卞天雨,段晓勇,仝 港,等.中国东部沿海近地表大气 CH_4 和 CO_2 浓度及碳同位素空间分布 [J]. 中国环境科学, 2026,46(3):1229-1237.
Bian T Y, Duan X Y, Tong G, et al. Spatial distribution of near-surface atmospheric CH_4 and CO_2 concentrations and their carbon isotopic compositions in the coastal region of eastern China [J]. China Environmental Science, 2026,46(3):1229-1237.

中国东部沿海近地表大气 CH_4 和 CO_2 浓度及碳同位素空间分布

卞天雨[1,2],段晓勇[2,3*],仝 港[2,4],李 雪[2,3],印 萍[2,3],曹 珂[2,3],陈 彬[2,3],张大海[1] (1.中国海洋大学化学化工学院,山东 青岛 266100；2.中国地质调查局青岛海洋地质研究所,山东 青岛 266237；3.中国地质调查局舟山海洋地质灾害野外科学观测研究站,山东 青岛 266237；4.中国海洋大学地球科学学院,山东 青岛 266100)

摘要：利用车载移动测量方法研究了中国东部沿海的甲烷(CH_4)、二氧化碳(CO_2)浓度及其碳同位素组成($\delta^{13}C-CH_4$、$\delta^{13}C-CO_2$).结果表明:CH_4 浓度变化范围为(1.84~2.94)×10^{-6},平均浓度为 2.09×10^{-6},最高值在广东江门(2.32×10^{-6});最低值在福建漳州(1.94×10^{-6}).CO_2 浓度变化范围为(420.51~857.33)×10^{-6},平均浓度为 525.70×10^{-6},最高值在广东深圳(599.08×10^{-6});最低值在江苏南通(477.42×10^{-6}).研究区 CH_4 和 CO_2 含量超于大气背景值.$\delta^{13}C-CH_4$ 变化范围为-62.62‰~-29.70‰,平均值为-43.65‰,最高值在山东青岛(-40.24‰);最低值在福建漳州(-48.25‰). $\delta^{13}C-CO_2$ 变化范围为-28.64‰~-9.19‰,平均值为-17.53‰,最高值在江苏南通(-14.45‰);最低值在广东深圳(-19.13‰).研究区 CH_4 浓度和碳同位素呈正相关,CO_2 浓度和碳同位素呈负相关.人均 GDP、民用汽车拥有量、牲畜存栏量、水稻面积与 CH_4 浓度及碳同位素呈正相关,森林覆盖率与 CH_4 浓度及碳同位素呈负相关.利用 $\delta^{13}C(CO_2)$示踪山东、江苏、上海、浙江、福建、广东的沿海大气 CO_2 源汇特征,其 $\delta^{13}Cs$ 分别为:-37.90‰、-37.67‰、-41.24‰、-34.12‰、-33.99‰、-32.39‰,指示石油与天然气的燃烧是研究区 CO_2 排放的主要贡献源.

关键词：东部沿海城市；车载移动测量；CH_4；CO_2；浓度；碳同位素
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)03-1229-09

Spatial distribution of near-surface atmospheric CH_4 and CO_2 concentrations and their carbon isotopic compositions in the coastal region of eastern China.

BIAN Tian-yu[1,2], DUAN Xiao-yong[2,3*], TONG Gang[2,4], LI Xue[2,3], YIN Ping[2,3], CAO Ke[2,3], CHEN Bin[2,3], ZHANG Da-hai[1] (1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China；2.Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China；3.Zhoushan Field Scientific Observation and Research Station for Marine Geo-hazards, China Geological Survey, Qingdao 266237, China；4.College of Earth Sciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China). *China Environmental Science*, 2026,46(3)：1229~1237

Abstract：The concentration and carbon isotope compositions ($\delta^{13}C-CH_4$, $\delta^{13}C-CO_2$) of methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2) along the coastal of eastern China were studied using vehicle mounted mobile measurement methods. The results indicated that the CH_4 concentration was observed to range from (1.84~2.94) ×10^{-6}, with an average concentration of 2.09×10^{-6}. The highest value was recorded in Jiangmen, Guangdong (2.32×10^{-6}), while the lowest value was recorded in Zhangzhou, Fujian (1.94×10^{-6}). The CO_2 concentration was found to range from (420.51~857.33) ×10^{-6}, with an average concentration of 525.70×10^{-6}. The highest value was measured in Shenzhen, Guangdong (599.08×10^{-6}), and the lowest value was measured in Nantong, Jiangsu (477.42×10^{-6}). Both CH_4 and CO_2 levels in the study area were found to exceed the atmospheric background values. The $\delta^{13}C-CH_4$ values ranged from −62.62‰ to −29.70‰, with an average of −43.65‰. The highest value was observed in Qingdao, Shandong (−40.24‰), and the lowest value was observed in Zhangzhou, Fujian (−48.25‰). The $\delta^{13}C-CO_2$ values ranged from −28.64‰ to −9.19‰, with an average of −17.53‰. The highest value was recorded in Nantong, Jiangsu (−14.45‰), and the lowest value was recorded in Shenzhen, Guangdong (−19.13‰). In the study area, CH_4 concentration was found to be positively correlated with its carbon isotope signature, while CO_2 concentration was negatively correlated with its carbon isotope signature. Per capita GDP, the number of civilian vehicles, livestock inventory, and rice cultivation area were all positively correlated with CH_4 concentration and its carbon isotope signature. In contrast, the forest coverage rate was negatively correlated with CH_4 concentration and its carbon isotope signature. $\delta^{13}C$ (CO_2) was utilized to trace the sources and sinks of atmospheric CO_2 along the coastal regions of Shandong, Jiangsu, Shanghai, Zhejiang, Fujian, and Guangdong. Their respective $\delta^{13}C$ (CO_2) source signatures ($\delta^{13}Cs$) were determined to be: −37.90‰,

收稿日期：2025-08-08
基金项目：国家重点研发计划项目(2022YFE0209300);国家自然科学基金资助项目(42176091);亚洲合作资金(长江三角洲与红河三角洲海洋地质环境与灾害合作研究)资助项目

* 责任作者, 研究员, duan-xy@qq.com

−37.67‰, −41.24‰, −34.12‰, −33.99‰, and −32.39‰. These values indicated that the combustion of petroleum and natural gas was identified as the primary contributing source to CO_2 emissions in the study area.

