

黑碳研究进展

唐 杨^{1,2}, 韩贵琳^{1*}, 徐志方³

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;
3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘要:黑碳由生物质和化石燃料不完全燃烧所产生的具有高度热稳定性的含碳物质, 广泛存在于土壤、沉积物、大气乃至极地和高山的冰雪中。工业革命以来, 人类活动促使大量的黑碳进入到环境中, 导致全球黑碳的背景值显著升高。土壤和沉积物中的黑碳有着长时间尺度(约10000yr)的降解周期, 在全球碳循环过程中起着部分“汇”的作用。大气和冰雪中的黑碳通过“辐射强迫”作用吸收太阳辐射, 促进全球变暖进而影响全球气候变化。目前主要有光学(optical)、热氧化(TO)、化学氧化(CTO)等方法用于黑碳的分离和测试。大气中的黑碳研究一般采用光学法, 而土壤和沉积物中的黑碳研究则主要采用化学氧化法。本文全面总结了黑碳在环境中的研究进展, 并指出黑碳对全球变暖的贡献是今后黑碳的重要研究方向。

关键词:黑碳; 沉积物; 标准物质; 化学氧化法(CTO)

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2010)01-0098-11

目前黑碳(Black carbon)仍没有统一的定义。一般认为黑碳是有机物不完全燃烧产生的具有较高热稳定性的焦炭(chars)、木炭(charcoals)、烟灰(soot)和高度聚集的多环芳烃类物质, 此外也包括生物体自然降解的残余物质以及微小的有机碎屑, 自然界的森林大火或者化石燃料的燃烧都产生了大量的黑碳^[1-5]。一些研究中提到的(polymeric, graphitic, black) carbon, carbon black, char, charcoal, soot 和 graphite 等是与黑碳相近的概念^[1, 6-8]。还有在一些生态学研究中的非活性有机碳(non-living organic carbon)也是黑碳^[9]。Lim 等认为有机体不完全燃烧生成的主要是两类物质的混合物, 即木炭(charcoal)和黑碳(black carbon), 但二者较难分离^[10]。当燃烧温度 $< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 产生的主要是木炭, 这些木炭颗粒的粒径分布在 $2\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ ^[11], 而当燃烧温度 $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 产生的主要是黑碳, 这些黑碳主要以球粒状态存在, 其粒径一般 $< 1\text{ }\mu\text{m}$ ^[12], 通常情况下, 二者统称为黑碳。可见黑碳是多种物质的混合体, 这些物质具有相对较强的稳定

性, 在经过较长时间(2 h)高能紫外线照射下的光化学氧化后, 仍然能够保持其化学特性^[13]。Schmidt 等认为黑碳是高级芳香族物质, 碳元素以多种形式组成其固态的骨架结构, 包括 SP3 型的类似金刚石的立体结构, SP2 型的类似石墨的平面结构以及一些扭曲的混合结构, 其中最完美的结构当属闭合的球体结构(富勒烯)。而植物体燃烧过程中形成的黑碳通常为一些随机朝向的层状石墨结构, 这些黑碳物质分子链的长短取决于燃烧的温度, 空气湿度, 燃料类型等条件^[1]。

1 黑碳的来源和分布

黑碳主要来源于化石燃料, 生物质燃料和垃圾的燃烧以及野外大火^[14], 广泛分布于土壤、大气、水体、沉积物和岩石中, 甚至在极地和高山的冰盖中也存在黑碳^[15-17]。黑碳具有较强的稳定性, 在常温下不易被氧化, 也不容易为微生物降解, 其在土壤和沉积物中能够长时间存在, 因此在全球碳循环的研究中, 黑碳被认为是一个重要的碳汇, 潜在影响着全球

收稿日期: 2009-08-10; 改回日期: 2009-11-11

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2006CB403206), 中国科学院知识创新重要方向项目(kzcx2-yw-306, kzcx-yw-205), 国家自然科学基金(40973088)

第一作者简介: 唐杨(1983-), 男, 博士研究生, 研究方向为环境地球化学。E-mail: tangyang@mails.gyig.ac.cn

* 通讯作者: 韩贵琳(1971-), 女, 研究员, 博士生导师, 专业方向为地球化学。E-mail: hanguilin@vip.skleg.cn

©1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

碳循环^[18-20]。陆地上的黑碳主要存在于土壤之中。经过长期的积累,黑碳成为陆地上最稳定的碳库^[21]。Kuhlbusch 等经过实验模拟各种不同的生物质在燃烧以后的残余物质分析,估算全球由生物质燃烧产生的黑碳为 50 ~ 260 Tg/a (1 Tg = 10¹² g)^[22],经过进一步的修正,估算值减少到 44 ~ 194 Tg/a^[23]。全球由化石燃料燃烧产生的黑碳为 12 ~ 24 Tg/a^[24]。而 Bond 等采用 1996 年的燃料数据估算的全球黑碳的年均产量为 8 Tg,这其中,化石燃料,生物质燃料和野外大火的贡献率分别为 38%, 20%和 42%^[14]。但这些黑碳的估算结果存在较大差异,Ramanathan 认为这些估算值在局地的和全球的尺度上分别存在 40%和 50%的偏差^[9]。

工业革命以来,化石燃料的燃烧排放了大量的黑碳,使全球黑碳的背景值显著增加^[25]。对欧洲高山冰川的研究显示,现代冰川(1950 ~ 1975)相对于工业革命之前(1755 ~ 1890)的冰川,其黑碳浓度增加了 3.7 倍^[17]。环境中黑碳的增加也会对人体健康造成影响,近期研究显示土壤和沉积物中的黑碳与其中的持久性有机污染物(POPs)之间存在着明显的联系,黑碳对这些物质有较强的吸附作用,当环境中的黑碳增加时,会额外地吸附这些污染物质^[2, 26, 27]。在黑碳的研究中,黑碳/有机碳(BC/OC 或 TOC)的比值,是一个重要的指标,用于辨识人为来源(主要是化石燃料燃烧)的黑碳。在同类样品中,如果 BC/TOC 值越大,表明其越有可能受到人为黑碳的影响^[28-31]。

