

2019年瓦里关地区CO₂和CH₄浓度变化特征及潜在来源分析

王宁章^{1,2} 李明^{1,2} 罗文昭¹ 王剑琼^{1,2} 李宝鑫¹ 任磊^{1,2}

(1 中国大气本底基准观象台, 西宁 810001; 2 青海省温室气体及碳中和重点实验室, 西宁 810001)

摘要: 利用2019年瓦里关站在线温室气体观测数据, 分析了该站CO₂、CH₄浓度的季节和日变化特征, 探讨了CO₂和CH₄可能的潜在源区。结果表明, 2019年瓦里关地区CO₂和CH₄浓度分别为412.07±4.78 ppm (1 ppm=10⁻⁶) 和1935.17±21.13 ppb (1 ppb=10⁻⁹), 略高于全球平均浓度水平。大气CO₂浓度季节变化呈现夏秋季低、冬春季较高的特征, CH₄浓度变化特征正好与CO₂的相反, 呈现为夏秋季高, 冬春季低, 这可能与瓦里关地区夏秋季放牧活动增加和来自兰州—西宁城市群主导气流的输送有关。CO₂和CH₄浓度平均日变化规律明显, 其变化特征是源、汇强度变化和大气扩散强度变化相互作用的结果。后向轨迹聚类表明, 来自甘肃中部和青海东北部兰州—西宁城市群的气团对瓦里关CO₂和CH₄浓度贡献最大。PSCF法分析同样表明, 兰州—西宁城市群是瓦里关CO₂和CH₄最主要的潜在源区。

关键词: 瓦里关, 二氧化碳, 甲烷, 后向轨迹, PSCF, 潜在源区, 变化趋势

DOI: 10.3969/j.issn.2095-1973.2023.04.002

Variation Characteristics of CO₂ and CH₄ Concentrations in Waliguan Area in 2019 and Potential Source Analysis

Wang Ningzhang^{1,2}, Li Ming^{1,2}, Luo Wenzhao¹, Wang Jianqiong^{1,2}, Li Baoxin¹, Ren Lei^{1,2}

(1 China Global Atmosphere Watch Baseline Observatory, Xining 810001; 2 Greenhouse Gas and Carbon Neutral Key Laboratory of Qinghai Province, Xining 810001)

Abstract: Based on the on-line greenhouse gas observation data of Waliguan Station in 2019, the seasonal and daily variation characteristics of CO₂ and CH₄ at the station are analyzed, and the possible potential source areas of CO₂ and CH₄ are discussed. The results show that the concentrations of CO₂ and CH₄ in Waliguan area in 2019 are 412.07±4.78 ppm and 1935.17±21.13 ppb respectively, both of which are slightly higher than the global mean values. The seasonal variation of atmospheric CO₂ is low in summer and autumn, and high in winter and spring. The variation of CH₄ concentration is just the opposite to that of CO₂. It is high in summer and autumn, and low in winter and spring. The seasonal variations may be related to the increased summer-autumn grazing activities in Waliguan and the transport of the dominating air flow from Lanzhou-Xining urban group. The average daily variation of CO₂ and CH₄ concentrations is evident, characterized by the interaction between changes in source-sink intensity and atmospheric diffusion intensity. The backward trajectory clustering shows that the air mass from Lanzhou-Xining urban group in Central Gansu and northeast Qinghai contributes the most to the CO₂ and CH₄ in Waliguan. PSCF analysis also shows that Lanzhou-Xining urban group is the main potential source of CO₂ and CH₄ in Waliguan.

Keywords: Waliguan, CO₂, CH₄, backward trajectory, PSCF, potential source area, change trend

0 引言

二氧化碳 (CO₂) 和甲烷 (CH₄) 是影响地球辐射

平衡最重要的温室气体之一, 对全球气候变暖有着重要的影响^[1]。1997年签署的《京都议定书》规定, 需要减排的最主要温室气体包括CO₂和CH₄^[2-3]。已有的研究表明, 自工业化革命以来大气中CO₂和CH₄的浓度上升趋势非常明显^[4-5]。2019年, 全球大气主要温室气体的年平均浓度均达到新高, 其中CO₂为410.5±0.2 ppm, CH₄为1877±2.0 ppb, 分别为工业化之前水平的148%和260%^[6]。

收稿日期: 2022年5月13日; 修回日期: 2023年5月12日
第一作者: 王宁章(1985—), Email: 184010014@qq.com
通信作者: 任磊(1994—), Email: WLGrenlei@163.com
资助信息: 中国气象局创新发展专项科研项目(CXFZ2023J066);
青海省气象局科研项目(QXZD2022-05, QXRC2023-11,
QXMS2023-46)

人类活动产生的温室气体是导致全球温度升高的主要原因，继而引发的洪涝、干旱、暴风雨和海平面上升等在内的各种极端气候事件，给人类社会经济发展和自然环境带来极为严重的影响^[7-8]。近年来，为应对全球气温上升所带来的一系列挑战，我国提出了“力争在2030年前实现碳达峰，2060年实现碳中和”的目标愿景^[9]。

