#### DOI: 10.5846/stxb201601200132

张骁博,孙守家,郑宁,郭佳,舒健骅,李春友.北京市四环路及路旁绿地 CO<sub>2</sub>变化特征及来源分析.生态学报,2017,37(9): - . Zhang Xiaobo<sup>1</sup>, Sun Shoujia<sup>2</sup>, Zheng Ning<sup>2</sup>, Guo J, Shu J H, Li C Y.Atmospheric CO<sub>2</sub> Variations and Source Estimation at the Fourth Ring Road and Roadside Green-Space System in Beijing.Acta Ecologica Sinica,2017,37(9): - .

# 北京市四环路及路旁绿地 CO<sub>2</sub> 变化特征及来源分析

张骁博1,孙守家2,郑 宁2,郭 佳3,舒健骅4,李春友1,\*

1河北农业大学/园林与旅游学院,保定 071000

2 中国林业科学研究院林业研究所/国家林业局林木培育重点实验室,北京 100091

3 北京市园林科学研究院/园林绿地生态功能评价与调控技术北京市重点实验室,北京 100102

4 北京市园林科学研究院/绿化植物育种北京市重点实验室,北京 100102

**摘要**:城市大气中 CO<sub>2</sub>的变化特征及来源解析是制定节能减排措施的重要依据,本文对比非采暖季与采暖季北京市四环路(阜 通东大街-京密路)路旁及距离道路 100 m 绿地中不同高度大气中 CO<sub>2</sub>浓度,并利用 Keeling plot 方程结合 IsoSource 软件进行分 析,以期获得不同季节 CO<sub>2</sub>变化特征及定量估算其来源。结果表明,不同来源的 CO<sub>2</sub>中具有差异显著的δ<sup>13</sup>C值,其中:土壤呼吸 (-18.92‰)>植物呼吸(-23.40‰)>燃煤废气(-24.10‰)>机动车尾气(-28.14‰)>天然气废气(-33.34‰)。路旁和绿地的大 气 CO<sub>2</sub>浓度在采暖季中分别比非采暖季中高 26.2 和 41.2%,路旁与绿地的大气 CO<sub>2</sub>浓度在非采暖季中差异显著而采暖季中无 明显差异。在非采暖季中,CO<sub>2</sub>浓度在 6:00 和 20:00 时较高,路旁大气 CO<sub>2</sub>随高度升高而降低,绿地大气 CO<sub>2</sub>浓度在 8 m 处最 高,日变化明显。在采暖季中,CO<sub>2</sub>浓度与车流量有相似的日变化趋势,在 8:00 和 19:00 时较高,路旁和绿地处大气 CO<sub>2</sub>浓度都 随高度的升高而降低。路旁和绿地的大气 CO<sub>2</sub>来源差别明显,非采暖季中路旁大气 CO<sub>2</sub>主要来自于土壤和植物呼吸,在采暖季中路旁及绿地中大气 CO<sub>2</sub>的来源差别较小,主要来自于燃煤废气和机动车尾气。 **关键词**:城市生态系统;CO<sub>2</sub>浓度;δ<sup>13</sup>C;来源

# Atmospheric $CO_2$ variations and source estimation at the fourth ring road and roadside green-space system in Beijing

ZHANG Xiaobo<sup>1</sup>, SUN Shoujia<sup>2</sup>, ZHENG Ning<sup>2</sup>, GUO Jia<sup>3</sup>, SHU Jianhua<sup>4</sup>, LI Chunyou<sup>1,\*</sup>

1 Agricultural University of Hebei College of Landscape and Travel, Baoding, Hebei, 071000, China

- 2 Key Laboratory of Tree Breeding and Cultivation of State Forestry Administration, Research Institute of Forestry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China
- 3 Beijing Key Laboratory of Ecological Function Assessment and Regulation Technology of Green Space, Beijing Institute of Landscape Architecture, Beijing 100102, China4 Beijing Key Laboratory of Greening Plants Breeding, Beijing Institute of Landscape Architecture, Beijing 100102, China

Abstract: Knowledge of variations and sources of urban atmospheric  $CO_2$  is important to determine energy saving and emission reduction policies. In the present study, air  $CO_2$  concentration and stable carbon ( $\delta^{13}C$ ) isotope ratios on the Fourth Ring Road (FRR) and in the green-space system 100 m from FRR were measured using an off-axis integrated cavity output spectroscopy technique in heating and non-heating seasons. The  $CO_2$  variations and different source contributions were analyzed with the Keeling plot method and IsoSource software. The results showed  $CO_2$  from different sources had significantly different  $\delta^{13}C$  values. The  $\delta^{13}C$  values from high to low were noted from soil respiration (-18.92%), plant respiration (-23.40%), coal combustion exhaust gas (-24.10%), motor vehicle exhaust gas (-28.14%), and natural

基金项目:国家自然科学基金(31470705)和北京市自然科学基金(8132044)资助

收稿日期:2016-01-20; 网络出版日期:2016-00-00

<sup>\*</sup> 通讯作者 Corresponding author.E-mail: lchy0815@163.com

gas (-33.34%). The CO<sub>2</sub>concentrations of the FRR and green-space system in the heating season were 26.2 and 41.2% higher than those in the non-heating season, respectively. There was a significant difference of CO<sub>2</sub>concentration between the FRR and green-space system in the non-heating season, but no difference in the heating season. The CO<sub>2</sub>concentration had an obvious daily change and two peaks at 6:00 and 20:00 in the heating season. The CO<sub>2</sub>concentration of FRR was highest at the bottom of the observation tower and decreased with increased height, but the CO<sub>2</sub>concentration of the green-space system was highest at 8 m. In the heating season, the CO<sub>2</sub>concentration had two peaks at 8:00 and 19:00, with a similar daily trend to that of traffic volume. CO<sub>2</sub>concentrations of both the FRR and green-space systems. The CO<sub>2</sub> of the FRR was mainly from motor vehicle exhaust gases, but that of the green-space system mostly came from soil and plant respiration in the non-heating season. However, there was no difference in CO<sub>2</sub> sources between the FRR and green-space system soil and plant respiration in the non-heating season. However, there was no difference in CO<sub>2</sub> sources between the FRR and green-space system soil and plant respiration in the non-heating season. However, there was no difference in CO<sub>2</sub> sources between the FRR and green-space system constant of the space system, and most sources were coal-fired emissions and motor vehicle exhaust gases.

