

北京市和厦门市大气 CO₂ 浓度及 δ¹³C 值变化特征

冯雪^{1,2,3,4}, 王森^{1,2}, 牛振川^{3,4}

1. 西北大学 城市与环境学院, 西安 710127
2. 西北大学 陕西省地表系统与环境承载力重点实验室, 西安 710127
3. 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
4. 西安加速器质谱中心, 西安 710061

摘要: 本文对北京市和厦门市大气 CO₂ 及 δ¹³C 进行观测, 研究内陆城市和沿海城市 CO₂ 浓度及 δ¹³C 的季节和昼夜变化规律及影响因素, 以为政府制定碳减排政策提供科学依据。北京市和厦门市 CO₂ 浓度均呈现秋冬季高于春夏季, 而 δ¹³C 秋冬季低于春夏季, 季节差异原因可能是秋冬大气边界层降低, 化石燃料消耗增加, 贫¹³C 的 CO₂ 气体大量排放。观测期间, 两个城市日变化模式均表现为 CO₂ 夜间高于白天, δ¹³C 夜间低于白天; 且在早晚交通高峰时段, 两地 CO₂ 浓度均有不同程度升高, 而 δ¹³C 有不同程度降低。冬季, 北京市由于受西、北部高山阻挡, 在东南风条件下使得其夜间大气 CO₂ 浓度显著增高, δ¹³C 值则显著降低。根据两地新增 CO₂ 的 δ¹³C 值 (δ_s) 推测, 北京市受到煤炭燃烧贡献较大, 厦门市季节差异较大, 推测受植物排放 CO₂ 速率及气象条件等共同影响。

关键词: 大气 CO₂ 浓度; δ¹³C; 季节变化; 昼夜变化; Keeling 曲线

Variational characteristics of CO₂ concentrations and δ¹³C values at the urban sites in Beijing and Xiamen, China

FENG Xue^{1,2,3,4}, WANG Sen^{1,2}, NIU Zhenchuan^{3,4}

1. College of Urban and Environmental Sciences, Northwest University, Xi'an 710127, China
2. Shaanxi Key Laboratory of Earth Surface System and Environmental Carrying Capacity, Northwest University, Xi'an 710127, China
3. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China
4. Xi'an Accelerator Mass Spectrometry Center, Xi'an 710061, China

Abstract: Background, aim, and scope To mitigate the global warming, more and more attention of the environmental scientists are focused on atmospheric CO₂ increase. Urban areas are hotspots of anthropogenic CO₂ emission sources. It is necessary to monitor the feature of CO₂ variations in urban areas. The data of CO₂ concentration and the stable carbon isotope ratio (δ¹³C) are important for CO₂ reduction in urban areas. Therefore, the variation in CO₂ and δ¹³C in urban areas are observed in this paper. The study presented the data

收稿日期: 2018-01-18; 录用日期: 2018-03-30

Received Date: 2018-01-18; Accepted Date: 2018-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41573136, 41773141); 中国科学院“西部之光”(XAB2014A02); 中国科学院青年创新促进会 (2016360)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41573136, 41773141); CAS “Light of West China” Program (XAB2014A02); Youth Innovation Promotion Association CAS (2016360)

通信作者: 王森, E-mail: wangsen@nwu.edu.cn

Corresponding Author: WANG Sen, E-mail: wangsen@nwu.edu.cn

引用格式: 冯雪, 王森, 牛振川. 2018. 北京市和厦门市大气 CO₂ 浓度及 δ¹³C 值变化特征 [J]. 地球环境学报, 9(4): 316–322.