瓦里关全球大气本底站（简称瓦里关站）是世界气象组织/全球大气观测网（WMO/GAW）位于欧亚大陆腹地唯一的全球本底站。该站远离人类活动，大气清洁，其观测资料能反映混合均匀的全球大气本底状况^[10]。瓦里关站自1994年就已开展温室气体CO₂和CH₄的连续在线观测，其长期连续的观测资料为研究我国温室气体的变化趋势提供了可能^[11]。

本文基于2019年瓦里关站的观测数据对该站CO₂和CH₄浓度的季节变化、日变化特征和潜在源区进行了初步分析，对评估该地区温室气体的背景浓度水平及其分布变化具有一定的意义。

1 资料与方法

1.1 研究区域自然概况

瓦里关站（100°54' E，36°17' N）位于青海省海南州共和县东部的瓦里关山山顶（图1），地处青藏高原东北部，具有明显的高原大陆性气候，周边没有明显人为污染源，其观测数据可以反映欧亚大陆重要的源、汇信息^[12-13]。

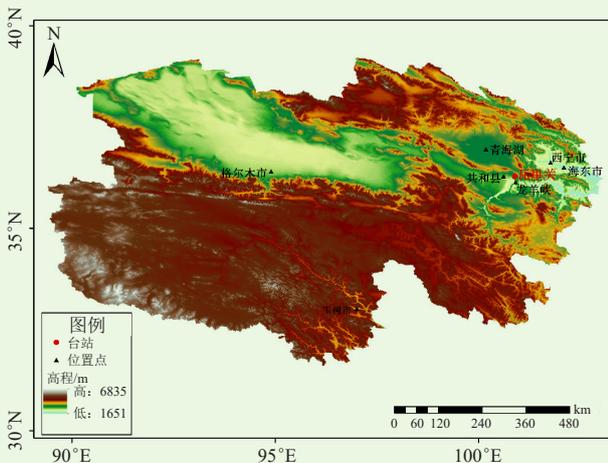


图1 瓦里关站地理位置

Fig. 1 Geographical location of Waliguan Station

1.2 观测方法和数据处理

本研究所用的CO₂和CH₄数据来自基于波长扫描光腔衰荡技术（Wavelength Scan Cavity Ring Down Spectroscopy, WS-CRDS）研发的Picarro G2401 CO₂/CH₄/CO/H₂O在线分析仪，采样高度80 m。该系统安

装简单，操作维护简便，测量精度较高，其使用标准气可溯源至WMO/GAW一级标准气序列^[14]。Picarro G2401温室气体在线分析仪工作标准气序列主要包括标准气W和目标气T，按顺序间隔每6 h进样一次，每次进气时间为5 min。样品浓度由W的仪器输出值与标称浓度线性拟合定值。T是已知浓度的标准气，每6 h通过比较标称值和系统分析值来判断仪器运行的稳定性，对不符合线性关系的数据予以剔除，并依次对分析数据进行质量控制^[15-16]。后向轨迹模型采用的气象资料为美国国家环境预报中心（NECP）提供的同时段全球资料同化系统（GDAS）数据（ftp://arlftp.arl.noaa.gov/pub/archives/gdas1），并从中提取了研究站点的边界层高度数据。其他气象数据都来源于瓦里关站DZZ4型自动气象站。

1.3 后向轨迹模型

拉格朗日混合单粒子轨迹模型（Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory, HYSPLIT）由美国国家海洋和大气管理局（NOAA）研发。该模型具有处理多气象要素输入场、多物理过程和多类型污染物排放源的较为完整的输送、扩散和沉降模式，是大气科学界使用最广泛的大气传输和扩散模型之一，已经被广泛地应用于多种污染物在各个地区的传输和扩散的研究中^[17-18]。HYSPLIT计算轨迹混合了拉格朗日法和欧拉方法，使用了移动的参考系来进行对流和扩散计算^[19]。

为了探讨污染物的可能来源区域，本研究利用NOAA建立的HYSPLIT4软件计算全天到达站点位置的8601条48 h后向轨迹，初始高度设定为500 m。500 m高空为边界层中间位置左右，可以更好地计算边界层内污染物的可能移动路径。

1.4 潜在来源贡献函数模型

潜在来源贡献函数（Potential Source Contribution Function, PSCF）是基于HYSPLIT模型识别区域来源的方法。通过将气流的后向轨迹与某些物质相结合，计算得到该物质潜在源区。某区域的PSCF值越大，表示该区域作为目标站点潜在的污染源区的可能性越高^[20]。其计算的原理为：

$$PSCF_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \times w(n_{ij}), \quad (1)$$

式中， n_{ij} 是落在第*ij*经纬格中的点个数； m_{ij} 是该区域中测量的值超过使用者自行设置阈值的点数量； $w(n_{ij})$ 为权重函数，主要是用于降低PSCF的不确定性，本研究设定的权重函数是基于*n*的平均值进行计算得到的^[21-22]。