#### **Key Words**: Urban ecosystem; $CO_2$ concentration; $\delta^{13}C$ ; source apportionment

联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)2007年的报告指出:CO<sub>2</sub>浓度的显著升高所引发的全球变暖、海平面升高等环境问题已经严重制约城市的可持续发展,而城市大气 CO<sub>2</sub>的增长主要来自于化石燃料的燃烧<sup>[1]</sup>。有研究表明,仅占全球陆地面积 2.4%的城市区域却产生全球 80%的 CO<sub>2</sub>排放量<sup>[2]</sup>。进入 21 世纪后, 全球 CO<sub>2</sub>浓度平均每年升高约 1.8 μmol/mol<sup>[3]</sup>。2013年全球大气 CO<sub>2</sub>浓度突破 400 μmol/mol<sup>[4]</sup>,这数值相比 于工业革命之前升高近 120 μmol/mol<sup>[5]</sup>。北京市在 2013年的机动车拥有量约 543.7万辆<sup>[6]</sup>,煤炭年消耗量 约为 2600万吨<sup>[7]</sup>,天然气的消耗量逐年增加,城区 CO<sub>2</sub>浓度显著增加<sup>[8]</sup>。到供暖季节,天然气和煤炭大量消 耗增加 CO<sub>2</sub>排放,使环境问题尤为严重。相比于其他地区,城市具有低湿<sup>[9]</sup>、高温<sup>[10]</sup>、污染严重<sup>[11]</sup>等特殊的 大气环境,其碳循环过程极为复杂,掌握城市大气 CO<sub>2</sub>的变化特征,对认识和控制现有的环境问题、减少人类 活动对环境的负面影响具有参考意义<sup>[12]</sup>。然而,先前对城市碳循环的研究多集中于涡度方法<sup>[13,14]</sup>,在测定 CO<sub>2</sub>浓度和计算总量方面取得较多进展,但因方法所限尚不能定量区分其来源及比例。

CO<sub>2</sub>中含<sup>12</sup>C 和<sup>13</sup>C 两种稳定性同位素,其物理和化学性质上的不同,导致反应底物和生成产物在同位素 组成上出现差异<sup>[15]</sup>,这种差异可以用于生态系统中的碳交换研究<sup>[16]</sup>。Yakir 等<sup>[17]</sup>将碳同位素与 Keeling plot 方程结合来获得生态系统中不同组分的<sup>13</sup>C 比率,通过线性两端模型确定生态系统中碳的来源及各来源所占 比例。将碳同位素与 Keeling plot 方法引入城市生态系统中,可以弥补以往研究中对城市生态系统碳交换组 分无法区分的不足。国外科学家已经通过测定城市大气 CO<sub>2</sub>浓度和稳定同位素比率的变化来估算城市大气 CO<sub>2</sub>中化石燃料的贡献率<sup>[18,19]</sup>,而国内对这方面的研究相对较少<sup>[20]</sup>。

本研究以北京市四元桥周边空气为研究对象,通过离轴积分腔输出光谱技术(off-axis integrated cavity output spectroscopy, OA-ICOS)测定其 CO<sub>2</sub>浓度和δ<sup>13</sup>C 值,利用 Keeling plot 方程结合 IsoSource 软件对数据进行分析,旨在说明:1)四环路及路旁绿地中 CO<sub>2</sub>浓度变化特征;2)不同来源 CO<sub>2</sub>中的δ<sup>13</sup>C 值;3)不同季节空气 CO<sub>2</sub>中各 CO<sub>2</sub>来源及相对贡献率,以期为制定节能减排措施来改善城市生态环境和应对气候变化提供数据 支持。

# 1 材料与方法

#### 1.1 试验地概况

本试验在北京市的重要交通枢纽四元桥(116°27′E, 39°58′N)周边进行,地处交通干道,车流量较大,周边植物以高大乔木为主。观测塔设置在四环路(阜通东大街-京密路)旁及北京市园林科学研究院(Beijing Institute of Landscape Architecture,以下简称为 BILA)内距离四环路 100 m 的绿地中,分别命名为 T<sub>a</sub>和 T<sub>b</sub>(图

1)。在 T<sub>a</sub>高度 2、8、15 m 及 T<sub>b</sub>高度 2、8、15、20 m 处架设外径为 1/4 英寸的 EATON 管至地面,以便对不同高度的气体进行收集,管口统一朝向四环路一侧,如图 1 所示。



图 1 采样点分布示意图 Fig.1 Location of the observation site

#### 1.2 采样及测定方法

1.2.1 四环路车流量测定

对车流量的统计是在交通量较大的四环路主路(阜通东大街-京密路段),从 2015 年 9 月至 2016 年 1 月 每月选择一个工作日 6:00—20:00 时段使用计数器每半个小时对车流量进行一次五分钟的统计,将结果乘以 6 来得到半个小时的车流总量。

1.2.2 观测塔空气样品的收集及测定

空气样品取样在 2015 年 8 月至 2016 年 1 月进行,其中以 11 月 5 日北京市集中供暖为界,之前为非采暖 季,之后为采暖季。每月选择 1—2 个无风的典型晴天,在 11:00—13:00 间分别对 T<sub>a</sub>、T<sub>b</sub>高 2、8、15 m 及 T<sub>b</sub>高 20 m 处的空气进行收集,收集时用 FM2002-12V 微型真空泵(成都气海机电制造有限公司,中国)连接 EATON 管,先抽气 3 分钟以将原 EATON 管中气体排出,空气样品储存在 1L 的铝塑复合膜气体采样袋中(大连海德 科技有限公司,中国)待测。每个样点重复取样 6 次,采用往返采样方法,以减少取样时间不一致造成的试验 误差。此外,在非采暖季和采暖季对以上取样点进行 2 次 CO<sub>2</sub>浓度日变化取样,取样时间为当日 6:00—20:00 的整点时,取样方法同上,重复 5 次。

将待测的气体样品通过手动进样方式注入 CCIA-38EP-CO<sub>2</sub>稳定同位素分析仪(Los Gatos Research Inc., USA)中分析样品的 CO<sub>2</sub>浓度和<sup>13</sup>C 比率,使用前用已知 CO<sub>2</sub>浓度和 $\delta^{13}$ C 值的标准气体(北京理加联合科技有限公司,中国)进行标定,使用期间每测定 50 个样品进行 1 次标定。仪器采样频率为 1 Hz,CO<sub>2</sub>测定精度为 0.05  $\mu$ mol/mol, $\delta^{13}$ C 测定精度为 0.1‰。 $\delta^{13}$ C 为<sup>13</sup>C 的测定结果相对于 VPDB(Vienna Pee Dee Belemnite)的千分率(‰),公式为:

$$\delta^{13}C = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1\right) \times 1000 \tag{1}$$

其中, $R_{sample}$ 和 $R_{standard}$ 分别表示样品和标准物<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C的摩尔比率。