1.1 土壤中的黑碳

虽然少数的燃烧事件对当地土壤碳库的影响不是很明显,但经过长期的积累,下层土壤中的黑碳在土壤有机碳中的比例会逐渐升高^[32]。因此土壤黑碳可用于推断特定区域在较大尺度的时间(约 10000 a)内所发生的大火事件,也可用于反映人为活动对土壤黑碳组成的影响^[33-37]。Eckmeier 等对欧洲温带落叶林表层土壤进行分析后认为全新世以来陆地生产量的燃烧可能对现存表土的颜色和黑碳含量产生了影响^[39]。Swift 等估算了黑碳在全球土壤中的平均滞留时间约为 10000 a^[38],Lehmann 等估算澳大利亚土壤黑碳的平均滞留时间为 1300 ~ 2600 a^[39],Kuzakov 等采用¹⁴C 标记测年的方法估算德国斯图加特黄土中黑碳的平均滞留时间约为 2000 a^[40]。相比之下,典型的地表土壤有机碳的更新时间约为 6 ~ 20 a^[41],这个时间在湿热的热带雨

林地区会更短一些,仅为 1.3 a^[42]。

黑碳在维持土壤结构、参与土壤形成方面同样也扮演了重要的角色。土壤中的黑碳在土壤微粒系统中起着“胶合剂”的作用,一方面其维持着土壤微粒的稳定性,而反过来,土壤微粒的稳定也使得黑碳更难以降解。由于土壤颗粒的包裹,使得黑碳和微生物相对隔离,延缓了其在自然界中的降解速率^[43]。经过长时间的降解之后,土壤中的黑碳逐步转变为可由 NaOH 提取的芳香-羧酸物质,这些物质与土壤中的芳香类腐殖质在化学性质上非常相似,并且其在土壤有机碳中的比例会逐渐增加,因此土壤中的黑碳可能是土壤腐殖酸的主要来源^[21, 44]。Kuzakov 和 Anderson 分析了加拿大地区黑钙土中的黑碳含量,结果显示其含量很高,可达土壤总有机碳量的 80%^[45]。Skjemstad 等对美国农耕的土壤的分析结果显示这一比例为 35%^[46]。而在地中海灌丛地区土壤中,黑碳含量则比较少,其占土壤总有机碳的比例还不到 10%^[47]。在未经耕作的热带稀树草原地区,BC/OC 值约为 5% ~ 13%^[32]。张甘霖等的研究显示南京不同功能区的土壤黑碳含量存在较大差别,土壤中 BC/OC 值也出现很大的差别,城市土壤中稳定性黑碳含量较郊区土壤明显偏高,他们认为由于人为活动的输入,城市土壤环境中黑碳可能构成了总有机碳中的很大部分,这与自然土壤有明显的差别。可见不同的土壤类型和利用方式均对其黑碳含量产生显著的影响^[48]。

由于土壤黑碳的存在,全球变暖与土壤 CO₂ 释放量增加之间的正反馈机制会受到减弱。Lehmann 等总结了澳大利亚昆士兰和达尔文两地的 452 个表层土壤剖面样品的 BC, SOC 等数据,引入了土壤黑碳值对现行的预测模型进行调整,得到的土壤 CO₂ 释放的预测结果要比原来的预测结果分别减少 18.3%和 24.4%。鉴于在澳大利亚大陆尺度上,土壤 BC/OC 值在 0 ~ 80%之间,他们认为现行的预测模型可能高估了土壤 CO₂ 的释放值,建议在今后的全球气候变化研究工作中,应该考虑到土壤黑碳所起到的重要作用^[39]。

1.2 沉积物中的黑碳

沉积环境是一个相对还原的环境,通常黑碳一旦进入到沉积环境,其受光化学反应和微生物作用的影响都很少^[19]。因此,进入到沉积物中的黑碳会保留相当长的时间,海洋沉积物中黑碳的平均滞留时间约为 130 Ma^[19]。Masiello 和 Druffel 估算了在

整个深海的 DOC 碳库中,黑碳可以占 4%~22%,放射性¹⁴C 的定年结果显示黑碳的年龄要比同期沉积的非黑碳类有机物至少老 13900 a。离海岸越远的沉积物,其中的黑碳和非黑碳有机物¹⁴C 年龄差别就越大^[49]。而迄今发现的沉积物中最古老的黑碳(碳屑)位于美国宾夕法尼亚的泥盆系和石炭系的交界处(360 Ma BP)^[50]。

海洋是一个广阔的区域,陆地产生的黑碳通过风和河流的搬运作用进入到大洋的海底沉积物中,Smith 等对来自太平洋和大西洋的深海沉积物中的黑碳进行分析后估算了历史上黑碳进入到深海沉积物的通量为 0.1 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$ 。近期新产生的沉积物中,黑碳含量出现了显著的增加,这与大量化石燃料的燃烧是密切相关的^[51]。而近期北大西洋新英格兰大陆架区域的黑碳沉积通量估算值为 1~2 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$,这个值作为碳汇与同期美国东北部的黑碳产生速度的估算值是处于同一水平的^[29]。在南大西洋,目前黑碳沉积速度为 0.5~7.8 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$,整个南大西洋深海黑碳的沉积通量为 480~790 Gg/a ,非洲近海的黑碳沉积速率大于南美近海的沉积速率^[52]。南北大西洋的黑碳沉积通量的估算结果均高于 Smith 等的估算值,可能是其中包含了近期化石燃料燃烧所排放的黑碳。

近期湖泊和河流沉积物中的黑碳同样也受到人为活动的影响,Muri 等对斯洛文尼亚的阿尔卑斯山区的湖泊沉积物分析后的结果显示,相对于人为干扰少的遥远山区,受人为干扰较大的亚高山区湖底沉积物的 BC/OC 值会有所升高,二者分别为 4%~8%和 10%^[53]。Sun 等研究了上个世纪珠江河口沉积物中黑碳含量的变化,最高值出现在 70~80 年代,而在最后的 10 年中,黑碳含量有所下降,因为上世纪 70~80 年代是珠江三角洲和香港工业高速发展的时期,工业活动会产生大量的黑碳,而到了 90 年代,随着政府对环保的重视以及燃料类型的转变,工业排放的黑碳有所减少^[28]。