Key words：eastern coastal cities；vehicle mounted mobile measurement；CH_4；CO_2；concentration；carbon isotope

甲烷(CH_4)和二氧化碳(CO_2)是大气中最重要的温室气体(GHG).CO_2 自然源包括海洋释放、火山活动、森林火灾等;人为源包括化石燃料燃烧、工业生产等;汇主要包括光合作用、海洋吸收、沉积的有机和无机碳.CH_4 自然源包括湿地、冻土、海洋;人为源包括能源利用、废弃物处置、稻田等;汇主要是与 OH 自由基的反应[1-2].IPCC 第六次报告显示,自工业革命来,CO_2 浓度持续增长,从 280×10^{-6} 一直增长至 410×10^{-6},CH_4 浓度增长已超过2倍达 1.87×10^{-6}[3],而 CH_4 的吸热能力约是 CO_2 的 28 倍[4](100a 尺度).目前 CH_4 和 CO_2 对全球变暖的贡献率分别达 65%和 25%,两者严重影响了地球生态系统的辐射收支平衡.尽管《巴黎协定》推动减排,但自协定以来全球 CH_4 浓度不降反升,这表明对排放源的判定和监测依然存在许多盲区[5].

近年来,国内已有大量针对大气 CH_4 和 CO_2 浓度及碳同位素的监测与研究.如大气本底站(青海瓦里关站、北京上甸子站、浙江临安站等)的长期观测[6-7],获取了背景区温室气体浓度的长期变化趋势;在城市尺度,京津冀、长三角、珠三角等重点区域开展了温室气体监测,揭示了人为活动对区域大气 CH_4 和 CO_2 浓度的显著影响[1];在特定海域,也开展了船基观测,探索了海−气交换过程[8-9].然而,研究主要聚焦于大气本底站或城市区域[10-12],对于利用移动平台测量大范围 CH_4 和 CO_2 浓度及碳同位素的重要性认识不足,尤其是对沿海复杂环境下的多气体浓度及碳同位素的同时观测严重缺乏.

针对上述不足,本研究利用车载移动观测平台与高精度同位素分析技术,对中国东部沿海经济带(山东、江苏、上海、浙江、福建、广东)近地表大气中的 CH_4 和 CO_2 浓度及其碳同位素进行了同步测量.揭示沿海地区温室气体的空间分布特征,并识别其来源类型,以期为中国东部沿海 GHG 的排放监测和管控提供参考.

1 研究区域与方法

1.1 研究区域

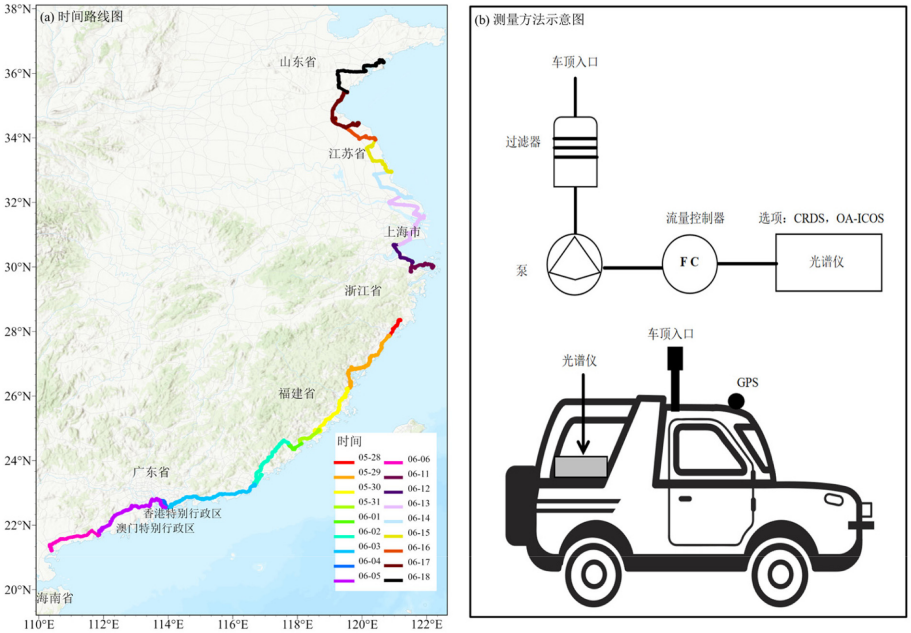


图 1 东部沿海区域车载移动测量路线和方法示意

Fig.1 Schematic diagram of vehicle−mounted mobile survey routes and methodology in the eastern coastal region

审图号:GS(2020)4619 号

本研究采用车载移动测量平台(图 1(b)),于 2024 年 5 月 28 日对中国东部沿海的大气环境进行了观测.采样区域覆盖了 21°25′N~36°41′N,110°34′E~122°20′E 的广阔沿海地带.测量的路径分布如图 1(a)

所示.研究区是中国经济最发达,人口最密集的区域之一[13],GDP 总量约占全国 41.73%,常住人口超过 4.46 亿人.区域内工业活动密集(如长三角工业基地、珠三角工业基地等),具有大规模的农业系统(如江淮平原稻田、珠三角基塘等)和蓝碳生态系统(盐沼湿地、红树林等).

1.2　研究方法

采用 Picarro G2201-i CH_4 / CO_2 浓度及碳同位素分析仪,对大气中 CH_4 和 CO_2 的浓度及碳同位素组成进行连续移动测量.分析仪内连接内径 0.5cm 的特氟龙管作为采气管,特氟龙管进气口一端安装过滤器以防颗粒物质进入,移动测量过程中迎风采集距离地面/海面2m处大气,并采用外置 GPS 模块同步记录位置信息.移动测量时间共 18d.

根据地理位置及区域差异将沿线所经过的地方分为 6 组进行分析:山东、江苏、上海、浙江、福建、广东.为了降低分析仪漂移率,移动测量前对分析仪进行了校准,并在每天使用标准气体样品进行校准,测试误差均小于 5%.移动监测采用 1Hz 的高频采样的方式对城市道路和沿海进行走航测量,总数据约 24 万组,剔除交通拥堵路段的数据点,以避免车速较低的情况下车辆尾气对观测结果的直接影响,并对其进行分段取平均值(30s)处理.

结合 ArcGIS 空间分析技术,将时间、地理位置、CH_4 和 CO_2 浓度及碳同位素等数据集导入,构建空间分析模型[14],实现数据可视化.