1.2.3 汽车尾气及天然气燃烧废气的收集及测定

将靠近4环路的大屯路隧道、慧忠路隧道按长度等分为5段,在4个等分点和两端进行气体取样。取样时间选择在车流量较大的7:00—9:00和17:00—19:00,每个样点重复取样3次。在试验地周边选取20户使用天然气灶具的家庭,对燃具灶燃烧天然气产生的废气进行收集,每户重复取样2次。CO<sub>2</sub>浓度及<sup>13</sup>C测定方法同1.2.2。

## 1.2.4 植物和土壤样品的收集和测定

2015 年 6 月及 2015 年 8 月对四元桥周边的优势树种,国槐(Sophora japonica)、银杏(Ginkgo biloba)、楸树 (Catalpa bungei)、五角枫(Acer mono)、毛白杨(Populus tomentosa)、垂柳(Salix babylonica)和小叶白蜡 (Fraxinus sogdiana)进行取样,分别在树木北侧和南侧各取 10—15 片树叶进行混合,每种植物重复 3 次。样 品取回清水洗净后在烘箱中 105 ℃杀青 1 小时,用 70 ℃烘干至恒重,粉碎过 80 目筛,过筛后的粉末待测。

2015 年 7 月对四元桥周边的北京市园林科学研究院绿地、四得公园绿地、太阳宫公园绿地等进行土壤取样。为尽可能减少土壤空间变异性的影响,每块绿地都以"S"型设置 5—7 个采样点,收集 5—20 cm 深度处的土壤。土壤样品取回自然风干后,以过量 0.1 mol/L 的稀盐酸浸泡 24 小时,去除样品中的碳酸盐,用清水冲洗若干次后过 80 目筛后待测。

将待测植物和土壤样品加入 Flash EA1112 HT 元素分析仪(Thermo Scientific Inc., USA)中高温还原为 CO<sub>2</sub>,用 DELTA V Advantage 质谱仪(Thermo Scientific Inc., USA)测定 CO<sub>2</sub>中的δ<sup>13</sup>C 值,测定精度为0.1‰。 **1.3** 数据处理

城市生态系统空气中的 CO<sub>2</sub>浓度增加主要源于化石燃料燃烧和自然生态系统呼吸。生态系统中 CO<sub>2</sub>浓度是大气本底浓度与增加源气体浓度之和,用公式表示为:

$$C_E = C_b + C_i \tag{2}$$

式中, $C_E$ 、 $C_b$ 和 $C_i$ 分别表示生态系统中的 CO<sub>2</sub>浓度、CO<sub>2</sub>浓度的本底值和增加的 CO<sub>2</sub>浓度。以同一高度的 CO<sub>2</sub> 浓度和 $\delta^{13}$ C 值作 keeling plot 方程,其截距即为生态系统 CO<sub>2</sub>的碳同位素组成 $\delta_E^{[17,21]}$ ,公式表示为:

$$\delta_E = C_b (\delta_b - \delta_i) \left(\frac{1}{C_E}\right) + \delta_i$$
(3)

式中, $\delta_{\rm E}$ 和 $C_{\rm E}$ 分别代表生态系统空气中的 $\delta^{13}$ C 值和 CO<sub>2</sub>浓度, $C_{\rm b}$ 和 $\delta_{\rm b}$ 分别为本底大气 CO<sub>2</sub>浓度和 $\delta^{13}$ C 值, $\delta_{\rm i}$ 表 示外源增加 CO<sub>2</sub>的 $\delta^{13}$ C 值。当 1/ $C_{\rm E}$ 趋于 0 时,有 $\delta_{\rm E} = \delta_{\rm i}$ 。基于方程(3),得到生态系统 CO<sub>2</sub>中的 $\delta^{13}$ C 值,以及 汽车尾气和天然气燃烧废气中 CO,的 $\delta^{13}$ C 值。

自然生态系统呼吸 CO<sub>2</sub>由土壤异养呼出的 CO<sub>2</sub>和植物自养呼出的 CO<sub>2</sub>组成,根据朱先进等<sup>[22]</sup>对森林、草 地生态系统各组分呼吸之间相互关系的研究,将城市自然生态系统中自养呼吸量占总呼吸量的值规定为 46%。Bowling 等<sup>[16]</sup>证明叶片呼吸产生的 CO<sub>2</sub>的 δ<sup>13</sup>C 值较光合产物高约 3‰,δ<sub>τ</sub>由以下公式获得:

$$\delta_T = 0.46(\delta_p + 3\%) + 0.54\,\delta_s \tag{4}$$

式中, $\delta_{T}$ 为城市绿地系统呼吸产生的 CO<sub>2</sub>中 $\delta^{13}$ C 值, $\delta_{p}$ 为植物叶片的 $\delta^{13}$ C 值, $\delta_{p}$ +3‰为植物叶片呼吸(自养呼吸)产生 CO<sub>2</sub>的 $\delta^{13}$ C 值, $\delta_{s}$ 为土壤(异养呼吸)的 $\delta^{13}$ C 值。

大气 CO2来源所占比例分析是基于稳定同位素的质量守恒公式,

$$\delta_E = f_b \,\delta_b + f_i \,\delta_i \tag{5}$$

式中, $f_b$ 和 $f_i$ 分别表示本底大气 CO<sub>2</sub>和外源增加 CO<sub>2</sub>在生态系统 CO<sub>2</sub>中所占的比例,且和为1。当来源于外源 增加 CO<sub>2</sub>比例趋于1即大气本底 CO<sub>2</sub>比例 $f_b$ =0时, $f \delta_E = \delta_i$ ,得到公式:

$$f_E = \delta_i = f_m \delta_m + f_c \delta_c + f_n \delta_n + f_s \delta_s + f_p (\delta_p + 3\%)$$
(6)

式中, $f_m$ , $f_c$ , $f_n$ , $f_s$ 和 $f_p$ 分别表示汽车尾气、天然气废气、燃煤废气、土壤呼吸和植物呼吸产生的 CO<sub>2</sub>在大气 CO<sub>2</sub> 增加量中所占的比例,且和为1, $\delta_m$ , $\delta_c$ , $\delta_n$ , $\delta_s$ ,和 $\delta_p$ 分别表示各自的 $\delta^{13}$ C 值。通过 IsoSource 模型按照指定增量 范围(1%)进行叠加运算,得到各 CO<sub>2</sub>来源贡献率出现频率的分布,将处于忍受范围内(±0.1‰)的组合进行 加权平均得到各 CO<sub>2</sub>来源在大气 CO<sub>2</sub>增加量中所占比例<sup>[23]</sup>。

