

西安市 2016—2017 年大气化石源 CO₂ 的 ¹⁴C 示踪研 究与来源的初步分析

侯瑶瑶^{1,2},周卫健^{1,2},程 鹏^{1,2},熊晓虎^{1,2},周 杰^{1,2},吴书刚^{1,2},杜 花^{1,2}, 卢雪峰^{1,2},付云翀^{1,2} 1.中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室,西安 710061 2.陕西省加速器质谱技术及应用重点实验室,西安加速器质谱中心,西安 710061

摘 要: 14 C 是研究城市中化石能源碳排放状况的有效手段;认识化石源 CO₂ (CO_{2n})的主要来源将有利于针对性地制定减排方案。本文利用分子筛主动吸附采样方法对西安市大气 CO₂进行了连续积时采样,并利用 AMS- 14 C 示踪方法,研究了西安市 2016—2017 年CO_{2n}的浓度变化,同时基于CO_{2n}与大气污染物的同源性,对CO_{2n}的主要来源进行了定性分析。2016年1月至2017年1月,西安大气 Δ^{14} C 季节变化显著,变化范围是 (-1.00 ± 2.84)‰—(-187.25 ± 3.62)‰,平均值为 (-63.20 ± 17.35)‰,相对于 2012—2013年的平均值 (-41.3 ± 27.4)‰ 有明显的下降。CO_{2n}变化范围是 (6.91 ± 1.94)—(105.60 ± 3.09) µmol·mol⁻¹,呈显著的夏季低、冬季高的季节变化特征,与前人研究结果一致。CO_{2n}与 SO₂ 及 NO₂浓度总体上呈相同的季节变化特征,但与两者的相关性存在季节差异:在春夏季,CO_{2n}与 SO₂ Q NO₂浓度总体上呈相同的改变使得采样点(O_{2n} 与 NO₂ ($R^2=0.73$, p<0.01)的相关性更为显著。可能是由于大气扩散条件的改变使得采样点(CO_{2n}) 的影响,而秋冬季节,受到不利于扩散的气象条件的影响,化石源 CO₂ 可能主要受到工业燃煤(高空排放)的影响,而秋冬季节,受到不利于扩散的气象条件的影响,化石源 CO₂ 可能主要受到采样点周围交通源(近地面排放)的影响。该研究结果可为CO_{2n}的源解析研究及大气 CO₂样 品采集提供参考。

关键词: AMS-¹⁴C 示踪; 分子筛; 大气 Δ^{14} C; 化石源 CO₂; 季节变化

Tracing study and source analysis of atmospheric fossil fuel CO_2 by radiocarbon and air pollutants in Xi'an, China

HOU Yaoyao^{1, 2}, ZHOU Weijian^{1, 2}, CHENG Peng^{1, 2}, XIONG Xiaohu^{1, 2}, ZHOU Jie^{1, 2}, WU Shugang^{1, 2}, DU Hua^{1, 2}, LU Xuefeng^{1, 2}, FU Yunchong^{1, 2}

State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China
Shaanxi Key Laboratory of Accelerator Mass Spectrometry Technology and Application, Xi'an Accelerator Mass Spectrometry Center, Xi'an 710061, China

收稿日期: 2019-06-25; 录用日期: 2019-07-29; 网络出版: 2019-08-07

Received Date: 2019-06-25; Accepted Date: 2019-07-29; Online first: 2019-08-07

基金项目:国家自然科学基金委项目(41730108);大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0105-02)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41730108); National Research Program for Key Issues in Air Pollution Control (DQGG0105-02)

通信作者:周卫健, E-mail: weijian@loess.llqg.ac.cn

Corresponding Author: ZHOU Weijian, E-mail: weijian@loess.llqg.ac.cn

- **引用格式:**侯瑶瑶,周卫健,程 鹏,等.2020.西安市2016—2017年大气化石源CO2的¹⁴C示踪研究与来源的初步分析[J]. 地球环境学报, 11(1):90-98.
- Citation: Hou Y Y, Zhou W J, Cheng P. 2020. Tracing study and source analysis of atmospheric fossil fuel CO₂ by radiocarbon and air pollutants in Xi'an, China [J]. *Journal of Earth Environment*, 11(1): 90–98.