1.3 大气中的黑碳

最近一个世纪,全球平均气温呈现快速的上升趋势。目前的理论认为,人类活动影响了全球碳循环进而导致了全球气候变化^[54],大量化石燃料的燃烧使得过多的 CO_2 在短期内被排放到大气中,由此使得地球大气环境中的温室效应大大增强,全球气温也就随之升高。另一方面,化石燃料燃烧产生 CO_2 的同时,也向大气中排放了大量的不完全燃烧

的颗粒物,而这些颗粒物主要就是黑碳,这些黑碳悬浮于大气之中,形成特定的黑碳气溶胶,通过吸收不同波长的光,将其转变为热能而促进全球变暖^[55]。黑碳对大气的增温效应比较强烈,甚至超过了全球大气云对光波的反射和散射而带来的全球变冷效应(white house effect)^[56,57]。据估计黑碳气溶胶对全球大气的增温贡献约为 $0.8 \pm 0.4 \text{ W}/\text{m}^2$ ^[58]。大气中的黑碳对全球云量也会产生影响,如果云层中存在着大量的黑碳气溶胶,这就会更多的吸收光波辐射而加热云层,将云层内部的小液滴蒸发掉,这样一来,云层也就随之减少乃至消失^[59]。黑碳的光学和物理吸附特性也使其在对流层大气的一些化学过程之中扮演着重要的角色,比如: SO_2 氧化为 SO_4^{2-} , HNO_3 分解为 NO_x ^[60], O_3 的分解以及 CO 的形成^[61,62] 等。而基于 NASA 戈达德空间科学研究所 GISS 计算机模拟和 46 个地观测站的实测数据显示,大气中黑碳含量的变化与极端的降水和干旱天气的出现存在明显的关联性^[63]。

有 98% 的黑碳是通过降雨的形式离开大气中,全球降雨中黑碳的平均含量为 22 ng/g ^[64]。与土壤和沉积物相比,大气中黑碳的滞留时间是短暂的,Croft 等采用四种不同的模型估算出的大气中黑碳的平均滞留时间最长为 98.1 d,最短的仅为 4.9 d^[65]。由于黑碳在大气中的滞留时间短,所以人类活动对大气中黑碳浓度的影响几乎是实时的。燃烧产生的部分黑碳颗粒(粒径 $< 1 \mu\text{m}$)进入到空气中,成为气溶胶的一部分。据估计,在北半球开阔大洋区域,大气中的黑碳占整个气溶胶质量的 10% 左右^[66,67]。在南极沿岸的观测显示大气中黑碳浓度月均为 0.3~2 ng/m^3 ,呈现出明显的季节变化特征,夏季高而冬季低,最高值出现在 10 月,这个变化模式与在南极点观测到得结果一致,这些黑碳都是源于热带地区生物质的燃烧。但由于观测到的黑碳值较低,因此推测其对极地冰雪对光线的反射率没有太大的影响。而在南极各个观测点结果的一致性则表明,冰芯的黑碳记录可以用于揭示南极地区乃至整个南半球的生物质燃烧历史^[68]。在整个南大西洋沿岸,除个别的极端值受局部城市活动的影响,大气黑碳的浓度随着纬度的增加而降低,从 22°S 的 1200 ng/m^3 ,降至 62°S 的 10 ng/m^3 ^[58]。在 20 世纪的最后 10 年中,由于城市化进程的加快和对热带雨林以及大西洋沿岸森林的大量采伐,整个南美大陆尤其是巴西的大气黑碳含量显著升高^[69]。

近地表大气与人类的生活密切相关,而其中的黑碳会对人类和其它生物的健康造成影响,因此这一直是研究的热点^[70-74]。Badarinath 等^[72]在印度 Hyderabad 和 Anantapur 的观测结果显示,两地大气中的黑碳质量分别占到其大气悬浮物总质量的 30% 和 6%。近地表尤其是在城市大气中的黑碳主要源于工厂和交通工具使用的化石燃料,这些黑碳微粒在形成之初粒径只有 20~50 nm,其形状多为球形^[70],很快这些黑碳便和大气中的其它微粒聚集成团块,在环境中快速扩散开来^[75-77]。因此,大气中很少有相对纯净的黑碳颗粒,通常都是黑碳和其它悬浮物质的混合团块。这些团块在大气中悬浮的过程中,其表面会吸附更多空气中的微粒,其中也包括黑碳。因此,随着时间的推移,这些团块由表面至中心可分为物源不同的若干层结构^[78-80]。Knox 等^[70]研究了加拿大城市多伦多近地表大气中黑碳的光学特性后指出,近期产生的黑碳团块和较早产生的黑碳团块的光学性质非常相似而难以区分,但若将这些“年龄”不同的团块置于 340 °C 条件下进行热解挥发以后,其光学性质将会出现明显的差异。

2 黑碳与全球气候变化

由于黑碳在全球碳循环中扮演着部分“汇”的作用,土壤和沉积物中黑碳的半衰期都很长,这就意味着进入到二者之中的黑碳暂时离开了全球碳循环而被固定下来^[9]。因此,黑碳与全球大气 CO₂ 之间在某种意义上是一种负相关关系,如果燃烧效率提高而黑碳排放量减少,那么 CO₂ 的排放量将会增加,因为相同情况下,减少的这部分黑碳全部被氧化成 CO₂^[81]。尽管如此,黑碳在全球变暖过程中并不能充当“刹车”的角色,因为大气和冰雪中的黑碳存在着“辐射强迫”(radiative forcing)问题,这些黑碳降低了大气和冰雪对太阳辐射的反射率,使得更多的辐射被吸收变为热能,从而促进大气温度升高,导致冰雪消融^[82-85]。黑碳对大气的增温作用是直接的、即时的,这与 CO₂ 的温室效应是不一样的^[86]。并且在不同纬度地区,大气黑碳的“辐射强迫”作用是不同的^[87]。黑碳在这个系统中的作用主要表现在三个方面^[9]:①整个地球对太阳辐射的反射率减低;②通过自身吸收太阳辐射促进大气升温;③到达地表的光线减少而使地表变暗,具体参见图 1。

