气 CO_2 年均本底浓度变化范围为 385.6×10^{-6} ~ 398.1×10^{-6} ,均高于同期全球本底 CO_2 浓度水平,年均增长率为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$,与韩国 TAP 站 1991~2011 年 $2.0 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ 的年均增长率^[9]及 WLG 站 2007~2013 年年均增长率 $2.1 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ 接近. 2009-01~2013-12 期间 SDZ 站大气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 年均本底值变化范围为 -8.38‰ ~ -8.52‰ ,年均增长率为 $-0.03\text{‰} \cdot \text{a}^{-1}$,与 TAP 站 1991~2011 年年均增长率 ($-0.028\text{‰} \cdot \text{a}^{-1}$)^[9]及 WLG 站 2009~2013 年年均增长率 ($-0.035\text{‰} \cdot \text{a}^{-1}$) 类似. 大气 CO_2 浓度的持续增长以及 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 值不断下降可能受到京津冀地区能源消费及碳排放增长的影响,2007~2012 年京津冀地区能源消费总量年均增长率约为 5.8%,2007~2009 年京津冀地区碳排放总量约增长了 6.9%^[27].



圆点为本底数据,实线为对应的平滑拟合曲线,虚线为长期趋势线

图 2 SDZ 站瓶采样样品大气 CO_2 及 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$

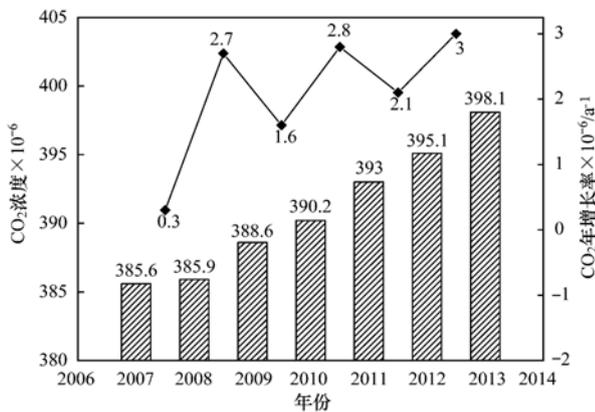
本底浓度时间序列

Fig. 2 Atmospheric CO_2 and its $\delta^{13}\text{C}$ values observed at SDZ over the study period

观测表明 SDZ 站 2007~2013 年的 7~9 月月均浓度最低水平出现在 2008 年(见表 1),此外,图 3 所示 2007~2008 年年增长率仅为 $0.3 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$,为 2007~2013 年间的最低值,主要源于 2008 年奥运期间北京及其周边省市节能减排措施实施导致的碳排放量减少. 2008 年北京奥运会举办期间,为达到良好的空气质量环境,北京市政府采取了一系列控制措施以减少工业、交通运输业以及建筑工地的空气污染物排放^[28~31]. 2008 年 6 月 23 日到 9 月 20 日奥运会期间,北京每天约有 180~190 百万辆车禁止上路;除了严格控制北京的排放源,其周边省市(天津、河北等)也实施了工业节能减排措施. 这些

表 1 SDZ 站 2007 ~ 2013 年的 7 ~ 9 月大气 CO₂ 月均浓度 × 10⁻⁶Table 1 Monthly means of CO₂ from July to September during 2007 and 2013 × 10⁻⁶

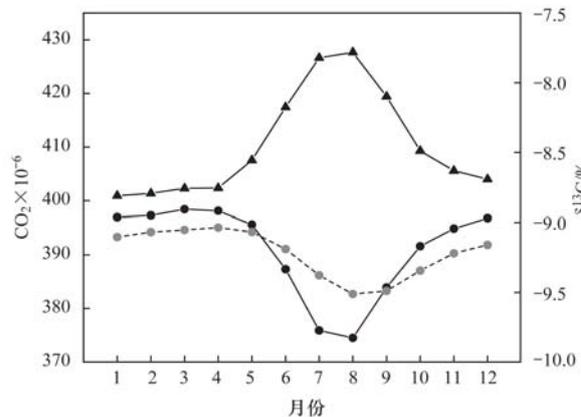
月份	2007 年	2008 年	2009 年	2010 年	2011 年	2012 年	2013 年
7	372.6	370.0	372.4	375.0	379.1	379.2	383.5
8	371.2	367.9	371.2	372.6	378.1	378.2	384.0
9	379.9	376.9	381.8	382.1	387.3	388.4	393.8