2　结果与讨论

2.1　大气 CH_4 和 CO_2 浓度的空间变化

如图 2(a)所示,沿线 CH_4 浓度变化范围为 $(1.84\sim2.94)\times10^{-6}$,平均浓度为 2.09×10^{-6},大于临安本底站 1.96×10^{-6}、北京上甸子站 1.91×10^{-6} 及青海瓦里关站 1.86×10^{-6}[6,15-16].通过统计分析,约 71%数据在 $(1.95\sim2.15)\times10^{-6}$ 之间.各省市沿海 CH_4 平均浓度如图 3(a)所示,较高的是山东、江苏、广东,分别为 2.14×10^{-6}、2.09×10^{-6}、2.17×10^{-6};较低的是上海、浙江、福建,分别为 2.05×10^{-6}、2.06×10^{-6}、2.01×10^{-6}.监测过程中的最高值出现在广东江门,大气 CH_4 浓度平均为 2.32×10^{-6},远高于广东平均值;而最低值出现在福建漳州,大气 CH_4 浓度平均为 1.94×10^{-6},接近福建平均水平.整体来看各省市 CH_4 浓度有较大的空间差异,具有明显高排放高浓度特征[17].

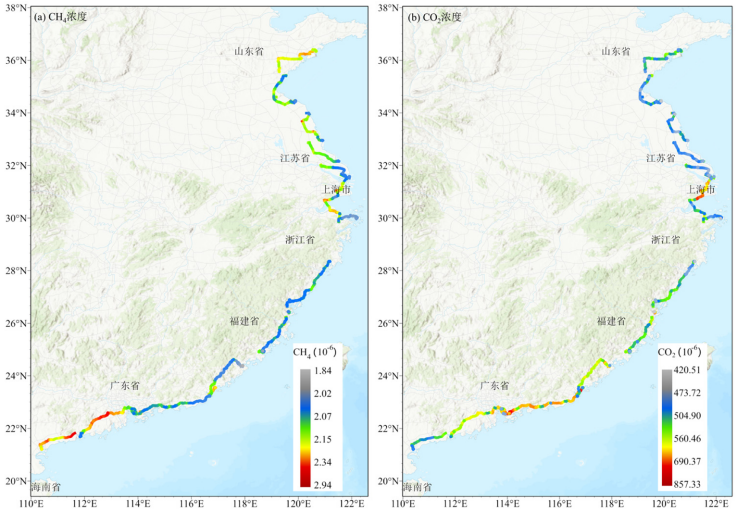


图 2　中国东部沿海大气中 CH_4 和 CO_2 浓度分布

Fig.2　Distribution of atmospheric methane and carbon dioxide concentrations in the coastal region of eastern China

审图号:GS(2020)4619 号

如图 2(b)所示,沿线 CO_2 浓度变化范围为 $(420.51\sim857.33)\times10^{-6}$,平均浓度为 525.70×10^{-6},远大于临安本底站 387.80×10^{-6}、北京上甸子站 385.90×10^{-6} 及青海瓦里关站 383.50×10^{-6}[7,18-19].通过统计分析,约 89%数据在 $(420.00\sim620.00)\times10^{-6}$ 之间.各省市沿海 CO_2 平均浓度如图 3(b)所示,较高的是上海、福建、广东,分别为 521.07×10^{-6}、527.58×10^{-6}、564.03×10^{-6};较低的是山东、江苏、浙江,分别是

506.55×10^{-6}、480.39×10^{-6}、501.79×10^{-6}.监测过程中最高值出现在广东深圳,大气 CO_2 浓度平均为 599.08×10^{-6},高于广东平均值;而最低值出现在江苏南通,大气 CO_2 浓度平均为 477.42×10^{-6},接近江苏平均水平.沿线 CO_2 浓度呈现鲜明的地域分异特征,形成了梯度变化与局部聚集的空间格局.

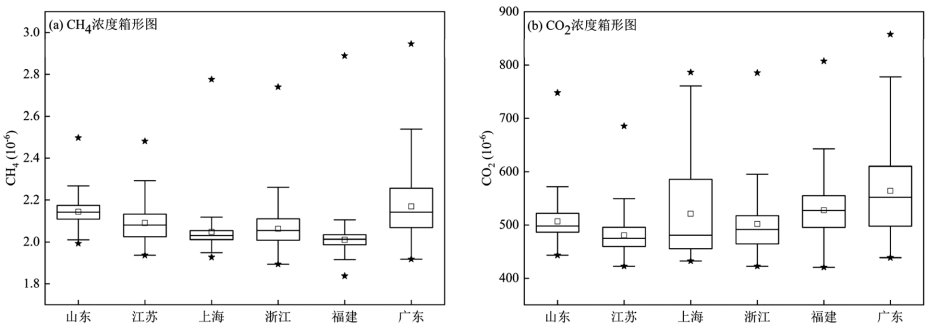


图 3 研究区 CH_4 和 CO_2 浓度箱形图

Fig.3 Box plot of methane and carbon dioxide concentrations in the study area

箱形图的上下边界分别代表 25"和 75"百分位数,框内或框外的线条和正方形分别表示中位数和平均值,上下星号分别表示最大值和最小值

2.2 大气 CH_4 和 CO_2 碳同位素的空间变化

如图 4(a)所示,沿线 $\delta^{13}C$-CH_4 变化范围为−63.81‰~−28.67‰,平均值为−43.73‰.较高的频率范围为−46.17‰~−40.38‰.各省市沿海 $\delta^{13}C$-CH_4 变化如图 5(a)所示,较为富集的是山东、江苏、广东,分别为−41.23‰、−41.83‰、−43.14‰;较为贫化的是上海、浙江、福建,分别为−45.13‰、−44.95‰、−45.65‰,均高于全球 CH_4 碳同位素背景值−47.37‰[20].监测过程中最高值出现在山东青岛,$\delta^{13}C$-CH_4 平均值为−40.24‰;最低值出现在福建漳州,$\delta^{13}C$-CH_4 平均值为−48.25‰.在大气氧化进程中,OH 自由基与 CH_4 发生化学反应,引发动力学同位素分馏效应.由于 $\delta^{12}C$-CH_4 分子的化学键能相对较低,更易与 OH 自由基发生反应而被消耗掉,使得残留 CH_4 中的 $\delta^{13}C$-CH_4 丰度提升,导致其 $\delta^{13}C$-CH_4 值呈现偏重趋势[21].结合图 2(a)与 4(a)及观测数据可知,研究区域内 CH_4 源的 $\delta^{13}C$-CH_4 值普遍较高.当观测到 CH_4 浓度升高时,经溯源分析发现,高 $\delta^{13}C$-CH_4 值的排放源贡献占比在增加.在双重作用机制下,CH_4 浓度上升的同时,$\delta^{13}C$-CH_4 值也随之升高,由此研究区域内 CH_4 浓度与碳同位素呈正相关变化.