11月5日进入采暖季之后的数据将燃煤废气作为来源分析,北京地区11月上旬大部分植物叶片开始变色、掉落,故11月2日以后分析来源时不包含植物呼吸。谭炯锐等<sup>[24]</sup>研究发现,北京地区进入12月以后的 冬季土壤呼吸速率仅为植物生长季的10%左右,因此在分析11月21日后数据时忽略土壤呼吸产生CO<sub>2</sub>造成 的影响。

使用 IBM SPSS Statistics 19 通过 38 检验法剔除异常数据,利用 IsoSource 软件对城市生态系统  $CO_2$ 中<sup>13</sup>C 的来源进行定量区分,用 Excel 2013 作图。

# 2 结果与分析

### 2.1 四环路车流量日变化分析

图 2 结果显示,不同时段四环路(阜通东大街-京 密路段)车流量差异明显。在 6:00—9:00 车流量迅速 增加,在 9:00 达到峰值,9:00—11:00 呈下降趋势, 11:00—12:00 逐渐上升,在 12:00 时达到第二个峰值, 随后 12:00—13:00 车流量迅速减少,13:00—16:00 保 持平稳,16:00—18:00 再次增加,18:00 左右达到第三 个峰值,18:00—20:00 时车流量逐渐减少。

2.2 CO<sub>2</sub>浓度变化特征分析

图 3 结果表明,2015 年 8 月 13 日至 2016 年 1 月 9 日 T<sub>a</sub>和 T<sub>b</sub>不同高度处 CO<sub>2</sub>浓度随时间呈较为明显的上 升趋势。相比于 8 月 13 日的数据,1 月 9 日 T<sub>a</sub>不同高 度处 CO<sub>2</sub>浓度平均升高约 26.2%,T<sub>b</sub>不同高度处 CO<sub>2</sub>浓 度平均升高约 41.2%。

在非采暖季中,T,和T,处CO,浓度差异明显,T,处



**图 2 四环路车流量日变化**(均值±标准差,n=4)



车流量统计时间为 2015 年 8 月 18 日、9 月 24 日、10 月 29 日及 11 月 11 日

CO<sub>2</sub>浓度随高度的升高而增加, T<sub>b</sub>处 CO<sub>2</sub>浓度在 8m 处最高、在 2、15 和 20 m 处随高度升高而增加。T<sub>a</sub>2、8、15 m 处的平均 CO<sub>2</sub>浓度分别比 T<sub>b</sub>2、8、15 m 处高 15.86、13.09 和 8.43%, 差值最大为 71.46 μmol/mol(2 m 处), 最 小为 31.2 μmol/mol(15 m 处)。T<sub>a</sub>处 CO<sub>2</sub>浓度最大值为 518.36 μmol/mol(2 m 处), 最小值为 427.83 μmol/mol (15 m 处); 2 m 处的平均 CO<sub>2</sub>浓度分别比 8 和 15 m 处高 0.37 和 6.81%。T<sub>b</sub>处 CO<sub>2</sub>浓度最大值为 453.84



图 3  $T_a$ 和  $T_b$ 不同高度处 CO<sub>2</sub>浓度月份变化(均值±标准差, n=6)

Fig.3 Monthly variations of CO<sub>2</sub> concentration at different height of  $T_b$  and  $T_b$  (mean±sd, n=6)

http://www.ecologica.cn

μmol/mol(8 m)处,最小值为 398.42 μmol/mol(20 m 处);2 m 处的平均 CO<sub>2</sub>浓度比 8 m 处低 1.99%,与 15 和 20 m 处仅相差 0.06 和 1.23 μmol/mol。

在采暖季中,  $T_a$ 和  $T_b$ 处  $CO_2$ 浓度差异较小, 在  $T_a$ 和  $T_b$ 处  $CO_2$ 浓度都呈现随高度增加而增加的趋势。 $T_a2$ 、 8、15 m 处的平均  $CO_2$ 浓度分别比  $T_b2$ 、8、15 m 处高 4.29、1.79 和 1.03%, 差值最大为 46.55 µmol/mol(2 m 处), 最小为-8.21 µmol/mol(8 m 处)。  $T_a$ 处  $CO_2$ 浓度最大值为 568.57 µmol/mol(2 m 处), 最小值为 534.72 µmol/mol(15 m 处), 2 m 处的平均  $CO_2$ 浓度分别比 8 和 15 m 处高 1.15 和 2.57%。  $T_b$ 处  $CO_2$ 浓度最大值为 568.48 µmol/mol(2 m 处), 最小值为 507.83 µmol/mol(15 m 处), 2 m 处的平均  $CO_2$ 浓度分别比 8 和 15 m 处高 1.15 和 2.57%。  $T_b$ 处  $CO_2$ 浓度最大值为 568.48 µmol/mol(2 m 处), 最小值为 507.83 µmol/mol(15 m 处), 2 m 处的平均  $CO_2$ 浓度分别比 8 和 15 m 处高 1.30 和 0.59%, 比 20 m 处高 0.42%。

图 4 所示,在非采暖季中,T<sub>a</sub>处 CO<sub>2</sub>浓度随采样高度升高而降低,且随时间变化而发生改变,CO<sub>2</sub>浓度在 6:00—8:00 稳定在 467.86 μmol/mol 左右,8:00—11:00 逐渐下降,在 11:00 达到第一个谷值,约 427.79 μmol/mol,11:00—14:00 缓慢上升,在 14:00 左右达到峰值,约 439.89 μmol/mol,14:00—17:00 变化较小, 17:00—20:00 逐渐升高至 469.03 μmol/mol。T<sub>b</sub>处与 T<sub>a</sub>处不同,在 7:00—17:00 时不同高度处的 CO<sub>2</sub>浓度差 别明显不明显,且在该时间段内 CO<sub>2</sub>浓度的日变化不明显,仅在 6:00—7:00 时有明显下降,在 17:00—20:00 时有明显上升,而在 6:00—7:00 和 17:00—20:00 时间段内,表现出随高度升高而升高的趋势,在 6:00 和 20:00时,T<sub>b</sub>8 m 处的 CO<sub>2</sub>浓度与其他高度相差较大,分别达到 428.01 和 458.60 μmol/mol,比同时段 T<sub>b</sub>2、15 和 20 m 处的平均值高 17.61 和 30.92 μmol/mol。