在全球的积雪和海冰中,黑碳的估算浓度约为 5 ng/g,这些黑碳的存在使得积雪和海冰对太阳辐

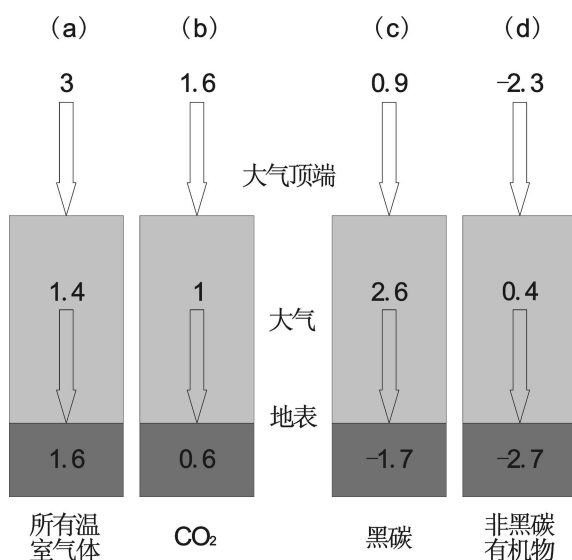


图 1 对比温室气体,黑碳,和非黑碳有机碳的“辐射强迫”作用^[9]

Fig. 1 Comparison of global mean radiative forcing due to greenhouse gases (GHGs) with that of ABCs^[9].

注:ABC(黑碳和非黑碳有机物),大气顶端值是大气强迫值和地表强迫值的综合值,单位($W m^{-2}$)

射的反射率减低了 0.4%,如果只考虑北半球,这个值将升高至 1%^[64]。假定现今大气中的黑碳是均匀分布的,那么这些黑碳通过“辐射强迫”作用对全球贡献了约 0.37 K 的平均气温,如果单对北半球进行估计,这个值要高一些,为 0.54 K,而南半球的估计值为 0.22 K,黑碳的“辐射强迫”对气候的扰动程度约为 CO₂ 的 70%^[85]。

3 黑碳的提取和测试

目前有光学法(optical),热氧化(TO),化学氧化(CTO),分子标记,岩石热解(RE),多元素扫描热分析(MESTA)等方法用于黑碳的分离和定量分析^[1, 20, 53, 88, 89]。由于黑碳是一个复杂的混合物,而这些方法在分析时都或多或少地“强调”或“忽视”其中的某些组分,因此得出的结果差别比较大。可见目前对黑碳的分析尤其是将其从样品中分离出来仍需开展深入的研究^[90]。正因为如此,所以目前关于黑碳的定量标准比较难以统一。在做黑碳定量分析时,一般采用与黑碳相近的物质作为临时的标准物质,这些物质主要有烟灰(lampblack soot),活性炭(activated charcoal)^[91, 92]。此外,国内学者也有用粉晶石墨作为标准物质^[93]。

Schmidt 等对土壤中黑碳的分离和测试方法进行了比较和总结后指出:化学分离法主要是靠去除

样品中不稳定的有机碳之后,进行黑碳分析,该方法难以去除因特定物理化学性质而“受保护”的有机碳(非黑碳),因此得出的黑碳值可能会偏高^[94]。热氧化法一般只适用于处理沉积物样品^[29],因为沉积物样品中高热成因的黑碳相对较少,而高热成因的黑碳物质是难以被氧化的,在测试过程中这部分黑碳就会被忽略了,并且在高温过程中,部分非黑碳类的有机碳会转化为黑碳,这也会对结果产生影响^[88, 95, 96]。

土壤和沉积物样品处理中最常用的是化学氧化法 CTO 以及基于该法的一些其它方法^[5, 10, 91, 97-99]。化学氧化法的好处在于能够更为严格地从化学性质的角度对黑碳进行定量分析^[18],该方法主要通过 3 个步骤来分离出样品中的黑碳:

1) 非硅酸盐矿物的去除

多数文献上均采用 HCl 对样品进行处理,去除碳酸盐岩, Fe、Mn 氧化物等物质,反应的 HCl 浓度有 2M^[89], 3M^[10], 9M^[91] 等,采用 HCl 预处理的方法也是最具有可比性的^[89]。

2) 硅酸盐和二氧化硅的去除

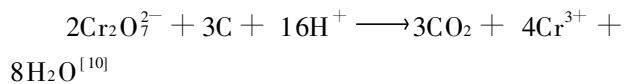
通常采用 HF+HCl 去除其中的硅,根据样品中硅的含量,所使用的试剂浓度会有所变动^[10, 91]。为抑制次氟化物生成,进一步除去残余的氟,一般会在反应过后加入 HCl 继续反应一次^[10]。

3) 活性有机碳的去除

该步骤是黑碳定量的关键步骤,由于黑碳的定义还不统一,因此,不同学者在该步反应中采用的氧化剂有所不同,主要有: H₂O₂^[100], HNO₃^[89, 101] 和 K₂Cr₂O₇^[10, 88, 91, 92, 102, 103], 这些方法还是有一定的可比性的。因为在土壤样品分析试验中,几个独立的方法并用的情况是存在的,这说明这些方法得到的结果是相近的,至少是可以相互比较的^[47]。

相比于前两种氧化剂, K₂Cr₂O₇+H₂SO₄ 是更为常用的方法。Masiello 等曾参照 Wolbach 等^[91]选用的烟灰(lampblack soot), 活性木炭(activated charcoal)进行了氧化实验,但对其实验条件做了改动,由 50℃, 0.1 M K₂Cr₂O₇+2M H₂SO₄ 调整为 23℃, 0.25 M K₂Cr₂O₇+1 M H₂SO₄。结果显示在初期的氧化过程中,活性木炭的总质量是逐渐上升的,在大约 25 h 达到峰值,其质量为原质量的 160%,而此时烟灰的总质量为原质量的 104%。将二者继续氧化,质量开始下降。对于前期质量的升高, Masiello 认为是 O₂ 参与反应结合到样品中,从

而引入了额外地质量。整个反应过程中,两种样品的 TC 符合单指数衰减方程($N = N_0 e^{-kt}$)。活性木炭 TC 的半衰期为 547~637 h, 而 622 h 的氧化仅使烟灰的 TC 量减少了 10%, 采用上述公式推算其半衰期可高达 4000~5000 h。Masiello 同时也对“urban dust”(NIST SRM 1649 a)进行了相同的氧化实验,结果是其中的 TC 符合双指数衰减公式($N = N_{01} e^{-k_1 t} + N_{02} e^{-k_2 t}$), 可见其中包含了两大类的含 C 物质(易氧化的和难氧化的), 前者的半衰期仅为 0.85~0.31 h, 而后者的半衰期可达 1000±436 h, 这部分具有相当长 TC 半衰期的难氧化物质的就是黑碳类物质^[92]。因此采用 K₂Cr₂O₇+H₂SO₄ 处理的方法虽然在黑碳的总体定量方面仍需改进, 如果合理控制氧化条件, 其在黑碳中的 C 元素的定量方面还是比较可靠的。该氧化反应的化学表达式如下:



Cr₂O₇²⁻ 的方法在试剂和设备方面都比较经济, 实验条件也不苛刻, 大多数实验室均能够开展该实验。在(NIST)的对比试验中采用该方法的实验室也最多, 其在分辨烟灰(soot), 焦炭(char)和生煤(bituminous coal)样品时具有很好的重现性。但该方法在分析油母岩质样品时重现性较差, 并不适用, 而且, 如果土壤样品中的有机质含量过高, 其分析结果也有较大误差^[104]。因此, 如果样品中的黑碳物质主要是在燃烧过程中产生时, 可以考虑采用此方法。

4 小 结

目前对黑碳的定义不统一, 也不精确, 一些研究中仅仅只针对某一类或者某几类物质, 而将其定义为黑碳; 而另一些研究中则倾向于将更为广泛的物质种类纳入到黑碳的定义中。由于定义的不同, 在测试方法上就有所择重, 从而得出的结果差异显著, 可比性较差^[104]。

大多数文献在分析黑碳时并没有提及采用了标准物质。可见当前与黑碳相关的研究中, 标准物质是缺乏的, 其主要原因在于黑碳样品的多样性和定义的模糊。NIST 2002 年曾组织多个实验室对同一标准物质“urban dust”(NIST SRM 1649a)采用 13 种不同的分析方法分析了其中的元素碳(EC), 得出完全不同的结果^[90]。Hammes 等再次组织全球多

个分析机构和大学的相关人员对 12 组不同的样品在 17 个独立的实验室采用 7 种不同的方法进行分析, 这些方法包括 CTO-375, BPCA, $C_{12}O_7$, TOT/R, TG-DSC, NaClO 和 UV 等。分析的物质除了 NIST 标准物质 SRM 1649a, SRM 1941b 和 SRM 2975 外, 主要分为 3 类: (1) 干扰物, 包括蛋白黑素, 页岩, 褐煤和煤; (2) 实验室自制的黑碳物质, 由正己烷烟灰, 木炭和草炭混合而成; (3) 自然界的样品, 包括城市气溶胶, 海港沉积物, 砂土, 黏土和来自河水的 DOM。尽管得出的结果仍然存在着差异, 但 Hammes 等建议在今后的黑碳研究中应尽量采用上述物质作为参考, 以便进行数据的对比, 从而逐渐确立一整套的黑碳分析的方法体系^[104]。

黑碳是全球碳循环中重要的一环, 在一定程度上充当着“汇”的角色。进入到环境中的黑碳并不是永久性存在的, 随着时间的推移, 黑碳也会逐步降解。但由于这是一个漫长的过程(1000 a), 而在这个过程中黑碳将发生物理化学性质的改变, 并产生

一些在最终形成 CO_2 之前的中间产物。因此目前的研究结果一般仅限于降解周期的讨论, 而从分子水平揭示整个过程的研究, 则开展的比较少^[105]。有一些学者开展了一些试探性的工作。Kuzakov 等在研究中发现向土壤中加入一定浓度的葡萄糖后, 黑碳的降解速率会大大提高, 可达自然降解速率的 6 倍。Kuzakov 等采用¹⁴C 标记的结果显示, 将黑碳标记物(黑麦草炭)加入到土壤中, 经过 624 d 的微生物作用以后, 约有 1.5%~2.6% 的碳进入到土壤中成为土壤的组分^[40]。Nguyen 等研究了肯尼亚西部的大火开垦的农耕土壤, 结果显示大火过后的前 30 yr 是黑碳快速降解的时期, 在这期间, 土壤中的羰基(C=O)含量迅速增加为原来的 192%, 并且伴随着黑碳微粒表面的 Al, Si, 多糖以及 Fe 的减少^[105]。了解黑碳降解过程对全球碳循环的贡献, 将是今后的研究方向和重点之一。因此黑碳作为一种新的示踪手段将在全球碳循环中展现巨大的应用价值。

参 考 文 献

- [1] Schmidt M W I, Noack A G. Black carbon in soils and sediments: Analysis distribution, implications, and current challenges [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(3): 777—793.
- [2] Koelmans A A, Jonker M T O, Cornelissen G, *et al.* Black carbon: The reverse of its dark side [J]. *Chemosphere*, 2006, 63(3): 365—377.
- [3] Kuhlbusch T A J. Black carbon and the carbon cycle [J]. *Science*, 1998, 280(5371): 1903—1904.
- [4] Mannino A, Harvey H R. Black carbon in estuarine and coastal ocean dissolved organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(3): 735—740.
- [5] Dickens A F, Gelinas Y, Masiello C A, *et al.* Reburial of fossil organic carbon in marine sediments [J]. *Nature*, 2004, 427(6972): 336—339.
- [6] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon [J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1(4): 221—227.
- [7] Han Y N, Cao J J, An Z S, *et al.* Evaluation of the thermal/optical reflectance method for quantification of elemental carbon in sediments [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(4): 526—533.
- [8] Skjemstad J O, Clarke P, Taylor J A, *et al.* The chemistry and nature of protected carbon in soil [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1996, 34(2): 251—271.
- [9] Smernik R, Skjemstad J. Mechanisms of organic matter stabilization and destabilization in soils and sediments: conference introduction [J]. *Biogeochemistry*, 2009, 92(1—2): 3—8.
- [10] Lim B, Cachier H. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays [J]. *Chemical Geology*, 1996, 131(1—4): 143—154.
- [11] Cope M J, Chaloner W G. Fossil charcoal as evidence of past atmospheric composition [J]. *Nature*, 1980, 283(5748): 647—649.
- [12] Gaudichet A, Echalar F, Chatenet B, *et al.* Trace-elements in tropical african savanna biomass burning aerosols [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1995, 22(1—2): 19—39.
- [13] Skjemstad J O, Taylor J A, Smernik R J. Estimation of charcoal (char) in soils [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1999, 30(15—16): 2283—2298.
- [14] Bond T C, Streets D G, Yarber K F, *et al.* A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions

- from combustion [J] . *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 2004, 109(D14): 14203–14203.
- [15] Chylek P, Johnson B, Wu H. Black carbon concentration in a Greenland ice core [J] . *Geophysical Research Letters* 1992, 19(19): 1951–1953.
- [16] Cachier H, Pertuisot M H. Particulate carbon in arctic ice [J] . *Analisis* 1994, 22(7): M34–M37.
- [17] Lavanchy V M H, Gaggeler H W, Schotterer U, *et al.* Historical record of carbonaceous particle concentrations from a European high-alpine glacier (Colle Gnifetti, Switzerland) [J] . *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 1999, 104(D17): 21227–21236.
- [18] Forbes M S, Raison R J, Skjemstad J O. Formation, transformation and transport of black carbon (charcoal) in terrestrial and aquatic ecosystems [J] . *Science of the Total Environment*, 2006 370(1): 190–206.
- [19] Seiler W, Crutzen P J. Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning [J] . *Climatic Change*, 1980 2(3): 207–247.
- [20] Simpson M J, Hatcher P G. Overestimates of black carbon in soils and sediments [J] . *Naturwissenschaften*, 2004 91(9): 436–440.
- [21] Kaal J, Martinez-Cortizas A, Buurman P, *et al.* 8000 yr of black carbon accumulation in a colluvial soil from NW Spain [J] . *Quaternary Research*, 2008 69(1): 56–61.
- [22] Kuhlbusch T A J, Crutzen P J. Toward a global estimate of black carbon in residues of vegetation fires representing a sink of atmospheric CO₂ and a source of O₂ [J] . *Global Biogeochemical Cycles* 1995, 9(4): 491–501.
- [23] Kuhlbusch T A J C P. Black Carbon, the Global carbon Cycle, and Atmospheric Carbon Dioxide [M] . The MIT Press, Cambridge Massachusetts, 1996.
- [24] Penner J E, Eddleman H, Novakov T. Towards the development of a global inventory for black carbon emissions [A] . *Atmospheric environment part a-general topics* [C] . Pergamon-Elsevier Science Ltd, Vienna, Austria, 1991, 27(8): 1277–1295.
- [25] Junker C, Lioussé C. A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860–1997 [J] . *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(5): 1195–1207.
- [26] Lohmann R, MacFarlane J K, Gschwend P M. Importance of black carbon to sorption of native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York Harbor sediments [J] . *Environmental Science & Technology*, 2005 39(1): 141–148.
- [27] Brandli R C, Hartnik T, Henriksen T, *et al.* Sorption of native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil [J] . *Chemosphere*, 2008, 73(11): 1805–1810.
- [28] Sun X S, Peng P A, Song J Z, *et al.* Sedimentary record of black carbon in the Pearl River estuary and adjacent northern South China Sea [J] . *Applied Geochemistry*, 2008 23(12): 3464–3472.
- [29] Gustafsson O, Gschwend P M. The flux of black carbon to surface sediments on the New England continental shelf [J] . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(3): 465–472.
- [30] Simpson M J, Hatcher P G. Determination of black carbon in natural organic matter by chemical oxidation and solid state C-13 Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy [J] . *Organic Geochemistry*, 2004, 35(8): 923–935.
- [31] Ansley R J, Boutton T W, Skjemstad J O. Soil organic carbon and black carbon storage and dynamics under different fire regimes in temperate mixed grass savanna [J] . *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, 20(3): B3006–B3006.
- [32] Dai X, Boutton T W, Glaser B, *et al.* Black carbon in a temperate mixed-grass savanna [J] . *Soil Biology & Biochemistry*, 2005, 37(10): 1879–1881.
- [33] Patterson W A, Edwards K J, Maguire D J. Microscopic charcoal as a fossil indicator of fire [J] . *Quaternary Science Reviews*, 1987, 6(1): 3–23.
- [34] Macdonald G M, Larsen C P S, Szeicz J M, *et al.* The reconstruction of boreal forest-fire history from lake sediments—a comparison of charcoal, pollen, sedimentological and geochemical indexes [J] . *Quaternary Science Reviews* 1991, 10(1): 53–71.
- [35] Blackford J J. Charcoal fragments in surface samples following a fire and the implications for interpretation of subfossil charcoal data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* [J] . 2000 164(1–4): 33–42.
- [36] Eckmeier E, Gerlach R, Skjemstad J O, *et al.* Minor changes in soil organic carbon and charcoal concentrations detected in a temperate deciduous forest a year after an experimental slash-and-burn [J] . *Biogeosciences*, 2007, 4(3): 377–383.
- [37] Czimczik C I, Preston C M, Schmidt M W I, *et al.* How surface fire in Siberian Scots pine forests affects soil organic