Abstract: Background, aim, and scope Anthropogenic combustion of fossil fuel has emitted large quantities of CO₂ to the atmosphere, which is closely related to global warming. More than 70% of global fossil fuel CO₂ $(CO_{2_{\infty}})$ emissions are concentrated in urban areas. Therefore, quantifying $CO_{2_{\infty}}$, especially in the urban areas, is essential for us to formulate emission reduction strategies and understand earth's carbon cycle. CO_{2r} contains no ¹⁴C because the half-life of ¹⁴C (5730 years) is much less than the age of fossil fuels. The difference between the ¹⁴C compositions of CO₂ derived from fossil fuels and from modern CO₂ sources is huge and this contrast makes ¹⁴C a unique tracer for quantifying CO_{2x} . Xi'an is the largest city in northwestern China. As the region's energy consumption is dominated by fossil fuels, the city's rapid development has consumed large amounts of fossil fuels. Thus, there is a need to understand the atmospheric CO₂₀ emission and its main source in Xi'an, China. Materials and methods In this study, we used self-designed active absorption system with a molecular sieve to continuously collect atmospheric CO₂ samples from January 2016 to January 2017 in Xi'an. This active absorption system is based on the pressure gradient produced by the water flowing out of a glass bottle drop by drop. The samples were collected at a flow rate of 5 mL \cdot min⁻¹. When sampling finished, the molecular sieve device was inserted into the tube furnace and connected to the vacuum system with a metal joint to desorb and purify CO_2 by cryogenic trapping. The purified CO_2 was converted into graphite using the Zn-Fe method, in which Zn power is used as a reductant and Fe as a catalyst. The graphite was then pressed into an aluminum holder for ¹⁴C measurements using 3 MV accelerator mass spectrometer (AMS) in Xi'an, China, with a precision of 2‰ for ¹⁴C measurement. The atmospheric CO₂ concentrations were measured using a Picarro G2131-i CO₂ Isotopic Analyzer. *Results* From January 2016 to January 2017, the atmospheric Δ^{14} C in Xi'an fluctuated significantly, ranging from (-1.00 ± 2.84) % to (-187.25 ± 3.62) %; and the average is (-63.20 ± 17.35) %, which had a significant decline compared with the average value (-41.3 ± 27.4) % during 2012-2013. The concentrations of $CO_{2_{ff}}$ showed significantly seasonal variations, and varied from (6.91±1.94) µmol·mol⁻¹ (July 2016) to $(105.60 \pm 3.09) \text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ (January 2017). The average concentration in winter ((53.22 \pm 3.09)) 11.78) μ mol·mol⁻¹) was significantly higher than that in summer ((15.16±6.63) μ mol·mol⁻¹). *Discussion* Based on the homology between $CO_{2_{or}}$ and air pollutants, we analyzed the relationships between $CO_{2_{or}}$ and air pollutants to figure out the main sources of CO_{2_o}. The concentrations of CO_{2_o} shared a similar trend over study period with air pollutants. However, the relationships between CO_{2_o} and SO₂/NO₂ were different in different seasons. In spring and summer (from mid-March to August 2016), the concentrations of CO_{2x} showed stronge relationship with SO₂ (R^2 =0.47, p<0.01), and had a weak correlation with NO₂ (R^2 =0.28, p=0.02). In autumn and winter (from September 2016 to January 2017), the concentrations of CO₂₀ were strongly correlated with NO₂ and SO₂, but the correlation with NO₂ was more significant ($R^2=0.73$, p<0.01), and the correlation with SO₂ was relatively weak ($R^2=0.46$, p<0.01). This may be due to the different atmospheric diffusion conditions affected the contribution of industrial coal consumpution, which is maily from high-altitude point source (power plants), and the contribution of vehicles emissions to the CO_{2_{rr}} at sampling site. In spring and summer, atmospheric diffusion condition was conducive for vertical mixing and horizontal delivery of air pollutants, CO2 at sampling site may be mainly affected by coal consumption emissions; in the autumn and winter, due to the adverse diffusion conditions, such as calm winds, the contribution of vehicle exhaust to CO2r may significantly increase. Conclusions AMS-14C is an effective way to quantify CO2 emitted by fossil fuel consumption in cities. From January 2016 to January 2017, CO_{2m} concentrations showed significantly seasonal variations in Xi'an, with lowest values in summer and highest values in winter. By the relationships between CO_{2r} and air pollutants, this study qualitatively analyzed the main sources of CO2, in different seasons. Due to the different atmospheric diffusion conditions, in spring and summer, CO2, at the sampling site may be mainly affected by industrial coal combustion, while in autumn and winter, mainly by vehicles emissions. Recommendations and *perspectives* This study helps us to understand the seasonal variation characteristics of atmospheric $CO_{2_{ff}}$. And the homology between $CO_{2_{ff}}$ and air pollutants will provide us a new idea for source analysis of $CO_{2_{ff}}$. Moreover, it's important for us to select an appropriate sampling site in order to accurately analyse the impact of specific emission sources on $CO_{2_{ff}}$.