在采暖季中, T<sub>a</sub>与 T<sub>b</sub>除 18:00—20:00 间有较大差值外, 其余时间 CO<sub>2</sub>浓度差别不明显, 日变化均表现为 6:00—8:00 升高, 在 8:00 达到第一个峰值(约 636.47 μmol/mol); 8:00—11:00 下降, 在 11:00 达到第一个谷 值(约 536.47 μmol/mol); 11:00—14:00 升高, 在 13:00 左右出现第二个峰值(约 547.49 μmol/mol); 在 14:00—17:00 间变化不明显, 17:00—18:00 间 CO<sub>2</sub>有较大地升高, 达到 630.28 μmol/mol, 18:00—20:00 时相 对稳定。此外, T<sub>a</sub>与 T<sub>b</sub>处均表现出 CO<sub>2</sub>浓度随高度升高而降低的趋势, 但不同高度间数值的差别较小。 **2.3** 不同来源 CO<sub>2</sub>中 δ<sup>13</sup>C 值分析

典型隧道中  $CO_2$ 浓度的增加主要来自于多种机动车行驶时排放的尾气,北京市大屯路隧道及慧忠路隧道 中大气  $CO_2$ 浓度倒数和 $\delta^{13}$ C 值的关系如图 5A 所示。当  $CO_2$ 浓度趋近于无穷大(即[ $CO_2$ ]<sup>-1</sup>趋近于0)时,大屯 路隧道中数据的趋势线截距为-28.266‰(p<0.01),慧忠路隧道中数据的趋势线截距为-28.011‰(p<0.01)。 平均后得到北京市机动车尾气  $CO_2$ 中的 $\delta^{13}$ C 值为-28.14‰。

图 5B 为北京市天然气灶具排放废气中 CO<sub>2</sub>浓度倒数和 $\delta^{13}$ C 值的关系,当 CO<sub>2</sub>浓度趋近于无穷大时,图中 数据的趋势线截距=-33.388‰(p<0.01),故北京市家用天然气废气 CO<sub>2</sub>中 $\delta^{13}$ C 的值为-33.40‰。

|                 | Table 1           | The off C value   | e of different pla | nt leaves around  | the Siyuan Brid   | ge                |                   |  |  |
|-----------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--|--|
| 位置<br>Direction | 树种 Species        |                   |                    |                   |                   |                   |                   |  |  |
|                 | 国槐                | 银杏                | 楸树                 | 毛白杨               | 垂柳                | 小叶白蜡              | 平均值               |  |  |
|                 | (S.japonica)      | (G.biloba)        | (C.bungei)         | (P.tomentosa)     | (S. babylonica)   | (F. sogdiana)     | Mean              |  |  |
| 南侧 South        | -26.87±0.17       | $-25.79 \pm 0.23$ | -25.51±0.75        | $-26.04 \pm 0.81$ | $-25.65 \pm 0.26$ | -24.92±1.21       | $-25.80 \pm 1.45$ |  |  |
| 北侧 North        | $-28.45 \pm 0.39$ | $-26.74 \pm 0.38$ | $-27.82 \pm 1.03$  | $-26.93 \pm 0.60$ | $-26.11 \pm 0.58$ | $-25.88 \pm 0.45$ | $-26.99 \pm 1.22$ |  |  |
| 平均值 Mean        | -27.66±0.44       | $-26.27 \pm 0.48$ | -26.67±1.21        | -26.49±0.93       | $-25.88 \pm 0.67$ | -25.40±1.34       | $-26.40 \pm 1.76$ |  |  |

表 1 四元桥周边多种植物叶片中的 $\delta^{13}$ C值(‰)

四元桥周边植物种类较多,全部取样测定很难实现,因而仅对四元桥周边主要植物叶片进行了采集并测定δ<sup>13</sup>C值。表1结果显示,大多植物南侧叶片δ<sup>13</sup>C值比北侧高,相差最大值为2.31‰,最小值为0.46‰。南侧叶片δ<sup>13</sup>C平均值比北侧高约1.19‰。为了便于对CO<sub>2</sub>来源进行分析,取以上6种植物侧北侧叶片的平均值 代表四元桥周边植物叶片中的δ<sup>13</sup>C值,结果为-26.40‰。根据公式(4),四元桥周边植物呼吸产生CO<sub>2</sub>中的δ<sup>13</sup>C值为-23.40‰。

7





Fig.4 Daily variations of CO<sub>2</sub> concentration at different height of  $T_a$  and  $T_b$  (heating season and non-heating season, n=10)





Fig.5 Relationship between  $CO_2^{-1}$  and  $\delta^{13}C$  on automobile exhaust(A) and waste gas from natural gas(B)

图 6显示,四元桥周边金隅南湖公园、太阳宫体育休闲公园、太阳宫公园、四得公园和北京市园林科学研 究院 5 块绿地中土壤的 δ<sup>13</sup>C 值分别为-18.81±1.14、-19.05±0.28、-18.60±0.87、-19.27±0.35 和-18.88±

9期

0.41‰。因此,本文中取5块绿地土壤中 $\delta^{13}$ C值平均值 代表四元桥周边土壤呼吸释放CO<sub>2</sub>中的 $\delta^{13}$ C值,即-18. 92‰。因燃煤废气的排放口位置较高,采集困难。 Tans<sup>[25]</sup>和Andres等<sup>[26]</sup>通过在全球尺度上估计化石燃 料燃烧所产生CO<sub>2</sub>的碳同位素组成,发现所有煤的 $\delta^{13}$ C 值都基本恒定在-24.10‰,因此本文取北京市燃煤废气 中CO,的 $\delta^{13}$ C值为-24.10‰。

综上,不同来源  $CO_2$ 中的 $\delta^{13}C$ 值如表 2 所示。 2.4 空气中 $\delta_E$ 变化特征及  $CO_2$ 增加量来源分析

图 7A 显示,8 月 13 日 T。处化石燃料燃烧排放 CO。

图 6 四元桥周边绿地土壤中的δ<sup>13</sup>C值(均值±标准差,n=5—7) Fig.6 The soil δ<sup>13</sup>C value of green space system around the Siyuan Bridge (mean±sd, n=5—7)

占 CO<sub>2</sub>总增加量的 49.8%,其中汽车尾气占 29.6%,天然气废气占 20.2%;生态系统呼吸约占 50.2%,其中土壤 呼吸占 21.1%,植物呼吸占 29.2%。随着季节变化,生态系统呼吸所占比例逐渐降低,到 11 月 2 日,汽车尾气 和天然气废气分别占 35.4%和 30.4%。11 月 5 日之后生态系统呼吸所占比例趋近于 0,且进入采暖季,燃煤 废气成为添加源。随着进入采暖季时间增加,燃煤废气所占比例逐渐增加,到 1 月 9 日,汽车尾气、天然气废 气和燃煤废气所占比例分别为 41.5、17.5 和 41%。