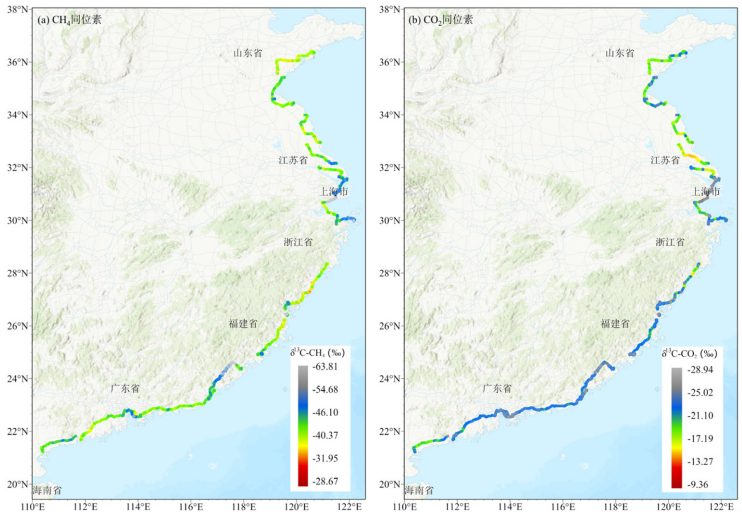


图 4 中国东部沿海大气中 CH_4 和 CO_2 碳同位素分布

Fig.4 Distribution of carbon isotopic composition of atmospheric methane and carbon dioxide along the eastern coast of China

审图号:GS(2020)4619 号

如图 4(b)所示，沿线 $\delta^{13}C$–CO_2 变化范围为−28.94‰~−9.36‰,平均值为−16.99‰.较高的频率范围为−18.77‰~−14.94‰.各省市沿海 $\delta^{13}C$–CO_2 变化如图 5(b)所示,较为富集的是山东、江苏、上海、浙江,分别为−16.44‰、−14.87‰、−16.39‰、−16.64‰;较为贫化的是福建、广东,分别为−17.96‰、−18.08‰,均低于全球 CO_2 碳同位素背景值−8.34‰[22].监测过程中最高值出现在江苏南通, $\delta^{13}C$–CO_2 平均值为−14.45‰; 最低值出现在广东深圳, $\delta^{13}C$–CO_2 平均值为−19.13‰.根据同位素混合模型[23],一个轻同位素源的加入,能够降低混合气的 $\delta^{13}C$ 值.故来自这些源的 CO_2 加入到背景大气中时,会同时出现浓度升高和 $\delta^{13}C$ 值降低的协同变化.结合图 2(b)与 4(b)及观测数据可知,即研究区域内 CO_2 浓度和碳同位素呈负相关关系.

本研究绘制了中国东部沿海高分辨率的温室气体浓度及碳同位素分布.与相关研究成果相比[16,24-27],在一定程度上弥补了现有中国东部沿海近地表大气 CH_4 和 CO_2 浓度及同位素研究的不足,同时也能为研究区城市制定降碳策略提供参考依据.需要指出的是,本研究观测时段未能覆盖冬季供暖季和夏季高温季等典型时段,因此在反映全年平均排放特征方面存在一定局限性.

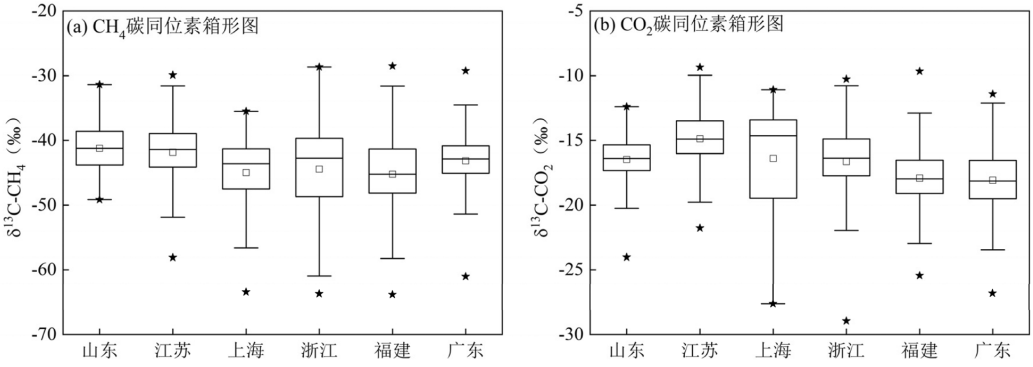


图 5　研究区 CH_4 和 CO_2 碳同位素箱形图

Fig.5　Box plot of the carbon isotopic composition of methane and carbon dioxide in the study area

2.3　甲烷排放源驱动因素分析

大气 CH_4 的排放源多样[28],仅依靠 $\delta^{13}C$ 在大尺度上进行准确的源解析具有挑战性.图 6 显示,不同排放源的 $\delta^{13}C$ 值域不仅宽泛,而且存在普遍的相互重叠.这种重叠主要体现在两个方面:首先,主要生物源(如湿地:−88.9‰~−44.4‰[29];反刍动物:−74.4‰~−50.3‰[30]; 水稻田 −67.2‰~−50.8‰[31]; 废弃物 −73.9‰~−45.1‰[32])、燃烧源(如生物质燃烧 −33.4‰~−12.5‰[33]、化石燃料燃烧 −36.9‰~−9.0‰[34])都与热成因化石燃料源(如常规油气:−77.4‰~−18.9‰[35];煤炭开采:−72.9‰~−25.6‰[36])的值域高度交叉,使得区分这三大主导排放类别变得困难.其次,同一类别内的不同源(如湿地与稻田、煤与油气之间)也因值域接近而难以区分.这种普遍的同位素特征重叠,是导致在大尺度上仅依靠 $\delta^{13}C$ 进行精确源解析困难的主要原因.故本节采用空间相关性分析方法结合 CH_4 排放源构成,从宏观层面揭示研究区内甲烷源结构特征.

根据现有研究证明,水稻田(10−13%)[37]、垃圾填埋场(11%)[38]、废水(22.66%)[39]、反刍动物(40%)[40]等是重要的 CH_4 来源.基于此,选用国家统计年鉴中人均 GDP、民用汽车拥有量、牲畜存栏量、森林覆盖率、水稻面积作为人类活动的主要衡量指标,将指标数据进行归一化处理后与各城市的 CH_4 浓度及碳同位素作相关性分析(图 7),以模拟人类活动对 CH_4 浓度及碳同位素的影响.结果表明:人均 GDP(r =0.78, r =0.71)、民用汽车拥有量(r =0.83, r =0.78)的显著正相关,反映了城市化、经济发展与交通扩张对 CH_4 排放的促进作用.牲畜存栏量(r =0.71, r =0.84)和水稻面积(r =0.35, r =0.38)的正相关印证了农业活动(反刍动物肠道发酵、稻田厌氧环境)是最重要的大气 CH_4 生物源排放贡献者.森林覆盖率(r=−0.25, r =−0.58)与 CH_4 浓度及碳同位素呈负相关,森林土壤是大气 CH_4 的重要生物汇,由于好氧甲烷氧化菌栖息在土壤的好氧层中,利用甲烷单加氧酶(MMO)将大气中的 CH_4 氧化为 CO_2 和 H_2O,从而消

耗掉 CH_4[41].此外,树木根系的活动改善了土壤的结构和通气性,可促进甲烷的氧化作用[42].因此,提高森林覆盖率,可增强对大气 CH_4 的持续消耗能力.