Key words: AMS-¹⁴C tracing; molecular sieve; atmospheric Δ^{14} C; fossil fuel CO₂; seasonal variation

大量化石能源消耗排放的 CO₂ 是全球大气 CO₂浓度增加的主要原因,与全球气候变暖密切相 关(IPCC, 2013)。目前,化石源 CO₂(CO_{2n}) 排放已成为大气中最大的净碳通量(Palstra et al, 2008),由于全球 70% 以上的化石源碳排放量 集中在城市区域且城市仍在不断扩张,城市中 的碳排放在全球碳循环中扮演着越来越重要的 角色(Duren and Miller, 2012; Mitchell et al, 2018)。定量研究城市中CO_{2n}的排放状况对研究 全球碳循环、制定有效碳减排政策具有重要意义。

¹⁴C 是监测大气中化石源 CO, 的有效手段 (Levin et al, 1989; Levin et al, 2008; Turnbull et al, 2009; Djuricin et al, 2012)。¹⁴C的半衰期 为 5730 年 (Godwin, 1962),地球上天然的¹⁴C 来源于宇宙热中子和大气中氮的相互作用, 生成 后的¹⁴C被氧化成¹⁴CO₂,参与到碳的地球化学循 环过程。而化石燃料经上百万年埋藏后其中的¹⁴C 已衰变完全,其燃烧释放的 CO2 不含¹⁴C。化石 源 CO₂的排放会造成大气中 CO₂浓度升高,并稀 释大气中¹⁴C,使得大气中¹⁴C水平降低,通常称 为苏斯效应(Suess, 1955; Tans et al, 1979)。 因此通过测定大气中 CO_2 的 $\Delta^{l4}C$ 值,便可定量 大气中CO2。的浓度。目前¹⁴C示踪方法已广泛应 用于不同区域内 CO_{2_n} 排放状况的研究,如 CO_{2_n} 的时空变化研究 (Kuc et al, 2003; Levin et al, 2003; Turnbull et al, 2009; Molnár et al, 2010; Beramendi-Orosco et al, 2015),¹⁴C观测与模型 模拟相结合的传输过程研究 (Riley et al, 2008; Feng et al, 2018)。此外,还有研究将¹⁴C与¹³C 等稳定同位素相结合来对化石源 CO2 进行源解析 (Meijer et al, 1996; Pataki, 2003; Lopez et al, 2013; Newman et al, 2016),从而进一步认识 CO2。的主要来源,以更有针对性地制定减排方案。 ¹³C方法主要是基于煤、石油、天然气的¹³C组成 的差异。由于能源消费结构的差异,国外研究者通 常忽略燃煤排放而只考虑石油和天然气对CO2。的 贡献,因此可借助¹³C方法对CO2,来源进行区分。

而煤炭在我国仍是最主要的能源,同时石油和天然气的消耗量也在逐年增加,使得我国城市CO₂和的来源较为复杂(王鹏,2018)。因此对CO₂来源的进一步区分仍需要进行深入探索和研究。

由于城市中化石源CO₂主要来源于工业生产、 交通及居民生活中化石能源的使用,这也是大气污 染物的重要来源(Zhao et al, 2013)。Lopez et al (2013)对巴黎的CO₂_n及 NO_x进行了同步观测, 发现两者存在同样的日变化特征,即在早上出现 浓度峰值,中午浓度显著下降,基于CO₂_n与 NO_x 的对比分析,该研究认为CO₂_n的浓度变化主要受 到机动车排放的影响。Niu et al (2018)研究发现 在北京和厦门地区CO₂_n与空气质量指数(AQI)及 污染物浓度(PM_{2.5}, PM₁₀及 CO)存在显著的相 关性,并利用 AQI 及污染物浓度的线性相关关系 间接示踪了CO₂_n的日变化及月变化,其中基于 CO 浓度计算获取的CO₂_n数据与¹⁴C 方法得到的CO₂_n一 致性较高。

基于上述研究结果,认为化石源 CO₂ 与大气 污染物浓度的关系或许可以为化石源 CO₂ 的来源 解析提供新的思路。本文对西安市大气 CO₂ 进行 了连续积时采样,通过¹⁴C 示踪方法来研究CO₂。的 变化特征,并通过与采样期间大气污染物浓度的 对比分析来定性研究CO₂。的主要来源。