- carbon in the forest floor: Stocks, molecular structure, and conversion to black carbon (charcoal) [J] . *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17(1): 1020—1040.
- [38] Swift R S. Sequestration of carbon by soil [J] . *Soil Science*, 2001, 166(11): 858—871.
- [39] Lehmann J, Skjemstad J, Sohi S, *et al.* Australian climate-carbon cycle feedback reduced by soil black carbon [J] . *Nature Geoscience*, 2008, 1(12): 832—835.
- [40] Kuzyakov Y, Subbotina I, Chen H Q, *et al.* Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by C-14 labeling [J] . *Soil Biology & Biochemistry*, 2009, 41(2): 210—219.
- [41] Torn M S, Vitousek P M, Trumbore S E. The influence of nutrient availability on soil organic matter turnover estimated by incubations and radiocarbon modeling [J] . *Ecosystems*, 2005, 8(4): 352—372.
- [42] Weerakkody J, Parkinson D. Input, accumulation and turnover of organic matter, nitrogen and phosphorus in surface organic layers of an upper montane rainforest in Sri Lanka [J] . *Pedobiologia*, 2006, 50(4): 377—383.
- [43] Brodowski S, John B, Flessa H, *et al.* Aggregate-occluded black carbon in soil [J] . *European Journal of Soil Science*, 2006, 57(4): 539—546.
- [44] Haumaier L, Zech W. Black carbon—possible source of highly aromatic components of soil humic acids [J] . *Organic Geochemistry*, 1995, 23(3): 191—196.
- [45] Ponomarenko E V, Anderson D W. Importance of charred organic matter in Black Chernozem soils of Saskatchewan [J] . *Canadian Journal of Soil Science*, 2001, 81(3): 285—297.
- [46] Skjemstad J O, Reicosky D C, Wilts A R, *et al.* Charcoal carbon in US agricultural soils [J] . *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66(4): 1249—1255.
- [47] Rovira P, Duguay B, Vallejo V R. Black carbon in wildfire-affected shrubland Mediterranean soils [J] . *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*, 2009, 172(1): 43—52.
- [48] 张甘霖, 何跃. 城市土壤有机碳和黑碳的含量特征与来源分析 [J] . *土壤学报*, 2006, 43(2): 177—182.
- [49] Masiello C A, Druffel E R M. Black carbon in deep-sea sediments [J] . *Science*, 1998, 280(5371): 1911—1913.
- [50] Masiello C A, Druffel E R M. Carbon isotope geochemistry of the Santa Clara River [J] . *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(2): 407—416.
- [51] Smith D M, Griffin J J, Goldberg E D. Elemental carbon in marine sediments—baseline for burning [J] . *Nature*, 1973, 241(5387): 268—270.
- [52] Lohmann R, Bollinger K, Cantwell M, *et al.* Fluxes of soot black carbon to South Atlantic sediments [J] . *Global Biogeochemical Cycles*, 2009, 23: B1015—B1015.
- [53] Muri G, Cermelj B, Faganeli J, *et al.* Black carbon in Slovenian alpine lacustrine sediments [J] . *Chemosphere*, 2002, 46(8): 1225—1234.
- [54] IPCC. *Climate change 2007: the physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change* [M] . Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007.
- [55] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols [J] . *Nature*, 2001, 409(6821): 695—697.
- [56] Schwartz S E. The Whitehouse effect—Shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: An overview [J] . *Journal of Aerosol Science*, 1996, 27(3): 359—382.
- [57] Verheggen B, Cozic J, Weingartner E, *et al.* Aerosol partitioning between the interstitial and the condensed phase in mixed-phase clouds [J] . *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2007, 112(D23): 23202—23202.
- [58] Evangelista H, Maldonado J, Godoi R H M, *et al.* Sources and transport of urban and biomass burning aerosol black carbon at the South-West Atlantic coast [J] . *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2007, 56(3): 225—238.
- [59] Ackerman A S, Toon O B, Stevens D E, *et al.* Reduction of tropical cloudiness by soot [J] . *Science*, 2000, 288(5468): 1042—1047.
- [60] Disselkamp R S, Carpenter M A, Cowin J P. A chamber investigation of nitric acid-soot aerosol chemistry at 298 k [J] . *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2000, 37(2): 113—123.
- [61] Fendel W, Matter D, Burtcher H, *et al.* Interaction between carbon or iron aerosol-particles and ozone [J] . *Atmospheric Environment*, 1995, 29(9): 967—973.
- [62] Latha K M, Badarinarth K V S, Moorthy K K. Impact of diesel vehicular emissions on ambient black carbon concentra-

tion at an urban location in India [J]. *Current Science*, 2004, 86(3): 451—453.

- [63] Menon S, Hansen J, Nazarenko L, *et al.* Climate effects of black carbon aerosols in China and India [J]. *Science*, 2002, 297(5590): 2250—2253.
- [64] Jacobson M Z. Climate response of fossil fuel and biofuel soot, accounting for soot's feedback to snow and sea ice albedo and emissivity [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2004, 109: D21201.
- [65] Croft B, Lohmann U, von Salzen K. Black carbon ageing in the Canadian Centre for Climate modelling and analysis atmospheric general circulation model [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5: 1931—1949.
- [66] Rau J A, Khalil M A K. Anthropogenic contributions to the carbonaceous content of aerosols over the Pacific-ocean [A]. *Atmospheric environment part a-general topics* [C]. Pergamon-Elsevier Science Ltd, Vienna, Austria, 1991, 27 (8): 1297—1307.
- [67] Andreae M O, Andreae T W, Ferek R J, *et al.* Long-range transport of soot carbon in the marine atmosphere [J]. *Science of the Total Environment*, 1984, 36(JUN): 73—80.
- [68] Wolff E W, Cachier H. Concentrations and seasonal cycle of black carbon in aerosol at a coastal Antarctic station [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1998, 103(D9): 11033—11041.
- [69] Cantanho A D A, Artaxo P. Wintertime and summertime Sao Paulo aerosol source apportionment study [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(29): 4889—4902.
- [70] Knox A, Evans G J, Brook J R, *et al.* Mass Absorption Cross-Section of Ambient Black Carbon Aerosol in Relation to Chemical Age [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2009, 43(6): 522—532.
- [71] Alfara M R, Coe H, Allan J D, *et al.* Characterization of urban and rural organic particulate in the lower Fraser valley using two aerodyne aerosol mass spectrometers [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38 (34): 5745—5758.
- [72] Badarinath K V S, Kharol S K, Reddy R R, *et al.* Black carbon aerosol mass concentration variation in urban and rural environments of India—a case study [J]. *Atmospheric Science Letters*, 2009, 10(1): 29—33.
- [73] Hansen A D A, Rosen H. Individual measurements of the emission factor of aerosol black carbon in automobile plumes [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1990, 40(12): 1654—1657.
- [74] Mirme A, Minkinen P, Ruuskanen J. Behaviour of urban aerosol, black carbon and gaseous pollutants in urban air: Exploratory principal component analysis [A]. *Nucleation and atmospheric aerosols* [C]. Pergamon Press Ltd, Helsinki, Finland, 1996, 423—426.
- [75] McPherson G R, Boutton T W, Midwood A J. Stable carbon isotope analysis of soil organic-matter illustrates vegetation change at the grassland woodland boundary in southeastern Arizona, USA [J]. *Oecologia*, 1993, 93(1): 95—101.
- [76] Martins J V, Artaxo P, Lioussé C, *et al.* Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1998, 103(D24): 32041—32050.
- [77] Bond T C, Bergstrom R W. Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, 40(1): 27—67.
- [78] Cachier H. Combustion carbonaceous aerosols in the atmosphere: Implications for ice core studies [A]. *Ice core studies of global biogeochemical cycles* [C]. Springer-Verlag Berlin, Annecy, France, 1995, 30: 313—346.
- [79] Saathoff H, Naumann K H, Schnaiter M, *et al.* Coating of soot and (NH₄)₂SO₄ particles by ozonolysis products of alpha-pinene [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2003, 34(10): 1297—1321.
- [80] Shiraiwa M, Kondo Y, Moteki N, *et al.* Evolution of mixing state of black carbon in polluted air from Tokyo [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34(16): 16803—1680.
- [81] Boucher O, Reddy M S. Climate trade-off between black carbon and carbon dioxide emissions [J]. *Energy Policy*, 2008, 36(1): 193—200.
- [82] Flanner M G, Zender C S, Hess P G, *et al.* Springtime warming and reduced snow cover from carbonaceous particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(7): 2481—2497.
- [83] Ming J, Cachier H, Xiao C, *et al.* Black carbon record based on a shallow Himalayan ice core and its climatic implications [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(5): 1343—1352.
- [84] McConnell J R, Edwards R, Kok G L, *et al.* 20th-century industrial black carbon emissions altered arctic climate forcing [J]. *Science*, 2007, 317(5843): 1381—1384.