Citation: Feng X, Wang S, Niu Z C. 2018. Variational characteristics of CO₂ concentrations and δ¹³C values at the urban sites in Beijing and Xiamen, China [J]. Journal of Earth Environment, 9(4): 316–322.

of atmospheric CO₂ concentrations and δ¹³C values at the urban sites in the inland city of Beijing and in the coastal city of Xiamen, to study the seasonal and diurnal variation in CO₂ concentration and δ¹³C during 2014, and their key factors. **Materials and methods** In this study, we measured the CO₂ concentration and its δ¹³C at the urban sampling sites in Beijing and Xiamen, respectively. Beijing is a typical inland city, which is located in the northwest of the North China Plain, surrounded by West Mountain and Jundu Mountain. It is the center of the Beijing-Tianjin-Hebei metropolitan region, with a population of more than 20 million. Xiamen is one of the cities in southeast coastal areas, facing the Taiwan Strait, with a resident population of more than 4 million. There is no direct pollution sources around the sampling sites in Beijing and Xiamen. We used aluminum foil sampling bags to collect the air samples and collected 144 urban air samples in this study. The CO₂ concentrations and δ¹³C of samples were measured by the Picarro G2131- I CO₂ Isotopic Analyzer (Picarro Inc.) with cavity ring down spectroscopy (CRDS). This analyzer has a characteristic of highly linearity and accuracy in CO₂ and δ¹³C measurements (error < 0.1‰). The CO₂ and δ¹³C value for each sample was measured for 6 minutes, and the average of the data from the last 4 min was used, to avoid equipment instability created by dead volumes when switching a new sample. **Results** The results showed that the CO₂ concentrations in Beijing and Xiamen were high in fall and winter, and low in spring and summer, but the δ¹³C values are low in fall and winter, and high in spring and summer during the period of our study. Diurnal observations at the urban sites in Beijing and Xiamen showed low CO₂ concentrations and high δ¹³C values in the daytime, while high CO₂ concentrations and low δ¹³C values in the night. Additionally, morning and afternoon rush hour peaks were observed. **Discussion** The sampling site in Beijing and Xiamen displayed much higher CO₂ increase and lower δ¹³C values than the background site of Waliguan. The obvious difference of CO₂ concentration and δ¹³C values between sampling site and background station may be from the influence of regional emission, so it is necessary to analyze the regional emission sources. Keeling plot method by the additional stable carbon isotope ratio produced by a local source (δ_s) showed that the increased CO₂ in Beijing is mainly affected by coal combustion. The δ_s in Xiamen was influenced by fossil fuel like coal and oil in summer, and the reduction of respiration of plants and the change of weather condition during winter is the main reason for the variation in δ_s in Xiamen. **Conclusions** The reason for the variation atmospheric CO₂ in the inland city of Beijing and the coastal city of Xiamen were influenced by multivariate factors such as emission sources, height of the vertical mixing, wind direction and topography. **Recommendations and perspectives** Using stable carbon isotope technology can understand the main sources of increased atmospheric CO₂, but there is still some uncertainty. ¹⁴C tracing was needed to further quantify the fossil source CO₂ in the future.

Key words: atmospheric CO₂ concentration; stable carbon isotope; seasonal variation; diurnal variation; Keeling plot

CO₂浓度的快速增长已经引起科学界的普遍关注。研究表明,近八十万年以来,气温几乎与CO₂浓度同步变化(Lüthi et al, 2008)。近130年(1880—2012年)全球地表平均温度升高约0.85℃,同时大气CO₂浓度也由工业革命前的280.0 ppm (ppm=μL·L⁻¹,下同)增长到2017年的404.0 ppm (Goast Project, 2017)。目前,国际社会普遍认为以CO₂为主的温室气体排放是造成全球增温的重要原因(Rosa and Ribeiro, 2001; WMO, 2015)。CO₂过量排放会加剧全球变暖程度,导致海平面上升、海水酸化、生物多样性锐减等众多

问题(IPCC, 2014)。为了减缓大气增温幅度,各国家和地区都在致力于加强国际间合作,针对气候变化制定合理减排措施。2015年12月在巴黎气候大会上通过了《巴黎协议》,其目的在于将本世纪的增温幅度控制在工业化前水平2℃以内,并努力将气温升幅控制在1.5℃之内,大气CO₂浓度水平不应超过450.0 ppm (UNFCCC, 2015)。因此,对于不同区域CO₂浓度及其来源研究是制定合理碳减排政策的基础,也是减缓大气CO₂浓度增长的前提。