1 采样与分析方法

1.1 大气 CO₂ 样品采集

西安是我国西北部最大的中心城市,2018年 末常住人口达1000.37万人(http://www.xa.gov.cn/ sq/csgk/rkzk/1.html/)。西安地处关中平原,南部 为秦岭山脉,西北部为黄土高原。城市受东亚季 风的影响,属暖温带半湿润大陆性季风气候,年 平均气温和降水量分别为15.8℃和456 mm,主导 风向是东北风(西安市统计局和国家统计局西安 调查队,2017)。

采样点(图 la)位于中国科学院地球环境研 究所岩心库大楼6楼,距地面高度约25m,周围

第1期

侯瑶瑶,等:西安市 2016—2017 年大气化石源 CO₂的¹⁴C 示踪研究与来源的初步分析

无建筑物遮挡,空气流通良好。周边区域主要为 住宅、高校和办公等。研究所西北和西南方向为 城市道路(直线距离小于 200 m)。2016 年 1 月 至 2017 年 1 月使用自主设计的分子筛主动吸附 采样法进行大气积时样品的采集(Cheng et al, 2017),采样装置如图 1b 所示。初期采样时长设 置为 10 d,后期为提高样品分辨率,设置为 5 d。 分子筛主动吸附采样法原理是:水流出容器后会 形成容器内低外高的压力差,外部气体则会从入 口"主动进入"装置,流经分子筛管时其中的 CO₂ 则被分子筛吸附;调节水流速度可控制分子筛的碳 吸附速率;将流出的水引入另一相同容器内,通过 更换容器便可实现样品的连续收集和水的循环利 用。采样时水流速度控制在 5 mL·min⁻¹,碳吸附 速率 CO₂ 约 1.24 mg C·d⁻¹。采样完成后将分子筛 管置于马弗炉内并接入真空纯化系统,于 550℃条 件下进行解吸附并纯化 CO₂。之后使用 Zn-Fe 法将 纯化的 CO₂ 还原成石墨(Slota et al, 1987),制 成靶后于西安加速器质谱中心的 3 MV 多核素分析 用加速器质谱仪(Accelerator mass spectrometer, AMS)(HVEE,荷兰)上进行¹⁴C 测定,测量精 度约 2‰(Zhou et al, 2007)。采样期间的大气 CO₂ 浓度由位于同一采样点的 Picarro G2131-i 型 CO₂ 碳同位素分析仪(Picarro 公司,美国)测定。



图 1 采样点(a)及采样装置(b)示意图



大气污染物浓度数据来自兴庆小区监测站 点,距离采样点约4km(数据来自http://www. aqistudy.cn/)。

1.2 化石源CO₂₁的计算

样品 ¹⁴C 含量一般用 Δ¹⁴C 表示,它是指样品 ¹⁴C/¹²C 比值与国际绝对放射性碳标准 ¹⁴C/¹²C 比值 的千分偏差(Stuiver and Polach, 1977),公式如下:

$$\Delta^{14} C = \left[\frac{\binom{(^{14}C/^{12}C)_{SN}}{(^{14}C/^{12}C)_{abs}} - 1\right] \times 1000\%$$
(1)

式中: (¹⁴C/¹²C)_{SN} 是指样品经同位素分馏校正后的 ¹⁴C/¹²C 比值; (¹⁴C/¹²C)_{abs} 是指国际绝对放射性碳 标准¹⁴C/¹²C比值。

化石源 CO₂ 的计算采用三分法,即认为现代 观测到的大气中 CO₂ (CO_{2obs})主要由三部分组成: 大气本底 CO₂ (CO_{2bg})、化石燃料源 CO₂ (CO_{2r}) 和 生 物 源 CO₂ (CO_{2bio})。其¹⁴C 组 成 分 别 为 $\Delta_{obs}, \Delta_{bg}, \Delta_{ff}, \Delta_{bio}, 根据质量守恒定律得到以下$ 方程:

$$\mathrm{CO}_{2_{obs}} = \mathrm{CO}_{2_{bg}} + \mathrm{CO}_{2_{ff}} + \mathrm{CO}_{2_{bio}} \tag{2}$$

$$\Delta_{obs} CO_{2_{obs}} = \Delta_{bg} CO_{2_{bg}} + \Delta_{ff} CO_{2_{ff}} + \Delta_{bio} CO_{2_{bio}}$$
(3)

由于化石燃料中 ${}^{14}C$ 已衰变完全,化石源 CO₂的 Δ_{ff} =-1000‰,对于已知CO_{2nt}的大气样品,则联

合公式 (2)、公式 (3) 得到公式 (4):

$$CO_{2_{ff}} = \frac{CO_{2_{obs}}(\Delta_{obs} - \Delta_{bg})}{\Delta_{ff} - \Delta_{bg}} - \frac{CO_{2_{bio}}(\Delta_{bio} - \Delta_{bg})}{\Delta_{ff} - \Delta_{bg}}$$
(4)