基于历史数据[43],分析了研究区 2022 年各省市的 CH_4 排放源构成,结果如图 8 所示.不同省市的排放结构存在显著差异,这与其经济发展水平、产业结构以及城市化程度密切相关.如上海作为超大型城市,其 CH_4 排放更偏向于废弃物处理等相关源;而广东农业比重较高,稻田、反刍动物等生物源的贡献则相对突出.各省市排放源结构的差异直接导致了其大气同位素信号的不同,通过将排放源构成的区域特异性与上述浓度-同位素相关性机制相结合,能够更有效地解析研究区 CH_4 和 CO_2 的空间分布特征.

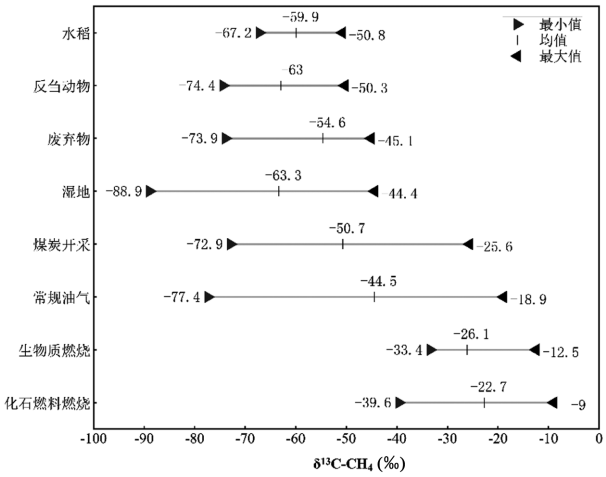


图 6 不同 CH_4 源的 $\delta^{13}C$[24,29-36]

Fig.6 Carbon stable isotopes of different methane sources[24,29-36]

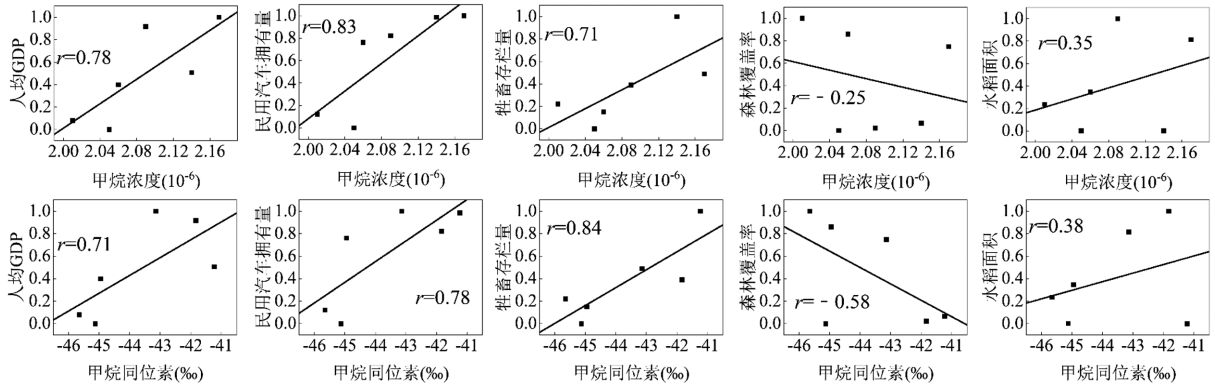


图 7 大气 CH_4 浓度及碳同位素的影响因素

Fig.7 Factors affecting atmospheric methane concentration and its carbon isotopic composition

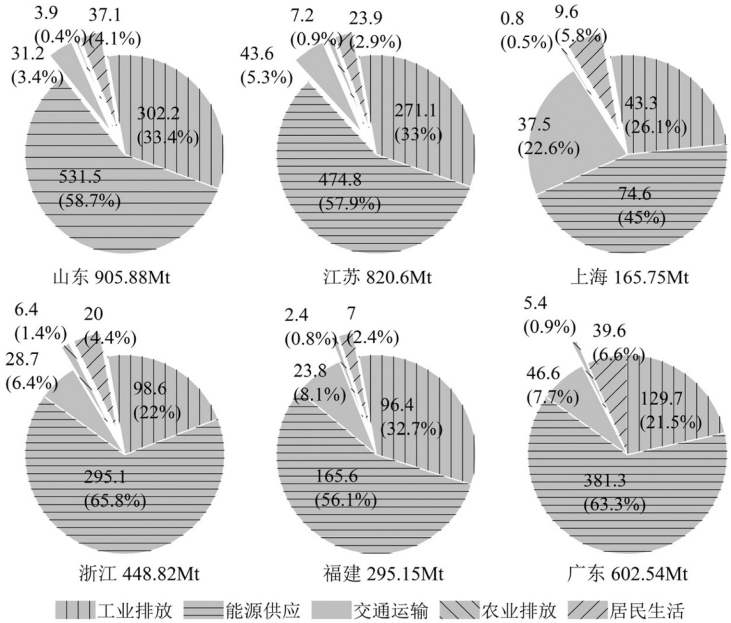


图 8 研究区 CH_4 排放源构成

Fig.8 Composition of methane emission sources in the study area

数据源自 Figshare 数据库[43]

2.4　二氧化碳排放源驱动因素

Keeling-plot 法是一种能够示踪 CO_2 源汇的方法,利用 $\delta^{13}C$ 确定混合 CO_2 来源的碳同位素比值,其拟合截距为碳同位素特征值 $\delta^{13}Cs$[44].本研究利用 Keeling-plot 法对各城市监测到的 CO_2 数据进行分析(图 9),得出各城市的 $\delta^{13}Cs$ 分别为:−37.90‰、−37.67‰、−41.24‰、−34.12‰、−33.99‰、−32.39‰.

大气 CO_2 的碳同位素约为−8‰;煤炭燃烧释放 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值为−25.46‰~−22.3‰[45];汽油车排放 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值介于−26.26‰~−25.19‰之间[46];石油燃烧释放 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值为−33‰~−27.5‰[47];天然气燃烧释放 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值为−37‰~−42‰[48].根据上述端元特征值与本次研究区的 $\delta^{13}Cs$ 值进行比对分析,沿海各省市 $\delta^{13}Cs$ 值分布在石油、天然气燃烧的范围内,反映了东部沿海区域碳排放的平均状况.不同省市之间经济发展水平、能源消费、产业结构存在普遍差异,这将导致 CO_2 排放源具有明显的区域特异性.