CO₂及其稳定碳同位素(¹³C)分布具有区域

性差异,其浓度的变化状况能够反映出不同区域大气受自然和人为活动影响的程度。Keeling (1958) 率先在 Mauna Loa 等地对 CO₂ 浓度进行连续监测,发现 CO₂ 浓度变化遵循一定的季节变化规律。造成 CO₂ 季节变化的因素可能包括植被的年际循环以及人类活动的影响 (Keeling, 1961; IPCC, 2014)。城市是人类活动密集区域,其排放的 CO₂ 占总人为排放量的 70% 左右 (Satterthwaite, 2008)。城市 CO₂ 浓度通常在人口最为密集的市中心最高,邻近郊区较低,周边乡村地区通常接近背景地区 CO₂ 水平 (Pataki et al, 2007; Büns and Kuttler, 2012)。CO₂ 的 δ¹³C 可以用来估算城市地区光合作用、土壤呼吸、化石燃料燃烧等的相对贡献 (Clark-Thorne and Yapp, 2003; Widory and Javoy, 2003; Bush et al, 2007; Pataki et al, 2007; Newman et al, 2013)。对城市大气 CO₂ 浓度及 δ¹³C 进行观测有助于辨别城市 CO₂ 的不同来源,为控制城市地区 CO₂ 浓度的增长提供理论依据 (Moore, 2015)。

北京市和厦门市作为典型的内陆和沿海城市,在能源消费结构上具有一定相似性,本文在北京市、厦门市选取同一类型的城市点进行比较,采样点周边环境相近,可以代表其所在城区的空气水平,对研究内陆城市和沿海城市的 CO₂ 及 δ¹³C 的变化特征及影响因素有一定的科学意义。

1 采样与分析方法

1.1 采样地点

北京市位于华北平原西北部,西部有西山,北部有军都山,是京津冀区域的核心城市;2014年能源消费总量达 6831.2 万吨标准煤,其中化石能源消费占能源消费总量的 74.0% (北京市统计局和国家统计局北京调查总队, 2015)。厦门市位于福建省东南沿海地区,面临台湾海峡,2014年化石能源消费约占耗能万吨以上工业企业主要能源消费量的 79.5% (厦门市统计局和国家统计局厦门调查队, 2015)。

采样点分别位于北京市海淀区中国科学院生态环境研究中心 15 m 高处 (40.01°N, 116.35°E) 和厦门市思明区瑞景小学 18 m 高处 (24.48°N, 118.16°E)。两采样点周边主要为住宅、学校、商业区等,均无直接污染源。通过对这两个典型地点进行 CO₂ 及 δ¹³C 观测有助于理解内陆城市和沿海城市大气 CO₂ 的浓度水平、变化特征及来源。

1.2 样品采集时间及方法

使用 5 L 铝箔采样袋 (大连, 德霖) 进行大气样品瞬时采集,每个样品采集约 10 min。大气样品分为两个部分:一是季节变化样品,自 2014 年 1 月至 12 月,每月中旬选择天气状况良好 (无雨、雪天气) 且不连续的两天进行样品采集,记录风速、温度等气象数据,采样时间为北京时间 10:00,按照春季 (3、4、5 月)、夏季 (6、7、8 月)、秋季 (9、10、11 月)、冬季 (12、1、2 月) 将样品进行季节划分;二是日变化样品,在 1 月、6 月各选择天气状况良好的两天进行大气样品连续采集,一个日变化采样周期为 24 小时,自 08:00 开始至次日 06:00 结束,采样间隔 2 小时。日变化样品共采集 8 天,北京市和厦门市各采集 4 天,其中 1 月和 6 月分别采集 2 天。

1.3 大气 CO₂ 浓度测量及 δ¹³CO₂ 分析方法

¹³C 是碳的稳定性同位素,也是 CO₂ 的重要示踪元素,样品中 ¹³C 的水平一般用标准物质的相对比值 δ 表示 (‰):

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{std}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