由于生物源CO_{2bio}包括植物自养呼吸、土壤有 机质分解、生物质燃烧等,来源较为复杂, Δ_{bio} 很 难测定,一般认为 Δ_{bio} 近似等于 Δ_{bg} (Levin et al, 2003; Turnbull et al, 2006; Zhou et al, 2014), 因此得到公式 (5):

$$CO_{2_{ff}} = \frac{CO_{2_{obs}}(\Delta_{obs} - \Delta_{bg})}{(\Delta_{ff} - \Delta_{bg})}$$
(5)

CO_{2_{obs}}为采样点大气 CO₂ 浓度; Δ_{bg} 分别选取 海南七仙岭(18°42′08″N, 109°48′36″E) 2015 年 冬季、2016 年夏季及冬季的大气 Δ¹⁴C 值。

2 结果与讨论

2.1 大气 Δ^{14} C 及化石源 CO₂ 浓度变化

2016 年 1 月 至 2017 年 1 月,西安大气 Δ¹⁴C 值季节变化显著(图 2),其变化范围是(-1.00± 2.84)‰ —(-187.25±3.62)‰,最高值和最低值 分别出现在 2016 年 7 月和 2017 年 1 月,冬季 大气 Δ^{14} C 值相对于夏季明显偏负。2016 年 1 月 至 7 月 大 气 Δ^{14} C 值 由 (-92.05±2.32)‰ 升 高 至 (-1.00±2.84)‰; 7 月 至 翌 年 1 月 呈 下 降 趋 势。 大气 Δ^{14} C 全年平均值为 (-63.20±17.35)‰,与西 安 2012—2013 年的平均值 (-41.3±27.4)‰ (Zhou et al, 2014)相比明显偏负。

化石源 CO₂则呈显著的夏季低、冬季高的季节 变化特征(图2),最低值为(6.91±1.94)µmol·mol⁻¹ (2016年7月),最高值为(105.60±3.09)µmol·mol⁻¹ (2017年1月)。冬季及夏季CO_{2n}浓度平均值分别为 (53.22±11.78)µmol·mol⁻¹、(15.16±6.63)µmol·mol⁻¹, 差值为(38.06±18.56)µmol·mol⁻¹。相对于夏季, CO_{2n}在冬季的变化幅度也更为显著。CO_{2n}浓度的 季节变化特征与西安 2012—2013 年(Zhou et al, 2014)及海德堡(Levin et al, 2003)、北京(Niu et al, 2016)等城市的研究结果相一致。2016—2017 年CO_{2n}浓度平均值为(35.39±17.35)µmol·mol⁻¹,相对 于 2012—2013年的平均浓度((34.2±9.5)µmol·mol⁻¹) 没有显著变化,且与 2014年北京CO_{2n}的平均浓度 ((39.7±36.1)µmol·mol⁻¹)无显著差异,但显著高于 厦门((13.6±12.3)µmol·mol⁻¹)(Niu et al, 2016)。





那么,2016—2017 年采样点CO₂的主要来源 是什么?引起其显著的季节性变化的主要因素是 什么?有待于进一步分析讨论。

2.2 化石源 CO₂ 与大气污染物浓度关系

选择研究时段内兴庆小区监测点的 AQI (空 气质量指数)、NO₂ 及 SO₂ 数据来进行对比分析。

95

如图 3 所示, AQI、NO₂ 及 SO₂ 与化石源 CO₂ 具有 相同的季节变化特征,且CO₂₁与 AQI (r=0.923, p<0.01),NO₂ (r=0.851,p<0.01),SO₂ (r= 0.692, *p*<0.01)均呈显著的正相关关系。说明西 安CO₂, 与大气污染物浓度的季节变化存在相同的 影响因素。



图 3 化石源 CO₂ 浓度、AQI、NO₂ 及 SO₂ 浓度变化 Fig.3 Variations of fossil fuel-derived CO₂, AQI, NO₂ and SO₂