柱状图代表 CO₂ 年均浓度, 菱形黑点代表 CO₂ 年增长率
图 3 SDZ 站 2007 ~ 2013 年大气 CO₂ 年均值及年增长率Fig. 3 Annual means and yearly growth rates of atmospheric CO₂ at SDZ station during 2007 and 2013

政策措施有效减少了北京及周边地区的 CO₂ 排放, 据报道^[32] 估算 2008 奥运期间 CO₂ 排放量减少约 10.46×10^7 t, 而奥运期间一些人为活动可能带来 CO₂ 排放增量仅为 $0.77 \sim 2.1 \times 10^7$ t.

2.2 大气 CO₂ 及 δ¹³C(CO₂) 本底浓度季节变化

基于 SDZ 站大气 CO₂ 及 δ¹³C(CO₂) 的平滑拟合数据获得去趋势 (detrended) 后的月均浓度, 然后可获得其多年的平均季节变化特征. 如图 4 所示, SDZ 站 (2007-01 ~ 2013-12) 大气 CO₂ 本底浓度去趋势后月均值季节变化最低值均出现在 8 月, 最高值出现在 3 月, 其季节振幅达到 23.9×10^{-6} . SDZ 站与同时期同纬度带海洋边界层 (MBL, sine value = 0.65) 月均浓度比对表明, 在非夏季时段, SDZ 站大气 CO₂ 月均浓度均高于 MBL, 主要源于京津冀地区人为源 CO₂ 排放所致. 国家统计局统计资料 (<http://data.stats.gov.cn/index.htm>) 表明京津冀能耗约占全国能源消费总量的 12%, 研究估算 2000 ~ 2011 年京津冀地区对全国碳排放量的贡献约为 12%^[33]; 而 SDZ 站地处华北平原, 是重要的农业生产基地, 京津冀地区 2013 年农作物、森林及草原面积和约占该区域总面积的 91%, 因此该区域夏季 (6 ~ 8 月) 农作物及植物光合作用强, 可能导致夏季 SDZ 站大气月均浓度低于其 MBL 参比值, 7、8 月 SDZ 站月均

SDZ 站大气 CO₂ (黑点) 及其 δ¹³C 月均值 (三角形), 同纬度 MBL (sine value = 0.65) CO₂ 月均浓度 (灰点)图 4 SDZ 站大气 CO₂ 及其 δ¹³C 本底浓度季节变化Fig. 4 Average seasonal variations of background CO₂ and its δ¹³C values observed at SDZ station

浓度与其 MBL 参比值差值达到最大, 分别为 -10.8×10^{-6} 及 -8.2×10^{-6} . 大气 δ¹³C(CO₂) (2009-01 ~ 2013-12) 与大气 CO₂ 季节变化特征大致呈镜像关系, 其季节振幅为 1.03‰.