公式中: ¹³C/¹²C 表示重同位素与轻同位素的摩尔比率;下标 sample、std 分别代表样品及标准物质;碳同位素使用的国家标准是 PDB (美国南卡罗来纳州白垩系皮狄组美洲拟箭石的鞘,碳酸钙样品) (杨杰东和徐世进, 2007)。

采用 Picarro G2131-I 型 CO₂ 碳同位素分析仪测定大气中的 ¹³CO₂、¹²CO₂ 及 δ¹³C 值 (美国, Picarro 公司)。该同位素分析仪基于光谱扫描光腔衰荡原理 (CRDS, cavity ring-down spectroscopy),能够在变化的环境条件下,实现 CO₂ 的精确测量,误差水平低 (误差 <0.1‰),线性关系高 (Crosson, 2008)。每个大气样品测试 6 分钟,剔除前 2 分钟因换样得到的不稳定数据,计算后 4 分钟 CO₂ (扣除 H₂O 后的 CO₂ 浓度) 和 δ¹³C 的平均值。

2 结果与讨论

2.1 大气 CO₂ 浓度和 δ¹³C 季节变化特征

利用所测得的数据与瓦里关本底站进行比较 (瓦里关站数据来自美国国家大气和海洋管理局地球系统研究实验室),2014 年北京市 ((442.3±39.0) ppm) 和厦门市 ((421.3±17.9) ppm) 的 CO₂

浓度年均值均高于瓦里关站(398.7±4.1)ppm,差值分别为(43.4±38.7)ppm、(22.0±17.9)ppm。北京市(-11.3‰±1.5‰)和厦门市(-10.3‰±1.0‰)的δ¹³C年均值均低于瓦里关站(-8.5‰±0.2‰),分别低约2.8‰±1.6‰、1.8‰±1.0‰(GMD ESRL, 2014)。与其他城市如洛杉矶、盐湖城、埃森市、东京等城市CO₂浓度与背景站点的比较结果相似(Moriwaki et al, 2006; Pataki et al, 2007; Newman et al, 2008; Büns and Kuttler, 2012)。瓦里关本底站作为我国唯一的全球本底观测站,其观测结果可以代表北半球中纬度地区大气CO₂浓度水平,其距离采样点较远,不受采样点周边区域CO₂影响。北京市和厦门市与瓦里关站差异较大的原因可能在于其受人类活动影响显著,化石燃料燃烧产生的贫δ¹³C的CO₂气体进入大气中,使CO₂浓度增长,δ¹³C值降低。

使用Origin软件绘制北京市、厦门市采样点的CO₂及δ¹³C季节变化图(图1)。2014年北京市CO₂浓度冬季最高,为(483.7±38.9)ppm,夏季最低,为(411.4±18.9)ppm($p<0.05$),均值为(442.7±38.7)ppm;δ¹³C变化范围在-14.7‰—-8.7‰,均值为-11.3‰±1.5‰,季节波动幅度较大,全年最低值出现在冬季($p<0.05$)。厦门市CO₂浓度均值为(421.3±17.9)ppm,季节变化幅度较小($p>0.05$);δ¹³C变化范围在-12.8‰—-8.6‰,均值为-10.3‰±1.0‰,其中夏季δ¹³C值最高,秋冬季较低。冬季北京市CO₂浓度显著高于厦门市,δ¹³C显著低于厦门市,主要原因可能在于北京冬季供暖排放大量化石源CO₂,加之冬季大气边界层降低,CO₂更易累积(Niu et al, 2016)。

2.2 大气CO₂浓度和δ¹³C日变化特征

在观测期间,北京市和厦门市采样点的CO₂浓度及δ¹³C日变化规律明显,CO₂浓度均为夜间高于白天;δ¹³C值均为夜间低于白天(图2),这一昼夜变化模式与美国芝加哥、中国长三角等地区的观测结果一致(浦静姣等, 2012; Moore, 2015)。此外,观测期间两采样点在08:00及18:00左右CO₂浓度上升,δ¹³C有所下降,与早晚交通高峰期吻合,可能与交通流量增大有关。