2 结果与讨论

2.1 瓦里关站大气CO₂和CH₄浓度季节变化

图2为瓦里关站CO₂和CH₄浓度及主要气象要素的季节变化情况。可以看出,瓦里关站气象要素呈现明显的季节变化特征,温度和湿度呈现夏秋季高、冬春季低的变化特征,边界层在春季较高,风速在冬春季相对较大。其中年相对湿度的变化范围为10.5%~78.7%,温度变化范围为-18.4~13.8℃,冬季的平均气温仅为-10.31±3.7℃,边界层高度的变化范围在103.5~1404.3 m,风速的变化范围在1.0~13.4 m/s,全年平均风速为4.72±1.72 m/s。周凌晞等^[23]研究表明,瓦里关地区NE—ENE来向地面风对CO₂浓度水平的影响最大,当风速为3~10 m/s时,对CO₂浓度的影响最小。NE—ENE—E来向地面风对CH₄浓度升高贡献较大,静风和风速大于10 m/s时对CH₄浓度有较大影响。

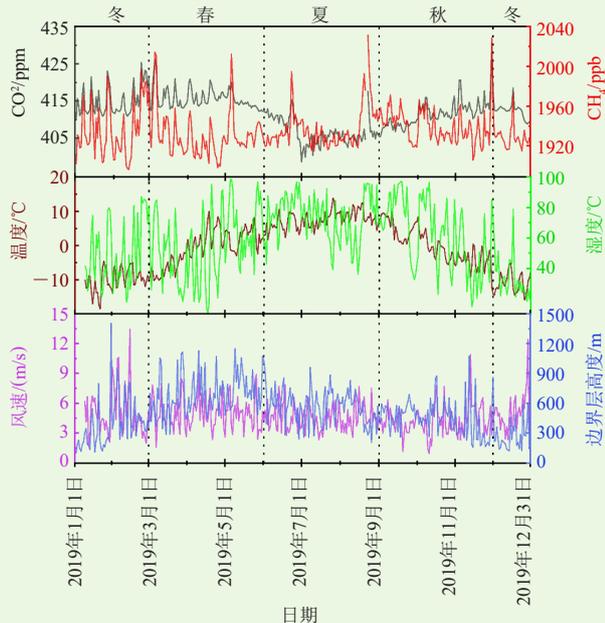


图2 2019年瓦里关站CO₂和CH₄浓度及主要气象要素的季节变化

Fig. 2 Seasonal variation of CO₂, CH₄ and main meteorological elements at Waliguan Station in 2019

从图2也可以看出,瓦里关站CO₂浓度呈现出与温湿度相反的季节变化特征,具体表现为夏秋季低、冬春季高。CO₂的年平均浓度为412.07±4.78 ppm,其中夏季CO₂平均浓度仅为406.81±3.51 ppm。这是因为5—7月瓦里关草甸植被生长旺盛,植物光合作用最强,自5月开始瓦里关CO₂浓度开始缓慢下降,在7月达到一年中的最低值,8月开始植被进入成熟和枯萎期,随着光合作用减弱和土壤呼吸作用的增强,以及冬季北方取暖化石燃料燃烧的影响^[24-25],

CO₂开始迅速上升,冬春季CO₂平均浓度分别达到414.06±3.56 ppm和415.8±2.76 ppm。

CH₄浓度季节变化呈现和CO₂浓度正好相反的特征,表现为夏秋季高、冬春季低。CH₄的年平均浓度为1935.17±21.13 ppb,其中春季最低,平均浓度为1931±22.73 ppb。这与北半球中高纬度地区的变化特征不相一致^[26-27],可能的原因为夏秋季草甸面丰富,牧民放牧活动增加,CH₄的局地排放源增多,以及来自兰州—西宁城市群主导气流的输送使CH₄浓度升高^[28]。总体来看,瓦里关相较于其他地区的CO₂和CH₄浓度依然处于较低的水平,但略高于2019年全球平均浓度。

2.2 瓦里关站大气CO₂和CH₄浓度日变化

图3为瓦里关站2019年不同季节大气CO₂和CH₄日变化情况。从图中可以看出,不同季节大气CO₂和CH₄均呈现较明显的日变化,日变化幅度和规律均存在明显的季节差异性。CO₂浓度夏季日变化振幅相对其他季节较大,振幅为3.81 ppm,而春秋冬季分别仅为0.93 ppm、1.66 ppm、0.82 ppm,这是由于夏季植被生长茂盛,光合作用强,植被在日间因光照吸收更多的CO₂,使CO₂浓度降低的幅度更大,同时夏季太阳辐射也更强,温度高,对流旺盛,大气更易扩散,也会导致CO₂的浓度有所降低。

春夏秋冬四季CH₄浓度日变化振幅分别为5.77 ppb、5.79 ppb、7.58 ppb和7.44 ppb。CH₄浓度在秋季的振幅最大,冬季的振幅也明显高于春季和夏季,可能的原因是秋冬季大气OH自由基降低,光化学作用减弱,而日间牧民放牧活动造成CH₄浓度升高,导致出现较大的波动,表现为较大的日振幅。在夏秋季,光化学作用较大,CH₄的吸收汇和排放源能够互相抵消,加之夏季对流强,扩散好,使得CH₄的浓度波动相对较小,体现为较小的日振幅^[29]。