为揭示这一特征,本研究基于历史数据[49],绘制研究区 2022 年各省市的 CO_2 排放源构成.如图 10 所示,能源供应在各省均是最大的排放源.然而,第二梯队排放源则体现出区域特色:如工业大省江苏,工业排放(26.1%)与交通运输(21.6%)的贡献相当;而在经济结构多元的广东,则是工业排放(21.5%)占据明显主导.上海[50]作为超大型城市同时也是中国经济中心,其第三产业发达.煤炭消费虽仍占主导,但逐年降低,而天然气的消费量飞速增长.同时,上海对电力及新能源的使用不断提升.因此交通运输的石油制品消耗与工业及发电的天然气使用在上海 CO_2 排放源中占重要地位[51].上海观测范围内近地表大气 $\delta^{13}Cs$ 值为−41.24‰,较刘卫等[52]报道的城区均值(−31.8‰)显著偏负.此差异主要归因于监测区域的空间异质性.结合刘卫等指出的上海存在天然气(−40.8‰ ± 3.0‰)机动车排放源,指示该区域受到了天然气燃烧排放的显著影响.

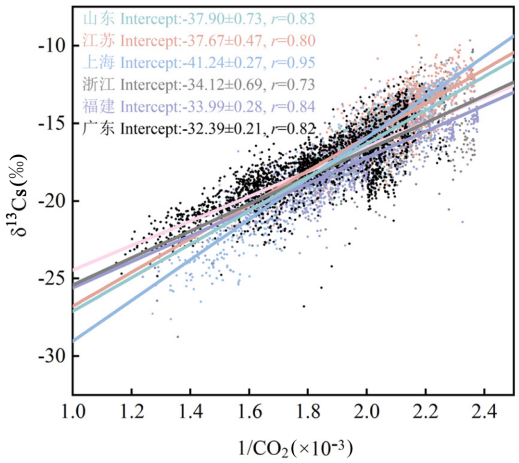


图 9　大气 CO_2 来源碳同位素组成($\delta^{13}Cs$)的 Keeling 图

Fig.9　Keeling plot of the carbon isotopic composition ($\delta^{13}Cs$) of atmospheric carbon dioxide sources

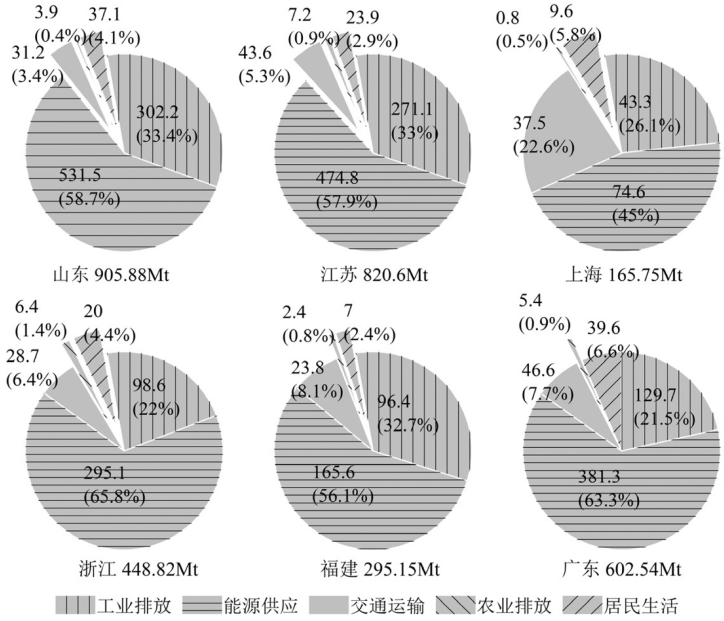


图 10　研究区 CO_2 排放源构成

Fig.10　Composition of carbon dioxide emission sources in the study area

数据源自 CEADs 数据库[49]

3 结论

3.1 中国东部沿海城市群大气:CH_4 浓度变化范围为(1.84~2.94)×10^{-6},平均 2.09×10^{-6};CO_2 浓度变化范围为(420.51~857.33)×10^{-6},平均 525.70×10^{-6}.区域 CH_4 与 CO_2 浓度高于同期大气背景站观测值.

3.2 $\delta^{13}C$-CH_4 变化范围为-62.62‰~-29.70‰,平均-43.65‰,高于全球大气背景值(-47.37‰),表明研究区 CH_4 排放受人为活动影响因素较大.$\delta^{13}C$-CO_2 变化范围为-28.64‰~-9.19‰,平均-17.53‰,低于全球大气背景值(-8.34‰),表明对区域大气 CO_2 有显著贡献的排放源具有较负的 $\delta^{13}C$ 值.

3.3 人均GDP与民用汽车拥有量等指标显示,城市化、经济发展与交通扩张对 CH_4 排放有促进作用.牲畜存栏量与水稻面积证实农业活动是区域大气 CH_4 最重要的生物源排放贡献者.森林覆盖率与 CH_4 浓度及碳同位素呈负相关关系,提高森林覆盖率,可增强对大气 CH_4 的持续消耗能力.

3.4 基于Keeling曲线法拟合获得的区域 CO_2 排放端元同位素特征值($\delta^{13}Cs$)表明,化石燃料燃烧(尤其是石油与天然气)是研究区大气 CO_2 排放的主要贡献源.

参考文献:

[1] 高兴艾,朱凌云,闫世明,等.典型高碳排放城市临汾温室气体时空分布特征及影响因素 [J]. 干旱气象, 2022,40(2):256-265.
Gao X A, Zhu L Y, Yan S M, et al. Spatio-temporal distribution characteristics of greenhouse gases and their influence factors in Linfen with typical high-carbon emission [J]. Joural of Arid Meteorology, 2022,40(2):256-265.

[2] Cicerone R J, Oremland R S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane [J]. Global biogeochemical cycles, 1988,2(4):299-327.

[3] 张馨木,胡 凝,肖 薇,等.城市大气 CH_4 和 CO_2 浓度的车载移动观测分析 [J]. 环境科学与技术, 2020,43(8):83-89.
Zhang X M, Hu N, Xiao W, et al. Analysis on atmospheric carbon dioxide and methane concentrations by using mobile vehicle-mounted observations in urban routes [J]. Environmental Science and Technology, 2020,43(8):83-89.