表 2 不同来源 CO<sub>2</sub>的 $\delta^{13}$ C 值 Table 2 The  $\delta^{13}$ C value of different CO<sub>2</sub> sources

| 来源 Source            | 机动车尾气<br>Motor vehicle exhaust | 天然气废气<br>Natural gas | 燃煤废气<br>Coal combustion<br>exhaust gas | 植物呼吸<br>Plant respiration | 土壤呼吸<br>Soil respiration |
|----------------------|--------------------------------|----------------------|--|---------------------------|--------------------------|
| δ <sup>13</sup> C(‰) | -28.14                         | -33.34               | -24.10                                 | $-23.40 \pm 1.76$         | -18.92±0.41              |

图 7-A, B 显示, T<sub>a</sub>处 δ<sub>E</sub>最大值和最小值分别为-25.87(8月13日)和-27.55‰(12月15日); T<sub>b</sub>处 δ<sub>E</sub>最大值和最小值分别为-23.92(8月13日)和-27.58‰(11月2日)。

图 7B 显示 T<sub>b</sub>处各 CO<sub>2</sub>来源在 CO<sub>2</sub>增加量中所占比例的变化趋势与 T<sub>a</sub>处相似。在非采暖季, T<sub>b</sub>处生态系 统呼吸贡献率最多比 T<sub>a</sub>处高 19.4%(8月13日), 其中土壤呼吸占 34.0%, 植物呼吸占 35.6%。进入采暖季 后, T<sub>b</sub>与 T<sub>a</sub>处所占比例相似, 在 1月9日, 汽车尾气、天然气废气和燃煤废气所占比例分别为 38.7、16.7 和 44.5%。

# 3 讨论

#### 3.1 CO<sub>2</sub>浓度变化

T<sub>a</sub>处是交通主干道及其辅路,植被少且车流量大,受人为影响严重;T<sub>b</sub>处为典型的公园绿地,植被空间数 量大、种类多、结构丰富。在非采暖季中,T<sub>a</sub>处 CO<sub>2</sub>浓度与 T<sub>b</sub>处相比偏高,这与潘剑彬等<sup>[27]</sup>的研究结果相同, 主要是车流量大且由于"街谷"效应使得空气流通性差,导致 CO<sub>2</sub>浓度增加。在采暖季中,植物落叶造成的光 合作用大幅减弱,使得 CO<sub>2</sub>无法被有效吸收,同时植物落叶造成 T<sub>a</sub>和 T<sub>b</sub>之间缺少有效的屏障,气流相对流通, 因此造成 T<sub>a</sub>与 T<sub>b</sub>处的 CO<sub>2</sub>浓度差较小。

在非采暖季中,T<sub>a</sub>处 CO<sub>2</sub>浓度在 6:00—9:00 相对稳定,9:00—11:00 逐渐降低,T<sub>b</sub>处则从 6:00—11:00 一 直呈下降趋势。其原因可能是植物蒸腾作用释放水气造成 T<sub>a</sub>和 T<sub>b</sub>处存在明显的温度差,使得空气在水平方 向上的机械湍流加剧,绿地系统在夜间积累的 CO<sub>2</sub>迅速向外界扩散<sup>[11]</sup>。T<sub>a</sub>处由于机械湍流、大量汽车尾气及 交通高峰的共同作用,导致 CO<sub>2</sub>浓度偏高且浓度降低的时间较晚。T<sub>a</sub>处 CO<sub>2</sub>浓度在 14:00 左右时存在一个波 峰,与此时车流量升高增加 CO<sub>2</sub>排放有关;T<sub>b</sub>处因植物光合作用和高大乔木阻挡使得底层大气流通性差,CO<sub>2</sub> 浓度在 11:00—17:00 基本保持平稳。T<sub>a</sub>处 CO<sub>2</sub>浓度随高度升高而减少,是因作为 CO<sub>2</sub>主要来源的汽车尾气在

8





近地面处产生,垂直方向上的空气湍流使得 CO<sub>2</sub>扩散稀释,部分 CO<sub>2</sub>在经过冠层时被植物叶片的光合作用吸 收<sup>[28]</sup>。T<sub>b</sub>不同高度处 CO<sub>2</sub>浓度仅在早、晚两个时段产生较为明显的梯度变化,8 m 处 CO<sub>2</sub>浓度相比 2、15 和 20 m 处高,是因为 8m 为试验绿地中乔木的平均高度,15 和 20 m 处 CO<sub>2</sub>浓度因为扩散而随高度下降,2 m 处属于 绿地内部,其周边为高大乔木,密闭性较强,阻碍了道路上 CO<sub>2</sub>向绿地内部的扩散。

在采暖季中, T<sub>a</sub>和 T<sub>b</sub>处 CO<sub>2</sub>浓度日变化趋势相似, 峰值分别与四环路该路段上车流量的早、晚高峰和午间高峰相对应, 与 Hiller 等<sup>[29]</sup>对明尼苏达国道上的观测结果相同。车流量晚高峰的数量较早高峰少, 但 CO<sub>2</sub>浓度最大值在晚间出现, 可能是由于夜间是北京地区的采暖高峰时段<sup>[30]</sup>, 燃煤燃气使用量大造成。

**3.2** 不同来源 CO<sub>2</sub>中δ<sup>13</sup>C 值差异

机动车燃料主要是汽油和柴油,其来自于生物质沉积,经国内外学者研究发现石油中的碳同位素值一般 为-32 — -21‰<sup>[31]</sup>。Bush 等<sup>[32]</sup>发现不同类型汽车的尾气 $\delta^{13}$ C 值相差可达 2.43‰,仅对部分类别的汽车尾气 进行收集测定很难得到城市中汽车尾气 CO<sub>2</sub>中的 $\delta^{13}$ C 均值。本文收集车流量大且密闭性好的隧道中空 气<sup>[20]</sup>,使用 Keeling plot 方程获得汽车尾气 CO<sub>2</sub>中的 $\delta^{13}$ C 均值为-28.14‰,这一数值处在 Andres 等<sup>[24]</sup>测定的 石油 $\delta^{13}$ C 值-35 — -19‰之间。天然气的主要成分为甲烷,其 $\delta^{13}$ C 值在-100 — -20‰之间变化<sup>[33]</sup>,其中细 菌产生的甲烷 $\delta^{13}$ C 值通常为-100‰ — -40‰,热效应产生的甲烷 $\delta^{13}$ C 值通常为-60‰ — -20‰<sup>[34]</sup>。本文结 果显示北京市天然气燃烧产生的 CO<sub>2</sub>中的 $\delta^{13}$ C 值约-33.34‰,这与 Clark-Thorne 和 Yapp<sup>[35]</sup>在美国盐湖城测