从图3还可以看出,春夏秋季CO₂浓度呈现夜晚高、白天低的变化特征。这是由于夜间随着逆温层的出现,对流扩散开始减少,长距离传送、土壤和生物呼吸产生的CO₂在近地面不断累积,在日出前出现峰值^[30],日出后逆温层消失,地面温度升高,大气垂直运动增强,大气混合均匀,并且植被开始光合作用,以及强对流输送的影响使CO₂浓度逐渐降低,在15:00—17:00达到最低值。冬季CO₂浓度变化呈现和其他季节完全相反的变化特征,具体表现为白天高、夜晚低的单峰特征,10:00开始出现抬升,13:00左右达到最大值,之后又开始下降。这是由于冬季太阳高度角减小,日照时间减少,冬季植被光合作用

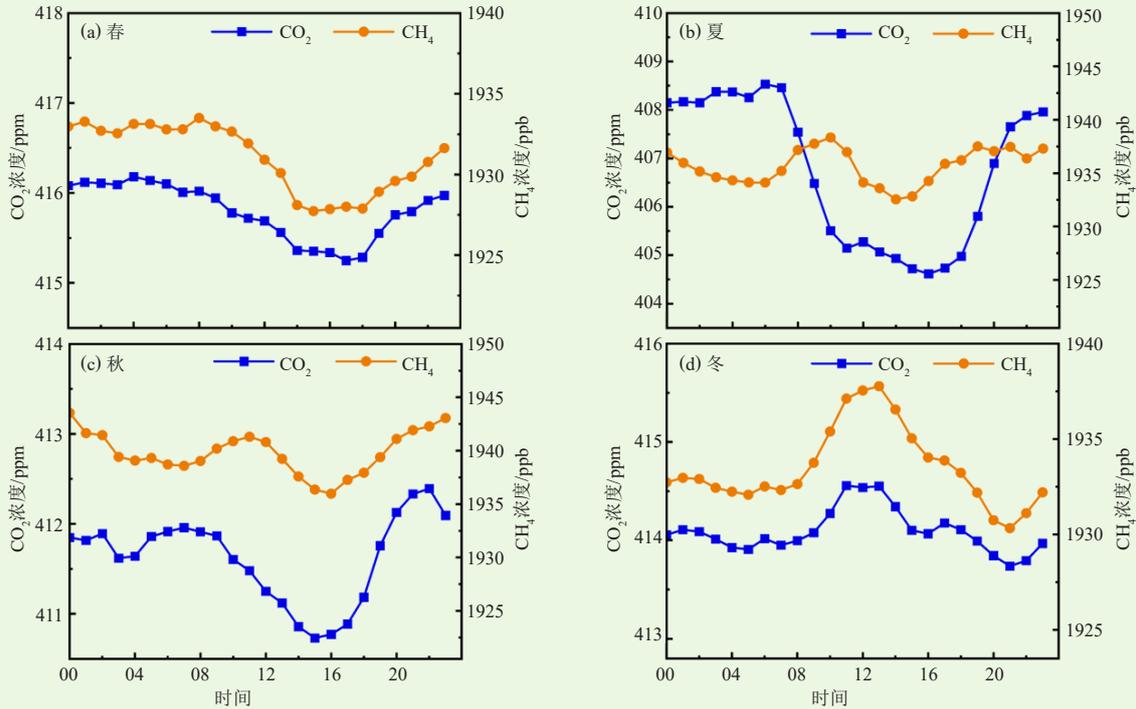


图3 2019年瓦里关站不同季节大气CO₂和CH₄浓度日变化
Fig. 3 Daily variation of atmospheric CO₂ and CH₄ at Waliguan Station in different seasons of 2019

很弱，汇作用不明显，CO₂浓度最高值出现时间相对滞后，白天人类活动可能是造成CO₂浓度升高的主要原因^[31]。

CH₄和CO₂浓度表现出极为相似的日变化规律，春夏秋冬CH₄浓度均呈现夜晚高、白天低的变化特征。这是由于日间太阳直射温度升高，光化学反应增强，白天对流强，CH₄的扩散加快，这些因素导致10:00—11:00的CH₄浓度开始降低，并在14:00—16:00达到最低值。夜间，随着光化学反应的消失，同时出现逆温效应，CH₄的扩散开始减慢，CH₄不断累积，因此夜间CH₄浓度较高。08:00，随着牧民放牧活动的开始，CH₄浓度会出现短时的升高。冬季CH₄浓度呈现白天高、夜晚低的单峰特征，11:00—13:00的CH₄浓度达到最高值，14:00开始下降，并在21:00达到最低值，之后又开始缓慢上升。出现这种变化的原因是冬季CH₄的光化学反应减弱，白天对流相比其他季节也更弱，大气CH₄不易扩散，同时白天牧区放牧活动导致CH₄浓度升高。峰值在冬季出现较晚，可能是由于放牧时间较晚造成了峰值的延迟^[32]。