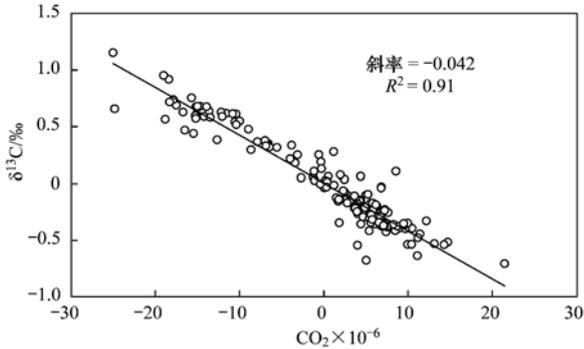
为阐述 SDZ 站大气 CO₂ 季节变化的原因, 本研究对去趋势后的 CO₂ 本底浓度及其 δ¹³C 值季节相关性进行了探讨分析. 如图 5 所示, SDZ 站 2009 ~ 2013 年去趋势后大气 CO₂ 本底浓度与其 δ¹³C(CO₂) 值呈线性, 其线性相关性系数 R^2 达到 0.91, 斜率为 -0.042 . 假设当前大气 δ¹³C(CO₂) 为 $-8.3‰$ (基于 WLG 站 2007 ~ 2013 年观测数据), 植物 C 约为 $-25‰$, 当大气 CO₂ 浓度为 390×10^{-6} 时 (基于 WLG 站 2007 ~ 2013 年观测数据), 每加入 1×10^{-6} 的生物圈 CO₂, δ¹³C 相对于 CO₂ 浓度的变化率 (‰/10⁻⁶) 为:

$$\frac{\Delta \delta^{13}\text{C}}{\Delta \text{CO}_2} = \left[\frac{390 \times (-8.3) + 1 \times (-25)}{390 + 1} \right] -$$

$$1 \times (-8.3) = -0.043$$

因此推测 SDZ 站 CO₂ 季节变化的原因主要来自大气与陆地生态圈的交换作用. Nakazawa 等^[34] 对 1984 ~ 1990 年期间日本不同高度飞机采样样品的 CO₂ 浓度及其 δ¹³C 值均呈线性, 相关性斜率约为

-0.05, 从而推测日本对流层 CO₂ 的季节变化主要也是由大气和生态圈交换引起的。



CO₂ 浓度及δ¹³C(CO₂)值均为去趋势后的观测值(圆点), 并利用最小二乘法对其相关性进行线性拟合(实线)

图5 SDZ 站 2009 ~ 2013 年大气 CO₂ 浓度与δ¹³C(CO₂) 季节变化相关性

Fig. 5 Relationship between atmospheric CO₂ concentrations and seasonal variation of δ¹³C values recorded at SDZ station during 2009 and 2013

2.3 利用δ¹³C(CO₂)示踪 SDZ 站大气 CO₂ 源汇特征

传统的“Keeling-plot”方法^[35]最早是用于分析北美太平洋沿岸一个郊区陆地生态圈对大气本底δ¹³C(CO₂)的贡献,这种方法常用于示踪 CO₂ 源汇碳同位素“signature”(δ_s). Miller 等^[14]在 Keeling-plot 方法基础上进行了一些改进,“Miller-Tans plot”方法较传统的 Keeling-plot 方法更灵活更合理,因为它进一步考虑了大气 CO₂ 及其δ¹³C本底值的变化情况,而 Keeling-plot 方法则要求大气 CO₂ 及其δ¹³C本底值必须是一个定值. 该方法基于大气 CO₂ 及δ¹³C × CO₂ 质量守恒方程(1)和(2)可推导出方程(3):

$$C_{obs} = C_{bg} + C_s \quad (1)$$

$$\delta_{obs} C_{obs} = \delta_{bg} C_{bg} + \delta_s C_s \quad (2)$$

$$\delta_{obs} C_{obs} = \delta_{bg} C_{bg} + \delta_s (C_{obs} - C_{bg}) \quad (3)$$

式中,C_{obs} 以及 δ_{obs} 分别为 SDZ 站 2009 ~ 2013 年的大气 CO₂ 及δ¹³C(CO₂)观测值,C_{bg} 以及 δ_{bg} 值则分别采用 WLG 站 2009 ~ 2013 年大气 CO₂ 及δ¹³C(CO₂)本底浓度平滑拟合数据. WLG 站(36.12°N, 100.06°E, 海拔3 816 m)作为 WMO/GAW 全球大气本底站,因地处高海拔地区受局地及区域 CO₂ 源汇影响较小,能够较好地提供具代表性的全球大气本底 CO₂ 信号,而这些本底信号通过垂直混合将影响全中国的地面观测. 如图 6 所示,SDZ 站 2009 ~ 2013 年春季(3 ~ 5 月)、夏季(6 ~ 8 月)、秋季(9 ~ 11 月)、冬季(12 ~ 次年 2 月)及全年(2009 ~ 2013 年)的 δ_s 分别为 (-20.99 ± 1.51)%o、(-19.21 ±