[4] 李若男,王 君,刘远泽,等.基于车载 CO_2/CH_4 移动观测的城市站点空间代表性和热点识别研究 [J]. 中国环境科学, 2023,43(5):2106-2118.
Li R N, Wang J, Liu Y Z, et al. Spatial representativeness of urban observation sites and hotspot identification based on CO_2/CH_4 vehicle-carried mobile observations [J]. China Environmental Science, 2023,43(5):2106-2118.

[5] Nisbet E G, Fisher R E, Lowry D, et al. Methane mitigation: methods to reduce emissions, on the path to the Paris agreement [J]. Reviews of Geophysics, 2020,58(1):e2019RG000675.

[6] 杨 倩,官 莉,陶 法,等.中国 5 个大气本底站观测的 CH_4 浓度变化规律 [J]. 环境科学与技术, 2018,41(6):1-7.
Yang Q, Guan L, Tao F, et al. Changes of CH_4 concentrations obtained by ground-based observations at five atmospheric background stations in China [J]. Environmental Science and Technology, 2018,41(6):1-7.

[7] 刘立新,周凌晞,张晓春,等.我国 4 个国家级本底站大气 CO_2 浓度变化特征 [J]. 中国科学(D 辑:地球科学), 2009,39(2):222-228.
Liu L X, Zhou L X, Zhang X C, et al. Characteristics of atmospheric CO_2 concentration changes at four national background stations in China [J]. Chinese Science (Volume D: Earth Science), 2009,39(2):222-228.

[8] Yu J, Xie Z, Sun L, et al. $\delta^{13}C$-CH_4 reveals CH_4 variations over oceans from mid-latitudes to the Arctic [J]. Scientific Reports, 2015,5(1): 13760.

[9] 刘雅淑,朱仁斌,徐 华.上海—南极海洋边界层大气 CH_4 浓度及其 $\delta^{13}C$ 空间分布特征 [J]. 中国科学技术大学学报, 2007,37(8):1017-1021,1035.
Liu Y S, Zhu R B, Xu H. Characteristics of spatial distribution of atmospheric CH_4 concentration and $\delta^{13}C$ in the marine boundary layer along a course from Shanghai to Antarctica [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2007,37(8):1017-1021,1035.

[10] 李燕丽,邢振雨,穆 超,等.移动监测法测量厦门春秋季近地面 CO_2 的时空分布 [J]. 环境科学, 2014,(5):1671-1679.
Li Y L, Xing Z Y, Mu C, et al. Spatial and temporal variations of near surface atmospheric CO_2 with mobile measurements in fall and spring in Xiamen, China [J]. Environmental Science, 2014,(5):1671-1679.

[11] 杨舒然.中国区域尺度大气 CO_2 与 CH_4 及其碳同位素空间变化研究 [D]. 昆明:云南大学, 2021:23-34.
Yang S R. Spatial variations of atmospheric CO_2 and CH_4 and their carbon isotopes at regional scales in China [D]. Kunming: Yunnan University, 2021:23-34.

[12] Fang S X, Zhou L X, Masarie K A, et al. Study of atmospheric CH_4 mole fractions at three WMO/GAW stations in China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013,118(10):4874-4886.

[13] 赵 璐,赵作权,王 伟.中国东部沿海地区经济空间格局变化 [J]. 经济地理, 2014,34(2):14-18,27.
Zhao L, Zhao Z Q, Wang W. The spatial pattern of economy in coastal area of China [J]. Economic Geography, 2014,34(2):14-18,27.

[14] 李 雪,段晓勇,印 萍,等.象山湾大气中 CH_4 和 CO_2 时空分布及其同位素组成特征 [J]. 中国环境科学, 2023,43(10):5062-5069.
Li X, Duan X Y, Yin P, et al. Spatial and temporal variation and isotopic composition of CH_4 and CO_2 in Xiangshan Bay [J]. China Environmental Science, 2023,43(10):5062-5069.

[15] Qing X, Qi B, Lin Y, et al. Characteristics of the methane (CH_4) mole fraction in a typical city and suburban site in the Yangtze River Delta, China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2022,13(8):101498.

[16] 夏玲君.稳定同位素示踪研究北京上甸子站及浙江临安站大气 CO_2 本底浓度及源汇特征 [D]. 北京:中国气象科学研究院, 2016.
Xia L J. Study on variation of atmospheric CO_2 and source/sink characteristics based on stable carbon isotopes at Shangdianzi in Beijing and Lin'an in Zhejiang [D]. Beijing: Chinese Academy of Meteorological Sciences, 2016.

[17] 张世勍.基于地面监测和卫星遥感的中国大气甲烷浓度时空分布及其对人为排放的响应 [D]. 上海:华东师范大学, 2022.
Zhang S X. A study of atmospheric CH_4 concentration spatio-temporal variation and its response to anthropogenic emissions in China based on the ground-based and satellite observations [D]. Shanghai: East China Normal University, 2022.

[18] Xia L, Zhou L, Tans P P, et al. Atmospheric CO_2 and its $\delta^{13}C$ measurements from flask sampling at Lin'an regional background station in China [J]. Atmospheric Environment, 2015,117:220-226.

[19] 程已阳,安兴琴,周凌晞,等.北京上甸子大气本底站 CO_2 浓度的源汇区域代表性研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(9):2576-2584.
Cheng S Y, An X Q, Zhou L X, et al. CO_2 concentration representation of source and sink area at Shangdianzi atmospheric background station in Beijing [J]. China Environmental Science, 2015,35(9):2576-2584.

[20] Schaefer H, Fletcher S E M, Veidt C, et al. A 21st-century shift from

fossil-fuel to biogenic methane emissions indicated by $^{13}CH_4$ [J]. Science, 2016,352(6281):80-84.

[21] Yu J, Xie Z, Sun L, et al. $\delta^{13}C$-CH_4 reveals CH_4 variations over oceans from mid-latitudes to the Arctic [J]. Scientific Reports, 2015,5(1):13760.

[22] Fang X S, Zhou X L, Tans P P, et al. In situ measurement of atmospheric CO_2 at the four WMO/GAW stations in China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014,14(5):2541-2554.

[23] 邓　通,李　哲,鲁伦慧,等.稳定同位素混合模型研究进展与展望 [J/OL]. 地球与环境, 1-13[2025-09-15].
Deng T, Li Z, Lu L H, et al. Advances and Prospects in Stable Isotope Mixing Model Researches [J/OL]. Earth and Environment, 1-13 [2025-09-15].

[24] Hao S, Mengya S. CH_4 concentration variability mapping in China [DS/OL]. V2. Science Data Bank, 2024[2025-08-11]. https://cstr.cn/31253.11.sciencedb.15640.CSTR:31253.11.sciencedb.15640.