2.3 后向轨迹聚类分析

利用HYSPLIT轨迹模拟以及NCEP系统提供的全球同化数据，做48 h后向轨迹模拟瓦里关地区气团后向轨迹。分别对不同季节后向轨迹进行了聚类，根据

每类轨迹所代表的典型空间类型和轨迹运行速度，将其分为4类，如图4所示。

通过轨迹聚类发现，到达瓦里关站的气流主要有3个来向。其中，来自瓦里关西向源于新疆南部、青海海西和青海中部的气团，四季大约占全部轨迹的61%、40%、100%和71%；来自东北方向源于甘肃西南部的气团，作为瓦里关最大的人为影响源的兰州—西宁城市群，路径很短且具有徘徊打转的特征，春、夏、冬季的气团贡献分别约为39%、36%和29%；来自西北方向源于青海海北祁连山地区的气团，夏季大约占全部轨迹的24%左右，与前人研究基本一致^[33]。

进一步对2019年不同季节CO₂和CH₄来源轨迹进行统计得到表1。可以看出，春季（图4a），来自第1类轨迹（兰州—西宁城市群）的CO₂和CH₄平均浓度相对较高，分别为417.73±3.83 ppm和1948.05±30.03 ppb，标准偏差也相对较大，轨迹数（847条）也最多，说明对CO₂和CH₄浓度的贡献最大。夏季（图4b），来自4类轨迹的CO₂平均浓度最大值（第4类）与最小值（第2类）之差为1.58 ppm，标准偏差均较大（3.87~3.99 ppm）；来自第3类轨迹（兰州—西宁城市群）的CH₄平均浓度值最大（1943.79±21.96 ppb），标准偏差最大；第3类轨迹数（739条）最大，对CH₄浓度的贡献最大。秋季（图4c），来自第3类轨迹（青海中部地区）的CO₂平均浓度（421.55±5.73 ppm）和

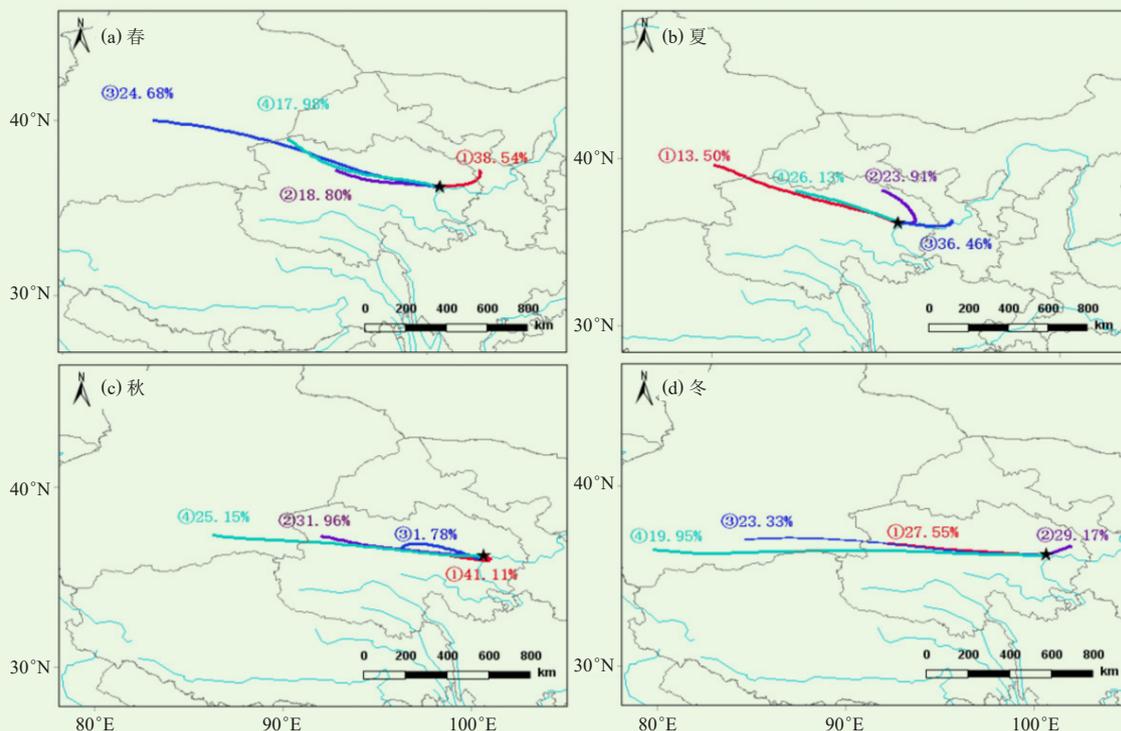


图4 2019年不同季节瓦里关地区气团后向轨迹聚类结果

Fig. 4 Clustering results of air mass backward trajectories of Waliguan in different seasons of 2019