1.65)%o、(-24.03 ± 0.79)%o、(-22.80 ± 1.70)%o 和(-22.86 ± 0.59)%o. 这些 δ_s 值并非仅仅是一种 CO₂ 源的碳同位素组成,而代表的是所有对 SDZ 站 CO₂ 浓度变化有所贡献的 CO₂ 生物源及人为活动源等的通量权重平均碳同位素组成. 从表 2 所列 CO₂ 各种潜在化石燃料源及生物源的 δ¹³C 值,煤及 C₃ 植物的 δ¹³C 值比较接近,略负于 -24%o,石油、天然气等化石燃料的 δ¹³C 值则更为偏负,而 C₄ 植物的 δ¹³C 值则达到 -10.50%o ~ -15.58%o,结合 SDZ 站各季节及全年的 δ_s 值,推测 C₄ 植物对 SDZ 站大气 CO₂ 本底浓度变化有所贡献. SDZ 站所处的华北平原是中国最重要的玉米生产及出口基地之一,而玉米是一种典型的 C₄ 植物,其 δ¹³C 值约为 -11%o^[36],玉米生长季为 6 ~ 10 月,在农村玉米秸秆常用于冬季取暖及做饭的生物质燃料^[37 ~ 39],其取暖季为每年 11 月至次年 3 月. 如图 7 所示,2009 ~ 2013 年 SDZ 站 6 ~ 10 月的 δ_s 为 -20.87%o; 11 月及 12 月的 δ_s 分别为 -24.3%o 和 -25.84%o,推测主要来自煤燃烧的贡献; 1、2、3 月的 δ_s 分别为 -18.02%o、-20.88%o 及 -22.4%o,推测 1 ~ 3 月玉米秸秆的燃烧也会影响 CO₂ 本底浓度.

表 2 CO₂ 潜在源的 δ¹³C 组成

CO ₂ 潜在源	δ ¹³ C 组成
C ₃ 植物	-24.32%o ~ -32.76%o ^[40]
C ₄ 植物	-10.50%o ~ -15.58%o ^[40]
煤	-25.2%o ~ -24.4%o ^[41]
石油	-28%o ~ -60%o ^[42]
天然气	-37%o ~ -42%o ^[43]

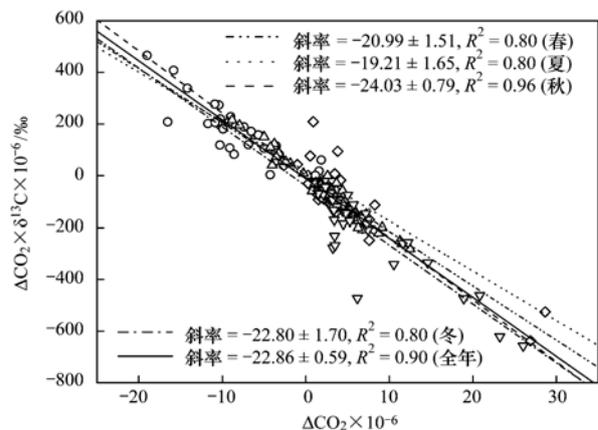


图 6 利用 Miller-Tans plot 对 SDZ 站大气 CO₂ 及其 δ¹³C 季节变化相关性的线性回归分析

Fig. 6 Correlations between atmospheric CO₂ and seasonal variation of δ¹³C recorded at SDZ using Miller-Tans plot