此外, CO₂,与 AQI、NO₂及 SO₂浓度在春 夏季和秋冬季节存在不同的变化过程:在春夏季 (2016年3月中旬至2016年8月), AQI较低, 空气质量良好时, CO2,浓度变化相对平稳, 且 NO2 及 SO2 浓度也较少出现大幅度的波动; 在秋冬季 (2016年9月至2017年1月), AQI值显著增加, 污染天气增多时, CO2, NO2 及 SO2 浓度也显著 增加, 尤其在进入供暖期之后, 浓度变化幅度更 为显著,并多次同步出现浓度峰值。由于在短时 间内, 排放量相对稳定的情况下, 大气污染物浓 度的显著升高主要受不利于扩散的气象条件的影 响,因此秋冬季CO2,及污染物浓度的变化可能受 气象条件的影响较大;而在大气扩散条件良好时, 如春夏季, CO₂₀及污染物的变化可能主要受排放 量变化的影响。因此,对春夏季及秋冬季的数据 分别进行了线性回归分析,以进一步探讨CO,与 大气污染物的浓度关系。

线性回归分析结果(图4)表明: $CO_{2_{n}}$ 与 SO₂及NO₂浓度的相关性在春夏季和秋冬季呈 现出较大的差异。2016年3—8月, $CO_{2_{n}}$ 与SO₂ (R^2 =0.47, p < 0.01)的相关性较强,而与NO₂的相关较弱(R^2 =0.28, p=0.02);在2016年9月至2017年1月,CO_{2n}与NO₂和SO₂均有较强的相关性,但与NO₂的相关性更为显著(R^2 =0.73,p < 0.01),与SO₂的相关性相对较弱(R^2 =0.46,p < 0.01)。

由于西安大气中 SO₂ 主要来源于热电厂等工 业燃煤排放,NO₂ 主要来源于机动车排放(Wang et al, 2015),因此,CO₂ⁿ与 NO₂ 及 SO₂ 相关性 的变化可能反映了采样点CO₂ⁿ的主要来源的变 化。热电厂燃煤排放的 SO₂属于高空排放,且研 究表明在冬季供暖期,热电厂燃煤排放的 SO₂ 在 距地面 200-600 m 高度浓度较大,且风速越小 时,扩散程度越低(张延丽,2013);而机动车 排放的 NO₂ 主要集中于近地面。因此认为工业燃 煤和机动车排放的CO₂ⁿ也存在不同的空间分布特 征。谢绍文(2016)通过 δ^{13} C 方法初步判定了西 安市区内不同楼层高度CO₂ⁿ的主要来源,认为近 地面CO₂ⁿ主要受到机动车尾气释放的影响,随着 高度升高,燃煤的影响逐渐增大。

第1期



图 4 春夏季 (a, b) 及秋冬季 (c, d) 化石源 CO_2 与 SO_2 及 NO_2 相关性 Fig.4 Correlations between CO_{2w} and SO_2 , NO_2 in spring and summer (a, b) and in autumn and winter (c, d)

此外,关于西安大气污染物的研究表明,相 对于春夏季节,西安秋冬平均风速小,静风、逆 温天气频发,边界层较低(Wang et al, 2015;张 雅斌等,2016),这些气象条件加上西安不利于 扩散的地形因素,大大制约了污染物的水平传输 和垂直扩散。同理,气象条件的改变也会影响热 厂、电厂等高空排放及机动车近地面排放的污染 物及CO₂₀的扩散和传输。

本研究中大气 CO₂采样点距地面约 25 m, CO_{2n}与 SO₂、NO₂浓度的相关性变化可能是由于大 气扩散条件的改变影响了燃煤(高空排放)和机 动车(近地面排放)对采样点化石源CO_{2n}的相对 贡献量。春夏季节,由于大气垂直扩散及水平输 送能力较强,工业燃煤排放的CO_{2n}与 SO₂在城市 区域扩散范围较大,采样点CO_{2n}可能主要受到燃 煤排放的影响,因此CO_{2n}与 SO₂的相关性更强; 而在秋冬季节,由于静风天气等不利于扩散的气 象条件的影响,燃煤排放对采样点CO_{2n}的影响减 弱,采样点周围的机动车近地面排放对CO_{2n}的贡 献则相对增强,因此CO_{2n}与 NO₂相关性更为显著, 此外,由于机动车排放强度不会出现较大的变化,那么CO₂,在冬季短时间内的显著变化可能主要受 到气象条件的影响。

结合谢绍文(2016)的研究结果,本文认为, 由于工业燃煤排放及交通源排放的特征不同,使 得不同高度上CO₂,的来源存在差异;同时,由于 受到大气扩散条件的影响,同一采样点CO₂,的来 源也会产生变化。因此,在进行大气 CO₂ 样品采 集时,要根据研究需求及气象条件选取合适的采 样高度,以更为准确地反映特定排放源对于CO₂, 的影响。