- [85] Chung S H, Seinfeld J H. Climate response of direct radiative forcing of anthropogenic black carbon [J] . *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2005, 110(D11): 11102—11102 .
- [86] Ramanathan V. The role of ocean-atmosphere interactions in the CO₂ climate problem [J] . *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1981, 38(5): 918—930.
- [87] Ramanathan V, Crutzen P J, Lelieveld J, *et al.* Indian Ocean Experiment: An integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze [J] . *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2001, 106(D22): 28371—28398.
- [88] Hsieh Y P, Bugna G C. Analysis of black carbon in sediments and soils using multi-element scanning thermal analysis (MESTA) [J] . *Organic Geochemistry*, 2008, 39(11): 1562—1571.
- [89] Han Y M, Cao J J, Posmentier E S, *et al.* The effect of acidification on the determination of elemental carbon and soot elemental carbon in soils and sediments [J] . *Chemosphere*, 2009, 75(1): 92—99.
- [90] Currie L A, Benner B A, Kessler J D, *et al.* A critical evaluation of interlaboratory data on total, elemental, and isotopic carbon in the carbonaceous particle reference material, NIST SRM 1649a [J] . *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2002, 107(3): 279—298.
- [91] Wolbach W S, Anders E. Elemental Carbon in Sediments—Determination and Isotopic Analysis in the Presence of Kerogen [J] . *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(7): 1637—1647.
- [92] Masiello C A, Druffel E R M, Currie L A. Radiocarbon measurements of black carbon in aerosols and ocean sediments [J] . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(6): 1025—1036.
- [93] 凌荣祥, 罗泰义, 周明忠. 黑色岩系岩石样品中黑碳含量测定和误差分析 [J] . *地球与环境*, 2006, 34(2): 82—88
- [94] Schmidt M W I, Skjemstad J O, Czimezik C I, *et al.* Comparative analysis of black carbon in soils [J] . *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(1): 163—167.
- [95] Gustafsson O, Bucheli T D, Kukulska Z, *et al.* Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments [J] . *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(4): 881—890.
- [96] Derenne S, Largeau C. A review of some important families of refractory macromolecules: Composition, origin, and fate in soils and sediments [J] . *Soil Science*, 2001, 166(11): 833—847.
- [97] Oen A M R, Breedveld G D, Kalaitzidis S, *et al.* How quality and quantity of organic matter affect polycyclic aromatic hydrocarbon desorption from Norwegian harbor sediments [J] . *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(5): 1258—1267.
- [98] Poot A, Quik J T K, Veld H, *et al.* Quantification methods of Black Carbon: Comparison of Rock-Eval analysis with traditional methods [J] . *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(3): 613—622.
- [99] 王旭, 于赤灵, 彭平安, 等. 沉积物中黑碳的提取和测定方法: 误差分析和回收率实验 [J] . *地球化学*, 2001, 30(5): 439—444.
- [100] Smith D M, Griffin J J, Goldberg E D. Spectrometric method for quantitative-determination of elemental carbon [J] . *Analytical Chemistry*, 1975, 47(2): 233—238.
- [101] Verardo D J, Ruddiman W F. Late pleistocene charcoal in tropical Atlantic deep-sea sediments: Climatic and geochemical significance [J] . *Geology*, 1996, 24(9): 855—857.
- [102] Skjemstad J O, Taylor J A. Does the Walkley-Black method determine soil charcoal? [J] . *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1999, 30(15—16): 2299—2310.
- [103] Bird M I, Grocke D R. Determination of the abundance and carbon isotope composition of elemental carbon in sediments [J] . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(16): 3413—3423.
- [104] Hammes K, Schmidt M W I, Smernik R J, *et al.* Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere [J] . *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21(3): B3016—B3016.
- [105] Nguyen B T, Lehmann J, Kinyangi J, *et al.* Long-term black carbon dynamics in cultivated soil [J] . *Biogeochemistry*, 2008, 89(3): 295—308.

Black Carbon: A Review of Recent Research

TANG Yang^{1,2}, HAN Gui-lin¹, XU Zhi-fang³

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences Beijing 100049, China; 3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract Black carbon, being mainly formed due to incomplete combustion of organic matter such as vegetation or fossil fuel, widely exists in soil, sediment, atmosphere and snow/ice of polar and alpine regions. A mass of anthropogenic black carbon has been emitted into the environment since the Industrial Revolution, thus the global background level of black carbon has greatly increased. Black carbon in soil and sediment, which possesses a long degradation periods (10000 yr scale), acts partially as a “sink” in global carbon cycle. Black carbon in atmosphere and snow/ice heating the Earth by “radiative forcing”, hence change the global climate. Several methods such as optical method, thermal oxidation(TO), chemical thermal oxidation(CTO), are used to separate and determine black carbon at present. The optical method is generally used in atmosphere research whereas chemical and thermal oxidation is widely used in soil and sediment research.

Key words: black carbon; sediment; standard material; chemical thermal oxidation (CTO)