此外,本研究还将 SDZ 站的观测数据划分为植

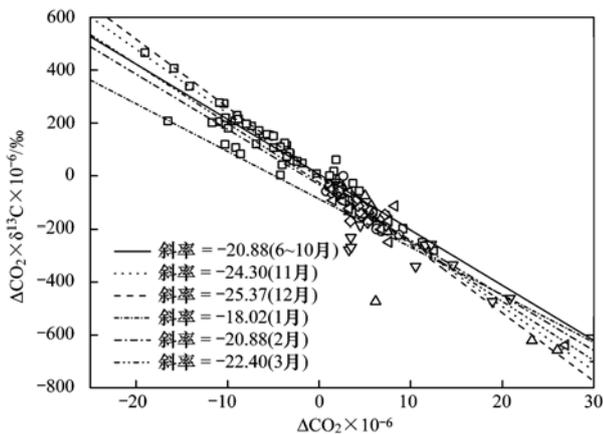


图7 利用 Miller-Tans plot 对 SDZ 站不同月份大气 CO₂ 及其 δ¹³C 的相关性线性回归分析

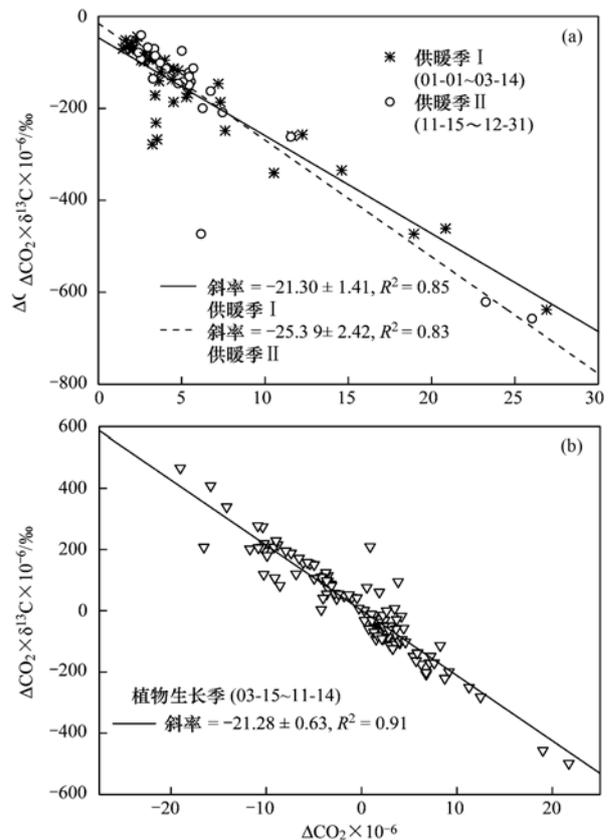
Fig. 7 Linear regression analysis of correlations between atmospheric CO₂ and δ¹³C values in different months at SDZ using Miller-Tans plot

物生长季(03-15 ~ 11-14)和供暖季(11-15 ~ 次年03-14),并分析其 CO₂ 源的“isotopic signature”. 由于京津冀地区的供暖季持续时间较长,一般从11月中旬到次年3月中旬,如图8(a)所示,将整个供暖季划分为供暖 I (01-01 ~ 03-14)和 II (11-15 ~ 12-31),供暖季 I 和 II 的 δ_s 分别为 -21.30‰ 和 -25.39‰. 根据 Widory^[44] 的报道,基于以下方程可计算供暖燃料源的 δ¹³C_{fuel}:

$$\delta_s = 0.99 (\pm 0.01) \times \delta^{13}C_{\text{fuel}} - 1.3 (\pm 0.5) \text{‰}$$

分别计算得到供暖季 I 和 II 燃料源的 δ¹³C_{fuel} 分别为 -20.5‰ 和 -24.59‰. 京津冀地区煤的消耗总量约占到该地区能耗总量的 60%,中国煤的 δ¹³C 约为 -24‰,因此推测供暖季主要受到化石燃料如煤的燃烧贡献. 相较于供暖季 II,供暖季 I 的 δ¹³C_{fuel} 值(-20.5‰)明显偏正,因此需要考虑其它一些因素,华北平原作为最重要的玉米生产和出口基地,玉米秸秆常用作生物燃料燃烧取暖,研究表明玉米秸秆燃烧后烟尘中元素碳的 δ¹³C 约为 -15.6‰^[45],因此推测供暖季 I 不仅受到化石燃料燃烧排放的作用,还有来自生物燃料比如玉米秸秆燃烧排放的贡献.