6月时,北京市和厦门市CO₂浓度日均值分别为(411.7±12.9)ppm和(410.1±8.4)ppm;δ¹³C日均值分别为-10.4‰±0.9‰和-9.3‰±0.4‰,

两地的日变化差异相对较小。在1月,北京市与厦门市日变化差异明显,CO₂浓度日均值分别为(508.0±38.9)ppm、(430.8±7.8)ppm;δ¹³C日均值分别为-13.9‰±0.8‰、-11.6‰±0.4‰,推测可能是与北京市供暖季大量化石燃料消耗有关。

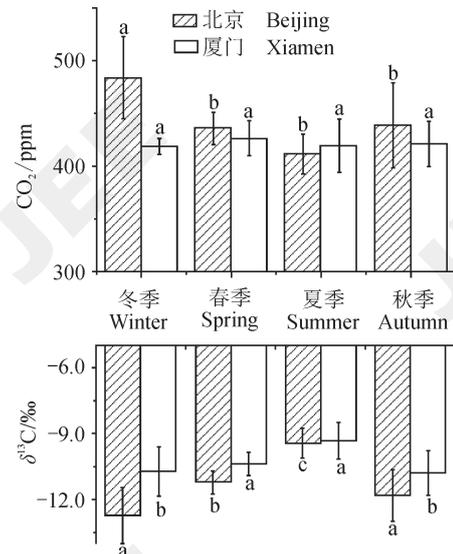


图1 北京市、厦门市采样点CO₂浓度季节变化
Fig.1 Seasonal variations in CO₂ concentrations at the urban sites in Beijing and Xiamen

厦门市冬季CO₂日变化浓度略高于同一时刻的夏季;北京市则显著高于同一时刻的夏季,且在夜间(02:00)差值最大,达到(73.8±23.4)ppm,其冬夏差异较大的原因可能是夜间混合层高度降低,冬季取暖造成化石源CO₂排放增多,此外观测期间北京夜间风向由西北风转为东南风,西部、北部山脉阻隔使CO₂扩散不利,累积形成高值。

2.3 区域CO₂排放源的δ¹³C(δ_s)特征

Keeling曲线结合CO₂浓度与稳定性同位素技术,假设背景大气和区域排放贡献的CO₂在观测期间不发生改变,则得到的城市CO₂浓度是背景CO₂浓度与区域排放CO₂浓度之和(公式(2))(Keeling, 1958, 1961; Keeling et al, 1976),基于同位素质量守恒,得到(公式(3)):

$$C_m = C_{bg} + C_s \quad (2)$$

$$\delta_m C_m = \delta_{bg} C_{bg} + \delta_s C_s \quad (3)$$

$$\delta_m = C_{bg}(\delta_{bg} - \delta_s)(1/C_m) + \delta_s \quad (4)$$

其中:C和δ分别表示CO₂和δ¹³C,下标m、bg和s分别表示观测值、本底值和区域排放值。结合公式(2)、公式(3)推导出截距为δ_s的线性混合模

型(公式(4)),其中 δ_s 表示城市生态系统中多个 CO_2 排放源混合后的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,可能是不同来源如化石燃料燃烧、植物光合呼吸作用等产生的 $\delta^{13}\text{C}$ 的混合值(Miller and Tans, 2003)。