表1 2019年不同季节CO₂和CH₄来源轨迹统计

Table 1 Trajectory statistics for CO₂ and CH₄ in different seasons of 2019

季节	轨迹类型	轨迹数	CO ₂ 平均浓度/ppm	CO ₂ 标准偏差/ppm	CH ₄ 平均浓度/ppb	CH ₄ 标准偏差/ppb
春季	1	847	417.73	3.83	1948.05	30.03
	2	413	415.34	1.74	1919.81	15.31
	3	544	414.26	1.22	1919.78	9.34
	4	397	414.07	1.21	1920.76	10.29
	all	2201	415.76	3.07	1930.84	24.83
夏季	1	295	406.81	3.38	1928.34	13.67
	2	512	405.96	3.99	1937.19	19.91
	3	739	406.56	4.47	1943.79	21.96
	4	563	407.54	3.87	1927.66	14.11
	all	2109	406.71	4.09	1935.72	19.81
秋季	1	886	411.05	4.90	1948.19	21.49
	2	672	411.26	2.82	1936.12	21.60
	3	38	421.55	5.73	1962.73	19.76
	4	545	412.50	3.55	1929.99	24.15
	all	2141	411.67	4.28	1940.03	23.65
冬季	1	591	413.11	2.39	1928.59	17.53
	2	628	418.20	4.77	1956.28	30.41
	3	500	411.93	1.90	1924.37	13.89
	4	431	411.87	1.15	1916.26	12.88
	all	2150	414.08	4.07	1933.23	25.87

CH₄平均浓度(1962.73±19.76 ppb)明显偏高,为全年极大值,但其仅有38条轨迹,对CO₂和CH₄浓度的贡献相对较小。冬季(图4d)与春季的状况极其相

似,来自第2类轨迹(兰州—西宁城市群)的CO₂平均浓度(418.2±4.77 ppm)和CH₄平均浓度(1956.28±30.41 ppb)明显偏高,标准偏差也相对较大,轨迹数也最多,对CO₂浓度的贡献最大,说明兰州—西宁城市群是瓦里关地区最为主要的人为污染源。

2.4 潜在源分析

2019年不同季节CO₂和CH₄的源区概率分布特征见图5。从图5a和5b可以看出,春季,CO₂和CH₄的潜在源区均主要集中在青海东北部和甘肃中部的兰州—西宁城市群,CH₄的PSCF高值区还延伸到内蒙古西南地区,与聚类分析结果比较吻合;夏季,CO₂和CH₄的PSCF值分布相对春季均较弱,分布也相对松散,CO₂潜在源区分散在青海西北部、中部以及甘肃东南部地区(图5c),而CH₄潜在源区分散在内蒙古南部和甘肃东南部地区(图5d),CH₄的来源主