在植物生长季,大气 CO₂ 及其 δ¹³C 信号的变化则主要受到植物光合及呼吸作用影响. 如图8(b)所示,SDZ 站植物生长季(03-15 ~ 11-14)其生物圈源汇的碳同位素“signature”-δ_{bio} 为 -21.28‰,高于一些亚洲本底站如 UUM (-23.7‰)、TAP (-25.2‰)及 WLG (-26.2‰),较美国 UTA 站(-20.2‰)及波兰西南城区 Wroclaw(-20.4‰)的



(a) 供暖季 I 和 II 大气 CO₂ 及其 δ¹³C 相关性分析;

(b) 植物生长季大气 CO₂ 及其 δ¹³C 相关性分析

图8 SDZ 站供暖季及植物生长季大气 CO₂ 及其 δ¹³C 相关性线性回归分析

Fig. 8 Linear regression analysis of correlations between atmospheric CO₂ and δ¹³C(CO₂) values at SDZ in heating seasons and vegetative season

δ_{bio} 偏负^[13,46]. Górka 等^[47] 的研究表明波兰西南城区 Wroclaw 植物生长季较高的 δ_{bio} 值可能源于土壤有机质沉降及植物呼吸作用. Miller 等^[13] 的研究则认为不同纬度带 δ_{bio} 值的变化与 C₃ 及 C₄ 植物的分布有关. 根据表2所列 C₃ 和 C₄ 植物的 δ¹³C 值范围以及 SDZ 站植物生长季的 δ_{bio} 值(-21.28‰),推测其受到 C₃ 及 C₄ 植物的共同作用.

3 结论

(1) 每周一次的瓶采样观测表明上甸子站 2007 ~ 2013 年大气 CO₂ 本底浓度呈现上升趋势,2009 ~ 2013 年其 δ¹³C(CO₂) 呈现下降趋势,推测可能受到京津冀地区能源消耗及碳排放增长的影响.

(2) 大气 CO₂ 及其 δ¹³C 季节变化呈镜像关系,对二者的季节相关性分析推测大气 CO₂ 的季节变化主要是由大气与陆地生态圈之间 CO₂ 交换引起的.

2008年7~9月上甸子站大气CO₂月均浓度达到2007~2013年同期最低水平,推测与2008年北京奥运会节能减排政策的实施有关。

(3)由上甸子站估算的供暖季I(01-01~03-14)和II(11-15~12-31)潜在燃料源的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,推测供暖季II主要受到煤燃烧的影响,而供暖季I则还受到生物质如玉米秸秆燃烧的影响。根据植物生长季(03-15~11-14)CO₂源汇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(δ_{bio}),推测植物生长季C₃及C₄植物活动有重要贡献。

致谢:感谢青海瓦里关及北京上甸子本底站业务工作人员在现场采样的辛苦工作;感谢美国科罗拉多大学INSTAAR的Bruce Vaughn及德国马普生物地球化学研究所的Willi A. Brand及Michael Rothe提供稳定同位素质谱系统的相关技术支持;同时感谢美国NOAA/ESRL及科罗拉多大学INSTAAR提供上甸子站及瓦里关站的瓶采样样品比对分析数据。

参考文献:

- [1] WMO. GHGs Bulletin: The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Using Global Observations through 2013[EB/OL]. <http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/GHGbulletin.html>, 2014-11-10.
- [2] Raupach M R, Marland G, Ciais P, *et al.* Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, **104**(24): 10288-10293.
- [3] Gregg J S, Andres R J, Marland G. China: Emissions pattern of the world leader in CO₂ emissions from fossil fuel consumption and cement production[J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, **35**(8), doi: 10.1029/2007GL032887.
- [4] Peters G P, Marland G, Le Quéré C, *et al.* Rapid growth in CO₂ emissions after the 2008-2009 global financial crisis[J]. *Nature Climate Change*, 2012, **2**(1): 2-4.
- [5] Olivier J G L, Janssens-Maenhout G, Muntean M, *et al.* Trends in global CO₂ emissions 2014 report[R]. Hague: PBL Netherlands Environment Assessment Agency, 2014. 10-34.
- [6] Ke J, McNeil M, Price L, *et al.* Estimation of CO₂ Emissions from China's cement production: Methodologies and uncertainties[J]. *Energy Policy*, 2013, **57**: 172-181.
- [7] de B Richter D Jr, Houghton R A. Gross CO₂ fluxes from land-use change: implications for reducing global emissions and increasing sinks[J]. *Carbon Management*, 2011, **2**(1): 41-47.
- [8] IPCC. Climate change 2013: The physical science basis [EB/OL]. <http://www.climatechange2013.org/>, 2013-09-23.
- [9] Kim H S, Chung Y S, Tans P P. A study on carbon dioxide concentrations and carbon isotopes measured in East Asia during 1991-2011[J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2014, **7**(2): 173-179.
- [10] Sturm P, Leuenberger M, Valentino F L, *et al.* Measurements of CO₂, its stable isotopes, O₂/N₂, and ²²²Rn at Bern, Switzerland[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(7): 1991-2004.
- [11] Cuntz M. A dent in carbon's gold standard[J]. *Nature*, 2011, **477**(7366): 547-548.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Miller J B, Tans P P. Calculating isotopic fractionation from atmospheric measurements at various scales[J]. *Tellus B*, 2003, **55**(2): 207-214.
- [15] Ballantyne A P, Miller J B, Baker I T, *et al.* Novel applications of carbon isotopes in atmospheric CO₂: what can atmospheric measurements teach us about processes in the biosphere? [J]. *Biogeosciences*, 2011, **8**: 3093-3106.
- [16] Heimann M, Maier-Reimer E. On the relations between the oceanic uptake of CO₂ and its carbon isotopes [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1996, **10**(1): 89-110.
- [17] Zhang F, Zhou L X. Implications for CO₂ emissions and sinks changes in western China during 1995 - 2008 from atmospheric CO₂ at Waliguan [J]. *Tellus B*, 2013, **65**: 19576, doi: 10.3402/tellusb.v65i0.19576.
- [18] Zhou L X, White J W C, Conway T J, *et al.* 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]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, **20**(2), doi: 10.1029/2004GB002431.
- [19] 刘立新,周凌晞,张晓春,等. 我国4个国家级本底站大气CO₂浓度变化特征[J]. *中国科学D辑:地球科学*, 2009, **39**(2): 222-228.
- [20] 臧昆鹏,周凌晞,方双喜,等. 新型CO₂和CH₄混合标气标校流程及方法[J]. *环境化学*, 2011, **30**(2): 511-516.
- [21] 刘立新,周凌晞,夏玲君,等. 气体稳定同位素质谱法分析本底大气CO₂的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ [J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(6): 1299-1305.
- [22] Liu L X, Zhou L X, Vaughn B, *et al.* Background variations of atmospheric CO₂ and carbon-stable isotopes at Waliguan and Shangdianzi stations in China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2014, **119**(9): 5602-5612.
- [23] Thoning K W, Tans P P, Komhyr W D. Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory: 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974-1985[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1989, **94**(D6): 8549-8565.
- [24] Reimann S, Schaub D, Stemmler K, *et al.* Halogenated greenhouse gases at the Swiss High Alpine Site of Jungfraujoch (3580 m asl): Continuous measurements and their use for