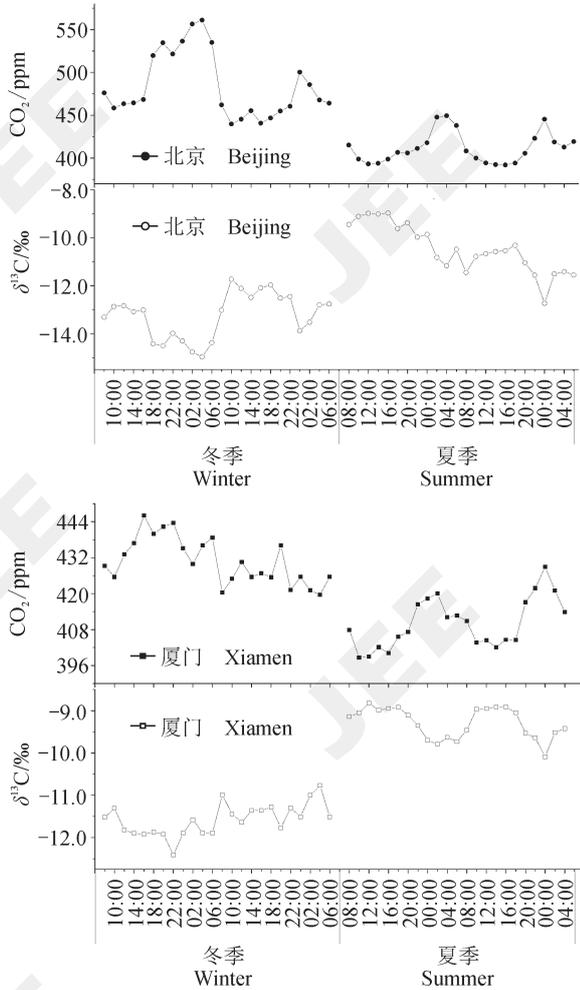


图2 北京市和厦门市采样点典型日变化大气 CO_2 浓度及 $\delta^{13}\text{C}$ 值

Fig.2 Diurnal variations in CO_2 concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ values at the urban sites in Beijing and Xiamen

本文使用北京市和厦门市 CO_2 及 $\delta^{13}\text{C}$ 日变化夜间数据,以减少植物光合作用的影响,根据不同化石燃料燃烧产生的 $\delta^{13}\text{C}$ 之间的差异,以进一步区分其不同来源。煤、天然气、石油、 C_3 植物、 C_4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 范围分别在 -25.2% — -24.4% 、 -40.2% — -30.8% 、 -19.0% — -39.0% 、 -22.0% — -34.0% 和 -9.0% — -19.0% (Andres et al, 1996; Deines, 1980; Widory and Javoy, 2003)。

如图3所示,利用Keeling曲线法对北京市及厦门市冬夏季日变化夜间数据(22:00—06:00)

进行分析,北京市冬季、夏季的 δ_s 分别为 -25.9% ($R^2=0.97$)、 -24.5% ($R^2=0.90$)。北京市冬夏季 δ_s 差异较小,接近于煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,推测北京市新增 CO_2 的主要来源为煤等化石燃料的燃烧,这与我国目前的能源消耗结构仍以煤炭为主有关(2014年全国煤炭消费量占全国能源消费的66.0%),北京市2014年煤炭消费量为1736.5万吨,占全市化石燃料总消费量的40%左右,煤炭燃烧产生的 CO_2 不可小视(国家统计局,2015;北京市统计局和国家统计局北京调查总队,2015)。厦门市夏季、冬季的 δ_s 分别为 -26.1% ($R^2=0.71$)、 -32.2% ($R^2=0.85$),差异较大(约 -6.0%)。夏季时厦门市 δ_s 值接近煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 水平,这与厦门市能源消耗以煤炭为主相符合(厦门市2014年能源消耗以煤炭为主,约占总能源消费量的75.9%);冬季 δ_s 为 -32.2% ,相对偏负,可能是冬季温度相对降低,植物排放速率变化,植物呼吸产生的 CO_2 变少,大气中植物源 $\delta^{13}\text{C}$ 占比减少,使 δ_s 值偏负。大气 CO_2 浓度与 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化与气象条件也有一定关系,厦门市6月受季风影响,空气对流快,且最多风向为东南偏东,受到来自海洋的气团影响,而海-气交换对大气 $\delta^{13}\text{C}$ 的影响较小(Keeling and Shertz, 1992);1月最多风向为东北偏东,可能受到厦门市东北方向城市大气影响。