[25] 吴晓迪.中国近地表 CH_4 浓度的遥感估算研究 [D]. 南京:南京大学, 2020.
Wu X D. Estimation of ground-level CH_4 concentrations over China based on satellite retrievals [D]. Nanjing: Nanjing University, 2020.

[26] Wang Z, Bai Y, Wang K. Economic and ecological analysis of carbon emissions and their drivers in China's coastal regions: Z. Wang et al [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2025:1-18.

[27] Jian K, Shi R, Zhang Y, et al. Research on carbon emission characteristics and differentiated carbon reduction pathways in the Yangtze River Delta region based on the STIRPAT model [J]. Sustainability, 2023,15(21):15659.

[28] Menoud M, Van Der Veen C, Lowry D, et al. New contributions of measurements in Europe to the global inventory of the stable isotopic composition of methane [J]. Earth System Science Data, 2022,14(9): 4365-4386.

[29] Day S, Ong C, Rodger A, et al. Characterisation of regional fluxes of methane in the Surat Basin, Queensland: Phase 2: A pilot study of methodology to detect and quantify methane sources [R]. Report EP15369, CSIRO Australia, Canberra, 76pp., 2015.

[30] Al-Shalan A, Lowry D, Fisher R E, et al. Methane emissions in Kuwait: Plume identification, isotopic characterisation and inventory verification [J]. Atmospheric Environment, 2022,268:118763.

[31] France J L, Fisher R E, Lowry D, et al. ^{13}C methane source signatures from tropical wetland and rice field emissions [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2022,380(2215):20200449.

[32] Bakkaloglu S, Lowry D, Fisher R E, et al. Carbon isotopic characterisation and oxidation of UK landfill methane emissions by atmospheric measurements [J]. Waste management, 2021,132:162-175.

[33] Brownlow R, Lowry D, Fisher R E, et al. Isotopic ratios of tropical methane emissions by atmospheric measurement [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2017,31(9):1408-1419.

[34] Röckmann T, Eyer S, Van Der Veen C, et al. In situ observations of the isotopic composition of methane at the Cabauw tall tower site [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016,16(16):10469-10487.

[35] Menoud M, van der Veen C, Maazallahi H, et al. CH_4 isotopic signatures of emissions from oil and gas extraction sites in Romania [J]. Elem Sci Anth, 2022,10(1):00092.

[36] Fiehn A, Kostinek J, Eckl M, et al. Estimating CH_4, CO_2, and CO emissions from coal mining and industrial activities in the Upper Silesian Coal Basin using an aircraft-based mass balance approach [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2020,2020:1-33.

[37] Crutzen P J, Lelieveld J. Human impacts on atmospheric chemistry [J]. Annual review of earth and planetary sciences, 2001,29(1):17-45.

[38] Scheehle E, Godwin D, Ottinger D. Global anthropogenic non-CO_2 greenhouse gas emissions: 1990~2020 (Version: revised June 2006) [R]. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. EPA Report No. EPA 430-R-06-003.

[39] Climate change 2013: the physical science basis: Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [M]. Cambridge university press, 2014.

[40] Stern D I, Kaufmann R K. Estimates of global anthropogenic methane emissions 1860~1993 [J]. Chemosphere, 1996,33(1):159-176.

[41] 何　姗,刘　娟,姜培坤,等.全球变化对森林土壤甲烷吸收的影响及其机制研究进展 [J]. 应用生态学报, 2019,30(2):677-684.
He S, Liu J, Jiang P K, et al. Effects of global change on methane uptake in forest soils and its mechanisms: A review [J]. Journal of Applied Ecology, 2019,30(2):677-684.

[42] 韩诗慧,刘　蕾,周国逸,等.森林土壤甲烷吸收对全球变化的响应 [J]. 生态学杂志, 2023,42(12):3030-3037.
Han S H, Liu L, Zhou G Y, et al. Responses of forest soil methane uptake to global change [J]. Journal of Ecology, 2023,42(12):3030-3037.

[43] Cui D, Yang S, Song X, et al. Monthly methane emissions in Chinese mainland provinces from 2013~2022 [J]. Scientific Data, 2025, 12(1):948.

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

[45] 徐家平.基于城市大气 $^{13}CO_2/^{12}CO_2$ 观测的 CO_2 来源解析 [D]. 南京:南京信息工程大学, 2017.
Xu J P. CO_2 Source Analysis Based on Urban Atmospheric $^{13}CO_2/^{12}CO_2$ Observations [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2017.

[46] 吴梦龙.南京地区大气气溶胶中含碳物质特征及同位素示踪 [D]. 南京:南京信息工程大学, 2014.
Wu M L. Characteristics and isotope tracing of carbon containing substances in atmospheric aerosols in Nanjing area [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2014.

[47] 沈　平,徐永昌.石油碳,氢同位素组成的研究 [J]. 沉积学报, 1998, 16(4):124-127.
Shen P, Xu Y C. Study on carbon and hydrogen isotopes composition of crude oils [J]. Journal of Sedimentology, 1998,16(4):124-127.

[48] Wada R, Pearce J, Nakayama T, et al. Observation of carbon and oxygen isotopic compositions of CO_2 at an urban site in Nagoya using Mid-IR laser absorption spectroscopy [J]. Atmospheric Environment, 2010,45(5):1168-1174.

[49] Xu J, Guan Y, Oldfield J, et al. China carbon emission accounts 2020~2021 [J]. Applied Energy, 2024,360:122837.

[50] Shi X, Huang Z, Liu Q, et al. Co-abatement of greenhouse gas and air pollutants in Shanghai, China: Spatial hotspots identification, effects assessment and policy implication [J]. Science of The Total Environment, 2024,951:175569.

[51] 王　琼,蒋庆南,王沛雯,等.基于注意力机制改进 CNN-BiGRU 和 LMDI 的上海市能源消费与碳排放预测分析 [J]. 煤炭经济研究, 2024,44(12):6-15.
Wang Q, Jiang Q N, Wang P W, et al. Analysis of energy consumption and carbon emission prediction of shanghai municipality based on attention mechanism improved CNN-BiGRU and LMDI [J]. Coal Economy Research, 2024,44(12):6-15.

[52] 刘　卫,位楠楠,王广华,等.碳同位素比技术定量估算城市大气 CO_2 的来源 [J]. 环境科学, 2012,33(4):1041-1049.
Liu W, Wei N N, Wang G H, et al. Quantitative estimation source of urban atmospheric CO_2 by carbon isotope composition [J]. Environmental Science, 2012,33(4):1041-1049.

作者简介：卞天雨(1999-),男,山东临沂人,中国海洋大学硕士研究生,研究方向为化学工程.发表论文 1 篇.17852365158@163.com.