http://www.ecologica.cn

定值-37.8%。、法国巴黎测定值-39.2%。相比偏正,可能是由于天然气来源不同导致。

不同植物之间由于光合羧化酶(RuBP 羧化酶和 PEP 羧化酶)和光合作用环境的差异,导致不同植物间<sup>13</sup> C 分馏程度不同<sup>[36]</sup>,C<sub>3</sub>植物中 $\delta^{13}$ C 值在-20 — -35‰,C<sub>4</sub>植物 $\delta^{13}$ C 值在-11 — -15‰<sup>[37]</sup>。城市中 C<sub>3</sub>植物的 数量远多于 C<sub>4</sub>植物,故只选取部分具有代表性的 C<sub>3</sub>植物进行观测, $\delta^{13}$ C 值为-26.4‰,这与王玉涛等<sup>[38]</sup>对北 京地区多种植物叶片中 $\delta^{13}$ C 值的观测结果相似。根据 Buchmann 等<sup>[39]</sup>的研究发现土壤有机碳在很长一段时间内保留原有植被的同位素特征,对四元桥周边多个公园取样消除土壤碳同位素组成易受到表层土的影响且 空间变异性大等因素后,获得该地区土壤中 $\delta^{13}$ C 平均值约为-18.92‰,这与孙守家等<sup>[40]</sup>对该地区的研究结果 相似。

#### 3.3 大气中 CO<sub>2</sub>增加量的来源及比例

城市大气 CO<sub>2</sub>来源复杂,在 T<sub>a</sub>处,机动车尾气 CO<sub>2</sub>在 CO<sub>2</sub>增量中所占的比例在 29.6—43.8%之间,T<sub>b</sub>处为 18.6—39.5%,排除 T<sub>a</sub>与 T<sub>b</sub>处植物覆盖率对两个位置 CO<sub>2</sub>浓度的影响<sup>[41]</sup>,基本同 Wada 等<sup>[42]</sup>的研究结果一致。 天然气废气 CO<sub>2</sub>所占比例在 T<sub>a</sub>和 T<sub>b</sub>处的变化幅度分别达到 73.7 和 167.5%,可能是由天然气燃烧废气 CO<sub>2</sub>中 *δ*<sup>13</sup>C 值较小且变化范围大,其数量的较小变化,易导致天然气废气 CO<sub>2</sub>所占比例变化较大,仅通过目前的实验 结果可能无法进行精确的定量,需在今后的研究中增加对天然气废气的采集数量,分区、分时段的对结果进行 讨论和验证,以期获得更为准确的结果。在非采暖季中,植物呼吸和土壤呼吸的比例关系接近公式(4)中的 比例,但仍有较大的波动,特别是进入采暖季后,由于不同种植物进入非生长季的时间不同、土壤呼吸减弱等 因素,造成 11 月左右生态系统呼吸中自养及异养呼吸所占的比例很难划分,所以该结果仍需在其他试验中进 行精确定量。

本文仅针对采暖季和非采暖季的北京交通主干道区域 CO<sub>2</sub>浓度和 δ<sup>13</sup>C 值进行研究讨论,城市环境的高度异质性造成 CO<sub>2</sub>浓度变化幅度较大,由于试验条件限制,人类和动物呼吸、燃气锅炉、燃煤工厂等 CO<sub>2</sub>来源都未在本文中进行讨论,今后的研究期望能将 δ<sup>13</sup>C 和 δ<sup>18</sup>O 相结合,以期进一步精确量化各 CO<sub>2</sub>源在城市系统 大气 CO<sub>2</sub>增加量中所占的比例,给相关节能减排措施的制定以及未来城市能源结构的优化提供更为可靠的依据。

### 4 结论

北京四环路旁及距离四环路 100 m 的绿地处 CO<sub>2</sub>浓度随季节变化明显,采暖季分别比非采暖季高 26.2% 和 41.2%。路旁与绿地中大气 CO<sub>2</sub>浓度在非采暖季中差异显著,在采暖季中无明显差异。在非采暖季中,路 旁大气 CO<sub>2</sub>浓度在 6:00、13:00 和 20:00 时较高,绿地大气 CO<sub>2</sub>浓度在 6:00 和 20:00 时较高,日变化明显,而 采暖季中路旁和绿地中大气 CO<sub>2</sub>的日变化趋势和数值相似,且与车流量的日变化有较好的一致性。不同来源 CO<sub>2</sub>中的δ<sup>13</sup>C 值差异显著,其中:土壤呼吸(-18.92‰)>植物呼吸(-23.40‰)>燃煤废气(-24.10‰)>机动车 尾气(-28.14‰)>天然气废气(-33.34‰)。非采暖季中路旁和绿地中大气 CO<sub>2</sub>增加量来源有明显差别,在绿 地中土壤及植物呼吸贡献较大,四环路旁机动车尾气贡献较大,而采暖季中大气 CO<sub>2</sub>增加量主要来自于燃煤 废气、机动车尾气和天然气废气,路旁和绿地中的来源无明显差别。

#### 参考文献(References):

- [1] IPCC. Summary for policymakers//Solomon S, Qin D, Manning M, eds. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom, New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2007.
- [2] Churkina G. Modeling the carbon cycle of urban systems. Ecological Modelling, 2008, 216(2): 107-113.
- [3] Culf A D, Fisch G, Malhi Y, Nobre C A. The influence of the atmospheric boundary layer on carbon dioxide concentrations over a tropical forest. Agricultural and Forest Meteorology, 1997, 85(3/4): 149-158.
- [4] Bala G. Digesting 400 ppm for global mean CO<sub>2</sub> concentration. Current Science, 2013, 104(11): 1741-1742.
- [5] Leuenberger M, Siegenthaler U, Langway C. Carbon isotope composition of atmospheric CO2 during the last ice age from an Antarctic ice core.

Nature, 1992, 357(6378): 488-490.