- regional European source allocation [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, **109**(D5), doi: 10.1029/2003JD003923.
- [25] Jin F J, Kim J, Kim K R. Estimation of potential source region in Northeast Asia through continuous in-situ measurement of atmospheric CO₂ at Gosan, Jeju island, Korea [J]. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 2010, **21**(2): 313-323.
- [26] Masarie K A, Tans P P. Extension and integration of atmospheric carbon dioxide data into a globally consistent measurement record [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, **100**(D6): 11593-11610.
- [27] 王佳, 于维洋. 京津冀区域 C 排放量驱动因子分析 [J]. *统计与决策*, 2012, (1): 114-117.
- [28] 汪婷, 谢绍东. 北京奥运交通限行前后街道机动车污染的模拟 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(3): 566-572.
- [29] 李杏茹, 王英锋, 郭雪清, 等. 2008 年奥运期间北京不同粒径大气颗粒物中元素碳和有机碳的变化特征 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(2): 313-318.
- [30] 张菊, 欧阳志云, 苗鸿, 等. 奥运前期与奥运期间北京市大气细颗粒物特征比较分析 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(7): 2512-2518.
- [31] Li L J, Liu Y. Space-borne and ground observations of the characteristics of CO pollution in Beijing, 2000-2010 [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(14): 2367-2372.
- [32] Wu D, Zhang S Q, Xu J H, *et al.* The CO₂ reduction effects and climate benefit of Beijing 2008 summer Olympics green practice [J]. *Energy Procedia*, 2011, **5**: 280-296.
- [33] 武义青, 赵亚南. 京津冀能源消费、碳排放与经济增长 [J]. *经济与管理*, 2014, **28**(2): 5-12.
- [34] Nakazawa T, Morimoto S, Aoki S, *et al.* Time and space variations of the carbon isotopic ratio of tropospheric carbon dioxide over Japan [J]. *Tellus B*, 1993, **45**(3): 258-274.
- [35] Keeling C D. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural and marine air [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1961, **24**(3-4): 277-298.
- [36] Staddon P L. Carbon isotopes in functional soil ecology [J]. *Trends in Ecology & Evolution*, 2004, **19**(3): 148-154.
- [37] 陈颖军, 蔡伟伟, 黄国培, 等. 典型排放源黑碳的稳定碳同位素组成研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(3): 673-678.
- [38] 王如芳, 张吉旺, 董树亭, 等. 我国玉米主产区秸秆资源利用现状及其效果 [J]. *应用生态学报*, 2011, **22**(6): 1504-1510.
- [39] Yan X Y, Ohara T, Akimoto H. Bottom-up estimate of biomass burning in mainland China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(27): 5262-5273.
- [40] 李嘉竹. 陆地 C₃、C₄ 草本植物稳定碳同位素组成及其对温度变化的响应研究 [D]. 烟台: 鲁东大学, 2009. 31-44.
- [41] Widory D, Javoy M. The carbon isotope composition of atmospheric CO₂ in Paris [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, **215**(1-2): 289-298.
- [42] 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.
- [43] Wada R, Pearce J K, Nakayama T, *et al.* Observation of carbon and oxygen isotopic compositions of CO₂ at an urban site in Nagoya using Mid-IR laser absorption spectroscopy [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(5): 1168-1174.
- [44] Widory D. Combustion, fuels and their combustion products: a view through carbon isotopes [J]. *Combustion Theory and Modelling*, 2006, **10**(5): 831-841.
- [45] 刘刚, 李久海, 徐慧, 等. 秸秆烟尘和灰烬中元素碳的稳定同位素组成 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1680-1687.
- [46] Górka M, Lewicka-Szczebak D. One year spatial and temporal monitoring of concentration and carbon isotopic composition of atmospheric CO₂ in a Wrocław (SW Poland) city area [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, **35**: 7-13.
- [47] Górka M, Jędrysek M O. δ¹³C of organic atmospheric dust deposited at Wrocław (SW Poland): critical remarks on the passive method [J]. *Geological Quarterly*, 2008, **52**(2): 115-126.

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caofeidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea natallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrated Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppe	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources; Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行