3 结论

通过 AMS-¹⁴C 方法,研究了西安市 2016— 2017 年化石源 CO₂ 的浓度变化。CO_{2n}呈现显著 的夏季低、冬季高的季节变化特征,与前人的研 究结果相同。冬季及夏季CO_{2n}浓度平均值分别为 (53.22±11.78) µmol·mol⁻¹、(15.16±6.63) µmol·mol⁻¹, 差值为 (38.06±18.56) µmol·mol⁻¹,季节差异显著。

CO2₆与AQI、NO2及SO2呈显著正相关,反

第1期

侯瑶瑶,等:西安市 2016—2017 年大气化石源 CO2 的¹⁴C 示踪研究与来源的初步分析

映了CO2。与大气污染物的同源性。CO2。与污染物 浓度总体上呈相同的季节变化特征:相对于春夏 季, CO, 及污染物在秋冬季浓度较高且变化幅度 较大,并多次同步出现浓度峰值。CO2。与 SO2 及 NO₂的相关性也存在季节上的差异:在春夏季, CO, 与 SO, 的相关性较强, 而与 NO, 的相关较 弱;在秋冬季, $CO_{2_{rr}}$ 与 NO_2 的相关性更为显著, 而与 SO₂ 的相关性相对较弱。可能是由于大气扩散 条件的改变使得采样点CO2。的来源发生了变化。 由于春夏季,大气扩散条件良好,电厂等工业燃煤 排放(高空排放)的CO2。与SO2在城市区域扩散 范围较大,采样点CO2,可能主要受到燃煤排放的影 响,因此CO2,与SO2的相关性更强;而在秋冬季, 由于静风天气等不利于扩散的气象条件的影响,采 样点周围机动车近地面排放可能对CO2。的贡献更为 显著,因此CO2,与NO2相关性也更为显著。通过 CO2。与污染物的浓度关系,定性分析了不同季节采 样点CO2。可能的主要来源,可以为CO2。的源解析及 大气 CO₂ 的样品采集提供参考。

参考文献

- 王 鹏. 2018. 基于碳同位素示踪和统计数据方法的城市 大气 CO₂ 来源特征研究——以西安市为例 [D]. 北 京:中国科学院大学. [Wang P. 2018. A study on the source characteristics of atmospheric carbon dioxide in Xi'an, China, based on the carbon isotopic tracing and statistics data methods [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences.]
- 西安市统计局,国家统计局西安调查队.2017.西安统计 年鉴——2017[M].北京:中国统计出版社.[Xi'an Municipal Bureau of Statistics, NBS Survey Office in Xi'an. 2017. Xi'an statistical yearbook—2017 [M]. Beijing: China Statistics Press.]
- 谢绍文. 2016. 陕西省典型区域化石源 CO₂ 垂直高度变化的 ¹⁴C 示踪研究 [D]. 北京:中国科学院大学. [Xie S W. 2016. Radiocarbon (¹⁴C) tracing the vertical variations offossilderived CO₂ in typical area of Shaanxi Province [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences.]
- 张雅斌,林 琳,吴其重,等.2016. "13•12" 西安重污染 气象条件及影响因素 [J]. 应用气象学报,27(1):35-46. [Zhang Y B, Lin L, Wu Q Z, et al. 2016. Meteorological conditions and impact factors of a heavy air pollution process at Xi'an in December 2013 [J]. Journal of Applied

Meteorological Science, 27(1): 35-46.]

- 张延丽 . 2013. 西安市集中供热烟气排放及扩散研究 [D]. 西 安 : 长 安 大 学 . [Zhang Y L. 2013. The research about Xi'an concentrated heating flue gas emission and diffusion [D]. Xi'an: Chang'an University.]
- Beramendi-Orosco L, Gonzalez-Hernandez G, Martinez-Jurado A, et al. 2015. Temporal and spatial variations of atmospheric radiocarbon in the Mexico City metropolitan area [J]. *Radiocarbon*, 57(3): 363–375.
- Cheng P, Wu S G, Fu Y C, et al. 2017. Low-flow pressure gradient pumping for active absorption of CO₂ on a molecular sieve [J]. *Radiocarbon*, 59(2): 281–291.
- Djuricin S, Xu X M, Pataki D E. 2012. The radiocarbon composition of tree rings as a tracer of local fossil fuel emissions in the Los Angeles basin: 1980—2008 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D12). DOI: 10.1029/2011JD017284.
- Duren R M, Miller C E. 2012. Measuring the carbon emissions of megacities [J]. *Nature Climate Change*, 2(8): 560–562.
- Feng T, Zhou W J, Wu S G, et al. 2018. Simulations of summertime fossil fuel CO₂ in the Guanzhong basin, China [J]. Science of the Total Environment, 624: 1163–1170.
- Godwin H. 1962. Half-life of radiocarbon [J]. Nature, 195(4845): 984.
- Kuc T, Rozanski K, Zimnoch M, et al. 2003. Anthropogenic emissions of CO₂ and CH₄ in an urban environment [J]. *Applied Energy*, 75(3/4): 193–203.
- Levin I, Hammer S, Kromer B, et al. 2008. Radiocarbon observations in atmospheric CO₂: determining fossil fuel CO₂ over Europe using Jungfraujoch observations as background [J]. Science of the Total Environment, 391(2/3): 211-216.
- Levin I, Kromer B, Schmidt M, et al. 2003. A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO₂ over Europe by ¹⁴CO₂ observations [J]. *Geophysical Research Letters*, 30(23). DOI: 10.1029/2003GL018477.
- Levin I, Schuchard J, Kromer B, et al. 1989. The continental European Suess effect [J]. *Radiocarbon*, 31(3): 431–440.
- Mitchell L E, Lin J C, Bowling D R, et al. 2018. Longterm urban carbon dioxide observations reveal spatial and temporal dynamics related to urban characteristics and growth [J]. *Proceedings of the National Academy* of Sciences of the United States of America, 115(12):