- [6] 王俊秀. 中国汽车社会发展报告 2012-2013. 北京: 社会科学文献出版社, 2013.
- [7] 北京市统计局.北京统计年鉴(1993-2000).北京:中国统计出版社, 1993-2000.
- [8] 刘强, 王跃思, 王明星, 李晶, 刘广仁. 北京大气中主要温室气体近 10 年变化趋势. 大气科学, 2005, 29(2): 267-271.
- [9] 肖荣波, 欧阳志云, 李伟峰, Tarver G Jr, 王效科, 苗鸿. 城市热岛的生态环境效应. 生态学报, 2005, 25(8): 2055-2060.
- [10] 束炯, 江田汉, 杨晓明. 上海城市热岛效应的特征分析. 上海环境科学, 2000, 19(11): 532-534.
- [11] George K, Ziska L H, Bunce J A, Quebedeaux B. Elevated atmospheric CO<sub>2</sub> concentration and temperature across an urban-rural transect. Atmospheric Environment, 2007, 41(35): 7654-7665.
- [12] Büns C, Kuttler W. Path-integrated measurements of carbon dioxide in the urban canopy layer. Atmospheric Environment, 2012, 46: 237-247.
- [13] Contini D, Donateo A, Elefante C, Grasso F M. Analysis of particles and carbon dioxide concentrations and fluxes in an urban area: correlation with traffic rate and local micrometeorology. Atmospheric Environment, 2012, 46: 25-35.
- [14] 王长科, 王跃思, 刘广仁. 北京城市大气 CO,浓度变化特征及影响因素. 环境科学, 2003, 24(4): 13-17.
- [15] 林光辉. 稳定同位素生态学. 北京: 高等教育出版社, 2013: 12-18.
- [16] Bowling D R, Pataki D E, Randerson J T. Carbon isotopes in terrestrial ecosystem pools and CO<sub>2</sub> fluxes. New Phytologist, 2008, 178(1): 24-40.
- [17] Yakir D, Sternberg L D S L. The use of stable isotopes to study ecosystem gas exchange. Oecologia, 2000, 123(3): 297-311.
- [18] Graven H D, Stephens B B, Guilderson T P, Campos T, Schimel D S, Campbell J E, Keeling R F. Vertical profiles of biospheric and fossil fuelderived CO<sub>2</sub> and fossil fuel CO<sub>2</sub>: CO ratios from airborne measurements of △<sup>14</sup>C, CO<sub>2</sub> and CO above Colorado, USA. Tellus B, 2009, 61(3): 536-546.
- [19] Levin I, Hammer S, Kromer B, Meinhardt F. Radiocarbon observations in atmospheric CO<sub>2</sub>: determining fossil fuel CO<sub>2</sub> over Europe using Jungfraujoch observations as background. Science of the Total Environment, 2008, 391(2/3): 211-216.
- [20] 刘卫,位楠楠,王广华,姚剑,曾友石,范雪波,耿彦红,李燕.碳同位素比技术定量估算城市大气 CO<sub>2</sub>的来源.环境科学,2012,33(4): 1041-1049.
- [21] Keeling C D. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1958, 13 (4): 322-334.
- [22] 朱先进,于贵瑞,王秋凤,高艳妮,赵新全,韩士杰,闫俊华.典型森林和草地生态系统呼吸各组分间的相互关系.生态学报,2013,33 (21):6925-6934.
- [23] Phillips L, Gregg J W. Source Partitioning using stable isotopes: coping with too many sources. Oecologia, 2003, 136(2): 261-269.
- [24] 谭炯锐,查同刚,张志强,孙阁,戴伟,方显瑞,徐枫.土壤温湿度对北京大兴杨树人工林土壤呼吸的影响.生态环境学报,2009,18 (5):2308-2315.
- [25] Tans P P. <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C of industrial CO<sub>2</sub>//Bolin B, ed. Carbon Cycle Modelling. New York: Wiley, 1981: 127-129.
- [26] Andres R J, Marland G, Boden T, Bischof S. Carbon dioxide emissions from fossil fuel consumption and cement manufacture, 1751-1991; and an estimate of their isotopic composition and latitudinal distribution//Wigley T M L, Schimel D S, eds. The Carbon Cycle. New York: Cambridge University Press, 2000.
- [27] 潘剑彬,董丽,廖圣晓,晏海,乔磊,李冲.北京奥林匹克森林公园 CO2浓度特征研究.北京林业大学学报,2011,33(1):30-35.
- [28] 孙守家, 孟平, 张劲松, 郑宁, 何春霞, 李岩泉. 华北低丘山区栓皮栎人工林冠层 CO<sub>2</sub>浓度和 δ<sup>13</sup>C 变化及其影响因素. 应用生态学报, 2015, 26(2): 370-378.
- [29] Hiller R, Zeeman M J, Eugster W. Eddy-covariance flux measurements in the complex terrain of an alpine valley in Switzerland. Boundary-Layer Meteorology, 2008, 127(3): 449-467.
- [30] 北京市气象局气候资料室.北京城市气候.北京:气象出版社,1992:3-6.
- [31] Deines P. The isotopic composition of reduced organic carbon//Fritz P, Fontes J, eds. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1980: 329-406.
- [32] Bush S E, Pataki D E, Ehleringer J R. Sources of variation in  $\delta^{13}$ C of fossil fuel emissions in Salt Lake City, USA. Applied Geochemistry, 2007, 22(4): 715-723.
- [33] 张士亚, 郜建军, 蒋泰然. 利用甲、乙烷碳同位素判别天然气类型的一种新方法//地质矿产部石油地质所. 石油与天然气地质文集(第1集). 北京: 地质出版社, 1988.
- [34] Schoell M. Multiple origins of methane in the earth. Chemical Geology, 1998, 71(1/3): 1-10.
- [35] Clark-Thorne S T, Yapp C J. Stable carbon isotope constraints on mixing and mass balance of CO<sub>2</sub> in an urban atmosphere: Dallas metropolitan area, Texas, USA. Applied Geochemistry, 2003, 18(1): 75-95.
- [36] Farquhar G D, Sharkey T D. Stomatal conductance and photosynthesis. Annual Review of Plant Physiology, 1982, 33: 317-345.
- [37] Griffiths H. Carbon isotope discrimination and the integration of carbon assimilation pathways in terrestrial CAM plants. Plant, Cell & Environment, 1992, 15(9): 1051-1062.
- [38] 王玉涛,李吉跃,刘平,陈崇,何春霞.不同生活型绿化植物叶片碳同位素组成的季节特征.植物生态学报,2010,34(2):151-159.
- [39] Buchmann N, Ehleringer J R. CO<sub>2</sub> concentration profiles, and carbon and oxygen isotopes in C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> crop canopies. Agricultural and Forest Meteorology, 1998, 89(1): 49-58.
- [40] 孙守家, 孟平, 张劲松, 舒健骅, 郑宁. 城市绿地系统内外 CO<sub>2</sub>浓度、δ<sup>13</sup>C、δ<sup>18</sup>O 差异和来源及影响因素. 应用生态学报, 2015, 26(10): 3000-3010.
- [41] 刘敏,伏玉玲,杨芳.基于涡度相关技术的城市碳通量研究进展.应用生态学报, 2014, 25(2): 611-619.
- [42] Wada R, Pearce J K, Nakayama T, Matsumi Y, Hiyama T, Inoue G, Shibata T. Observation of carbon and oxygen isotopic compositions of CO<sub>2</sub> at urban site in Nagoya using Mid-IR laser absorption spectroscopy. Atmospheric Environment, 2011, 45(5): 1168-1174.