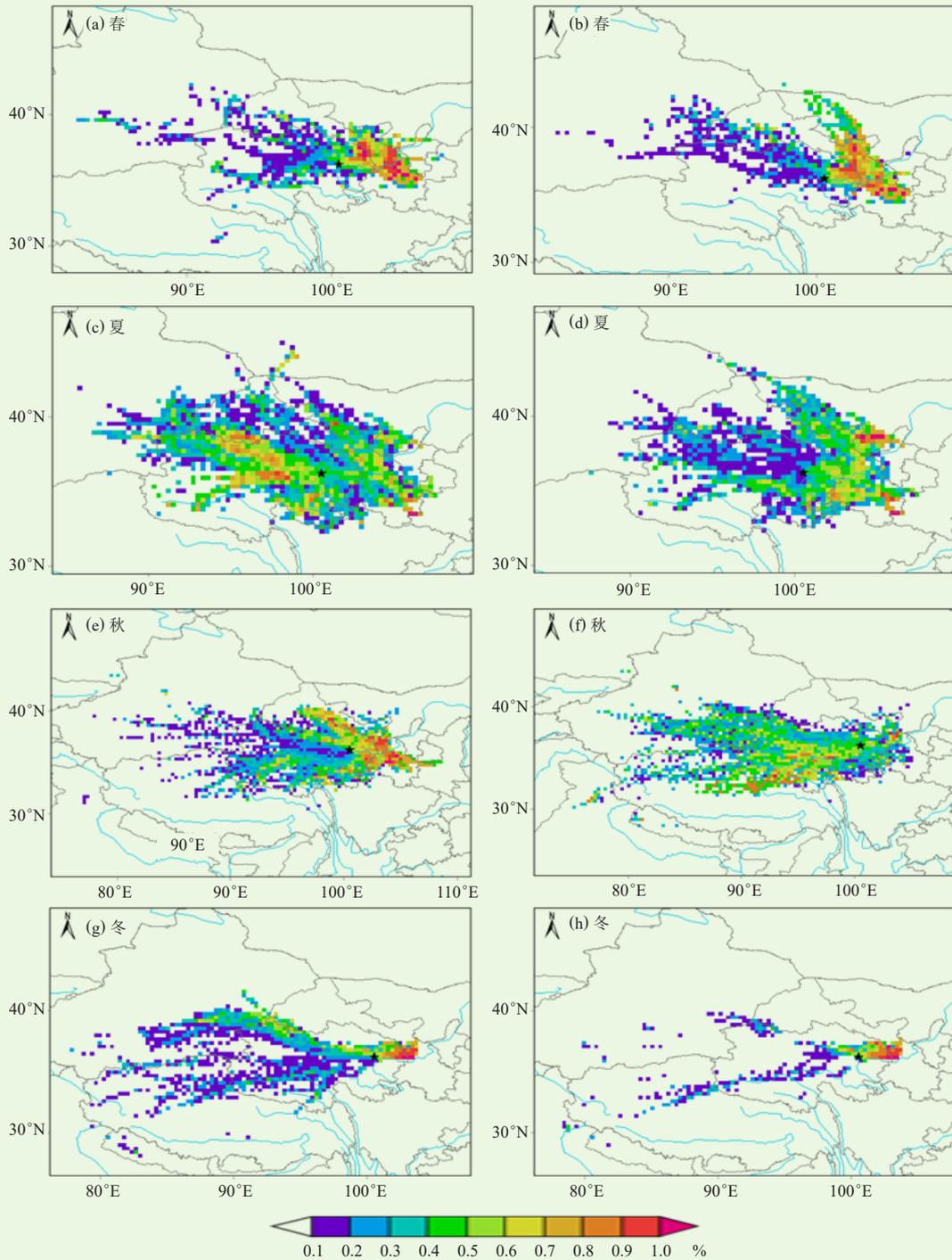


图5 2019年不同季节瓦里关地区大气CO₂和CH₄源区分布概率特征
(a, c, e, g) CO₂源区分布概率; (b, d, f, h) CH₄源区分布概率

Figure. 5 Distribution probability characteristics of atmospheric CO₂ and CH₄ source areas in Waliguan in different seasons of 2019

(a, c, e, g) The distribution probabilities of CO₂ source areas; (b, d, f, h) The distribution probability of CH₄ source areas

要是东部地区人为活动的排放; 秋季, CO₂潜在源区从甘肃西北部至东南部地区呈带状分布(图5e), CH₄潜在源区主要从青海中部、南部延伸到西藏北部地区, 在甘肃中部也有零星强源分布(图5f); 冬季,

CO₂和CH₄的潜在源区分布集中在青海东北部和甘肃中部的兰州—西宁城市群附近, 在青海海西也有零星的强源(图5g和5h), 说明在冬季由于取暖化石燃料燃烧等人为活动的影响, 兰州—西宁城市群对瓦里关地区

CO₂和CH₄浓度的影响极为显著。

3 结论

1) 2019年, 瓦里关地区CO₂和CH₄浓度分别为412.07±4.78 ppm和1935.17±21.13 ppb。瓦里关地区CO₂浓度季节变化呈现出夏季低、冬春季较高的变化特征, 这是由于植被光合作用和土壤呼吸作用, 以及冬季北方取暖化石燃料燃烧的共同影响; CH₄浓度季节变化呈现和CO₂浓度正好相反的特征, 表现为夏秋季高、冬春季低, 夏季来自兰州—西宁城市群主导气流输送和牧民放牧增加, 导致CH₄排放源增多。

2) 瓦里关站不同季节大气CO₂和CH₄浓度均呈现较明显的日变化, 日变化幅度和规律均存在明显的季节差异性。夏季, CO₂浓度平均日变化幅度最大, 为3.81 ppm; CH₄秋冬季的日变化幅度较大, 分别为7.58 ppb和7.44 ppb。春夏秋季, CO₂和CH₄浓度均呈现夜晚高、白天低的变化特征, 主要是由于夜间出现逆温效应, 对流扩散减少, 长距离传送、土壤和生物呼吸产生的CO₂在近地面不断累积, 在日出前出现峰值, 日间因植被光合作用和对流扩散的影响, 浓度开始下降。冬季, CO₂和CH₄浓度呈现出白天高、夜晚低的单峰特征, 冬季植被光合作用很弱, 汇作用不明显, 白天人类活动和放牧活动可能是造成CO₂和CH₄浓度升高的主要原因。

3) 后向轨迹聚类表明, 各季节到达瓦里关站的气流主要有3个来向, 其中源于新疆南部、青海海西和青海中部的的气团占了绝大多数, 来自甘肃中部和青海东北部兰州—西宁城市群的气团对CO₂和CH₄浓度贡献最大。PSCF法分析表明, 春冬季CO₂和CH₄的源区分布特征相类似, 兰州—西宁城市群是CO₂和CH₄最主要的潜在源区。

参考文献

[1] Wigley T M L. The Kyoto Protocol: CO₂, CH₄ and climate implications. *Geophysical Research Letters*, 1998, 25(13): 2285-2288.

[2] Battle M, Bender M, Sowers T, et al. Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firm at the South Pole. *Nature*, 1996, 383: 231-235.

[3] Lelieveld J, Crutzen P J, Dentener F J. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus*, 1998, 50: 128-150.

[4] Brunner L, Lorenz R, Zumwald M, et al. Quantifying uncertainty in European climate projections using combined performance-independence weighting. *Environmental Research Letters*, 2019, 14(12): 124010.

[5] 黄润秋. 把碳达峰碳中和纳入生态文明建设整体布局. *环境保护*, 2021, 49(22): 8-10.

[6] 中国气象局气候变化中心. 中国温室气体公报. 北京: 中国气象局, 2019.

[7] Houghton J. 全球变暖. 戴晓苏, 石广玉, 董敏, 等, 译. 北京: 气象出版社, 1998.