2912-2917.

- Molnár M, Major I, Haszpra L, et al. 2010. Fossil fuel CO₂ estimation by atmospheric ¹⁴C measurement and CO₂ mixing ratios in the city of Debrecen, Hungary [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286(2): 471–476.
- Niu Z C, Zhou W J, Feng X, et al. 2018. Atmospheric fossil fuel CO₂ traced by ¹⁴CO₂ and air quality index pollutant observations in Beijing and Xiamen, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(17): 17109–17117.
- Niu Z C, Zhou W J, Wu S G, et al. 2016. Atmospheric fossil fuel CO_2 traced by $\Delta^{14}C$ in Beijing and Xiamen, China: temporal variations, inland/coastal differences and influencing factors [J]. *Environmental Science & Technology*, 50(11): 5474–5480.
- Palstra S W L, Karstens U, Streurman H J, et al. 2008. Wine ethanol ¹⁴C as a tracer for fossil fuel CO₂ emissions in Europe: measurements and model comparison [J]. *Journal* of Geophysical Research Atmospheres, 113(D21). DOI: 10.1029/2008JD010282.
- Riley W J, Hsueh D Y, Randerson J T, et al. 2008. Where do fossil fuel carbon dioxide emissions from California go? An analysis based on radiocarbon observations and an atmospheric transport model [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 113(G4). DOI: 10.1029/2007JG000625.
- Slota P J Jr, Jull A J T, Linick T W, et al. 1987. Preparation of small samples for ¹⁴C accelerator targets by catalytic reduction of CO [J]. *Radiocarbon*, 29(2): 303–306.

Suess H E. 1955. Radiocarbon concentration in modern wood [J].

Science, 122(3166): 415-417.

- Tans P P, de Jong A F M, Mook W G. 1979. Natural atmospheric ¹⁴C variation and the Suess effect [J]. *Nature*, 280(5725): 826–828.
- Turnbull J C, Miller J B, Lehman S J, et al. 2006. Comparison of ¹⁴CO₂, CO, and SF₆ as tracers for recently added fossil fuel CO₂ in the atmosphere and implications for biological CO₂ exchange [J]. *Geophysical Research Letters*, 33(1). DOI: 10.1029/2005GL024213.
- Turnbull J C, Rayner P, Miller J B, et al. 2009. On the use of ¹⁴CO₂ as a tracer for fossil fuel CO₂: quantifying uncertainties using an atmospheric transport model [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 114(D22). DOI: 10.1029/2009JD012308.
- Wang P, Cao J J, Tie X X, et al. 2015. Impact of meteorological parameters and gaseous pollutants on PM_{2.5} and PM₁₀ mass concentrations during 2010 in Xi'an, China [J]. *Aerosol* and Air Quality Research, 15(5): 1844–1854.
- Zhao B, Wang S X, Wang J D, et al. 2013. Impact of national NO_x and SO_2 control policies on particulate matter pollution in China [J]. *Atmospheric Environment*, 77: 453–463.
- Zhou W J, Lu X F, Wu Z K, et al. 2007. New results on Xi'an-AMS and sample preparation systems at Xi'an-AMS center [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 262(1): 135–142.
- Zhou W J, Wu S G, Huo W W, et al. 2014. Tracing fossil fuel CO_2 using $\Delta^{14}C$ in Xi'an City, China [J]. *Atmospheric Environment*, 94: 538–545.