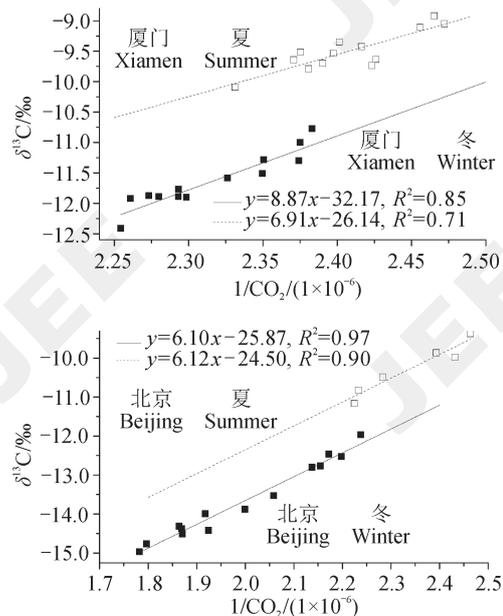


图3 厦门市采样点和北京市采样点大气 CO_2 浓度的倒数与 $\delta^{13}\text{C}$ 值线性回归关系

Fig.3 Correlation of CO_2 concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ values in Beijing and Xiamen

3 结论

北京市和厦门市大气CO₂浓度高于瓦里关本底站点,其受自然和人为因素的共同影响,特别是受化石源CO₂排放的影响。北京市及厦门市采样点的δ¹³C均为秋冬季低、春夏季高,北京市季节波动幅度更大,其受人类活动影响程度更高。两采样点CO₂及δ¹³C值的日变化规律均为夜间高白天低,早晚高峰时段有较明显的峰值;同期冬季北京市CO₂浓度明显高于厦门市,这与冬季供暖燃烧化石燃料,以及风向、地形和大气边界层高度有关。Keeling曲线法表明,北京市新增CO₂受煤炭燃烧影响较大。厦门市冬夏季的δ_s的来源有较大区别,夏季可能受煤炭等化石燃料燃烧及生态系统影响,冬季除了化石燃料影响外,还与植物生长速率及气象条件息息相关。稳定碳同位素技术可以了解城市主要化石能源利用变化,但仍存在较多不确定性,未来还需要进一步利用¹⁴C等方法进一步量化化石源CO₂浓度,定量解析大气CO₂的不同来源。

参考文献

北京市统计局,国家统计局北京调查总队. 2015. 北京统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社.[Beijing Municipal Bureau of Statistics, Survey Office of the National Bureau of Statistics in Beijing. 2015. Beijing statistical yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press.]

国家统计局. 2015. 中国统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社.[National Bureau of Statistics of China. 2015. China statistical yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press.]

浦静姣,徐宏辉,顾骏强,等. 2012. 长江三角洲背景地区CO₂浓度变化特征研究[J]. 中国环境科学, 32(6): 973-979. [Pu J J, Xu H H, Gu J Q, et al. 2012. Study on the concentration variation of CO₂ in the background area of Yangtze River Delta [J]. *Journal of China Environmental Science*, 32(6): 973-979.]

厦门市统计局,国家统计局厦门调查队. 2015. 厦门经济特区年鉴[M]. 北京:中国统计出版社.[Xiamen Municipal Bureau of Statistics, Survey Office of the National Bureau of Statistics in Xiamen. 2015. Yearbook of Xiamen special economic zone 2015 [M]. Beijing: China Statistics Press.]

杨杰东,徐世进. 2007. 同位素与全球环境变化[M]. 北京:地质出版社:9-11. [Yang J D, Xu S J. 2007. Isotopes and global environmental changes [M]. Beijing: Geological

Publishing House: 9-11.]

Andres R J, Marland G, Fung I, et al. 1996. A 1°×1° distribution of carbon dioxide emissions from fossil fuel consumption and cement manufacture, 1950-1990 [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(3): 419-429.

Büns C, Kuttler W. 2012. Path-integrated measurements of carbon dioxide in the urban canopy layer [J]. *Atmospheric Environment*, 46: 237-247.

Bush S E, Pataki D E, Ehleringer J R. 2007. Sources of variation in δ¹³C of fossil fuel emissions in Salt Lake City, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 22: 715-723.