[8] 周聪, 施润和, 高炜. 对流层中层与近地面大气二氧化碳浓度的比较研究. *地球信息科学学报*, 2015, 17(11): 1286-1293.

[9] 张林, 靳孟贵, 刘延锋, 等. 中国瓦里关和上甸子大气温室气体浓度变化特征. *地球科学*, 2021, 46(8): 2984-2998.

[10] 王剑琼, 祁栋林, 薛丽梅. 瓦里关全球大气本底站址环境及部分观测要素变化特征. *环境化学*, 2020, 39(8): 2084-2092.

[11] 周秀骥. 中国大气本底基准观象台进展总结报告. 北京: 气象出版社, 2005.

[12] Zhou L X, Conway T J, White J W C, et al. Long-term record of atmospheric CO₂ and stable isotopic ratios at Waliguan observatory: Background features and possible drivers, 1991—2002. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, 19(3): B3021. DOI: 10.1029/2004GB002430.

[13] Zhou L X, White J W C, Conway T J, et al. Long-term record of atmospheric CO₂ and stable isotopic ratios at Waliguan observatory: Seasonally averaged 1991—2002 source/sink signals, and a comparison of 1998—2002 record to the 11 selected sites in the northern hemisphere. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, 20(2): GB2001. DOI: 10.1029/2004GB002431.

[14] 方双喜, 周凌晞, 臧昆鹏, 等. 光腔衰荡光谱 (CRDS) 法观测我国4个本底站大气CO₂. *环境科学学报*, 2011, 31(3): 624-629.

[15] 方双喜, 周凌晞, 许林, 等. 我国4个WMO/GAW本底站大气CH₄浓度及变化特征. *环境科学*, 2012, 33(9): 2917-2923.

[16] 臧昆鹏, 周凌晞, 方双喜, 等. 新型CO₂和CH₄混合标气标校流程及方法. *环境化学*, 2011, 30(2): 511-516.

[17] 李正, 张昊, 叶辉, 等. 杭州市典型雾霾期污染特征及污染源的HYSPLIT模型分析. *环境科学学报*, 2018, 38(5): 1717-1726.

[18] 张延君, 郑玫, 蔡靖, 等. PM_{2.5}源解析方法的比较与评述. *科学通报*, 2015, 60(2): 109-121.

[19] Zhao N, Wang G, Li G, et al. Air pollution episodes during the COVID-19 outbreak in the Beijing-Tianjin-Hebei region of China: An insight into the transport pathways and source distribution. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115617.

[20] Stein A F, Draxler R R, Rolph G D, et al. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2015, 96(12): 2059-2077.

[21] Zong Z, Wang X, Tian C, et al. PMF and PSCF based source apportionment of PM_{2.5} at a regional background site in North China. *Atmospheric Research*, 2018, 203: 207-215.

[22] Petit J E, Favez O, Albinet A, et al. A user-friendly tool for comprehensive evaluation of the geographical origins of atmospheric pollution: Wind and trajectory analyses. *Environmental Modelling & Software*, 2017, 88: 183-187.

[23] 周凌晞, 汤洁, 温玉璞, 等. 地面风对瓦里关山大气CO₂本底浓度的影响分析. *环境科学学报*, 2002, 22(2): 135-139.

[24] 周凌晞, 温玉璞, 李金龙, 等. 地面风对瓦里关山大气CH₄本底浓度的影响分析. *应用气象学报*, 2004, 15(3): 257-265.

[25] 张林, 靳孟贵, 刘延锋, 等. 中国瓦里关和上甸子大气温室气体浓度变化特征. *地球科学*, 2021, 46(8): 2984-2998.

[26] 汪巍, 刘冰, 李健军, 等. 青藏高原高寒草甸地区大气CO₂浓度变化特征. *环境科学研究*, 2015, 28(4): 503-508.

[27] 刘鹏, 张国庆, 王剑琼, 等. 瓦里关大气二氧化碳和甲烷时间变化特征. *环境科学*, 2014, 35(9): 3256-3262.

[28] 赵玉成, 温玉璞, 德力格尔, 等. 青海瓦里关大气CO₂本底浓度的变化特征. *中国环境科学*, 2006, 26(1): 1-5.

[29] 张芳. 大气CO₂、CH₄和CO浓度资料再分析及源汇研究. 北京: 中国气象科学研究院, 2011.

[30] 刘立新, 周凌晞, 温民, 等. 中国4个国家野外站大气CH₄本底浓度变化特征. *气候变化研究进展*, 2009, 5(5): 285-290.

[31] 张芳, 周凌晞, 许林. 瓦里关大气CH₄浓度变化及其潜在源区分析. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43(4): 536-546.

[32] 杨倩, 官莉, 陶法, 等. 中国5个大气本底站观测的CH₄浓度变化规律. *环境科学与技术*, 2018, 41(6): 1-7.

[33] 张煜烟, 曹芳, 贾小芳, 等. 中国主要背景区域冬季大气PM_{2.5}中非核性有机化合物组成及来源解析. *地球与环境*, 2022, 50(1): 45-57.