Clark-Thorne S T, Yapp C J. 2003. Stable carbon isotope constraints on mixing and mass balance of CO₂ in an urban atmosphere: Dallas metropolitan area, Texas, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 18: 75-95.

Crosson E R. 2008. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor [J]. *Applied Physics B*, 92: 403-408.

Deines P. 1980. Chapter 9-the isotopic composition of reduced organic carbon [J]. *Terrestrial Environment A*, 1: 329-406.

GMD ESRL. 2014 [2017-11-06]. National Oceanic and Atmospheric Administration, U.S. Department of Commerce [DB/OL]. [ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/data/trace_gases/co2/flask/surface/co2_wlg_surface-flask_1_ccgg_nonth.txt](http://ftp.cmdl.noaa.gov/data/trace_gases/co2/flask/surface/co2_wlg_surface-flask_1_ccgg_nonth.txt).

Goast Project. 2017 [2017-11-06]. Whole atmosphere monthly mean CO₂ concentration [DB/OL]. http://www.gosat.nies.go.jp/newpdf/whole-atmosphere_monthly_mean_co2_February2017.txt.zip.

IPCC. 2014. Climate Change 2014: Mitigation of climate change. Contribution of working group III to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [R]. Cambridge, United Kingdom and New York, USA: Cambridge University Press.

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

Keeling C D. 1958. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 13(4): 322-334.

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

Keeling R F, Shertz S R. 1992. Seasonal and interannual

- variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon cycle [J]. *Nature*, 358(6389): 723–727.
- Lüthi D, Le F M, Bereiter B, et al. 2008. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000—800,000 years before present [J]. *Nature*, 453(7193): 379–382.
- Miller J B, Tans P P. 2003. Calculating isotopic fractionation from atmospheric measurements at various scales [J]. *Tellus Series B: Chemical & Physical Meteorology*, 55(2): 207–214.
- Moore J. 2015. Seasonally varying contributions to urban CO₂ in the Chicago, Illinois, USA region: Insights from a high-resolution CO₂ concentration and $\delta^{13}\text{C}$ record [J]. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 843–918.
- Moriwaki R, Kanda M, Nitta H. 2006. Carbon dioxide build-up within a suburban canopy layer in winter night [J]. *Atmospheric Environment*, 40: 1394–1407.
- Newman S, Jeong S, Fischer M L, et al. 2013. Diurnal tracking of anthropogenic CO₂ emissions in the Los Angeles basin megacity during spring 2010 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13: 4359–4372.
- Newman S, Xu X M, Affek H P, et al. 2008. 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*, 113: D23304. DOI: 10.1029/2008JD009999.
- Niu Z C, Zhou W J, Wu S G, et al. 2016. Atmospheric fossil fuel CO₂ traced by $\Delta^{14}\text{C}$ in Beijing and Xiamen, China: temporal variations, inland/coastal differences and influencing factors [J]. *Environmental Science & Technology*, 50(11): 5474–5480.
- Pataki D E, Xu T, Luo Y Q, et al. 2007. Inferring biogenic and anthropogenic carbon dioxide sources across an urban to rural gradient [J]. *Oecologia*, 152: 307–322.
- Rosa L P, Ribeiro S K. 2001. The present, past, and future contributions to global warming of CO₂ emissions from fuels [J]. *Climatic Change*, 48: 289–308.
- Satterthwaite D. 2008. Cities' contribution to global warming: notes on the allocation of greenhouse gas emissions [J]. *Environment and Urbanization*, 20(2): 539–549.
- UNFCCC. 2015 [2017-11-06]. Adoption of the Paris Agreement (Decision 1/CP.21) [R/OL]. http://unfccc.int/files/essential_background/convention/application/pdf/chinese_paris_agreement.pdf.
- Widory D, Javoy M. 2003. The carbon isotope composition of atmospheric CO₂ in Paris [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 215(1): 289–298.
- WMO. 2015. GHGs Bulletin: The state of greenhouse gases in the atmosphere using global observation through 2014 [R]. 2015–11.