

海婷婷 陈颖军 王艳 等. 环境介质中黑碳定量方法的研究进展[J]. 环境科学与技术 2013, 36(12): 153-159. Hai Ting-ting, Chen Ying-jun, Wang Yan, et al. Development of quantitative methods of black carbon in different environmental matrixes[J]. Environmental Science & Technology 2013, 36(12): 153-159.

环境介质中黑碳定量方法的研究进展

海婷婷^{1,2,3}, 陈颖军^{1,2*}, 王艳^{1,2}, 田崇国^{1,2}, 唐建辉^{1,2}, 潘晓辉^{1,2}, 李军⁴

(1.中国科学院烟台海岸带研究所 海岸带环境过程与生态修复重点实验室 山东 烟台 264003;

2.中国科学院烟台海岸带研究所 山东省海岸带环境过程重点实验室,山东 烟台 264003; 3.中国科学院大学,北京 100049;

4.中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室,广东 广州 510640)

摘要 黑碳是由生物质和化石燃料等不完全燃烧产生的含碳物质连续统一体,广泛存在于大气、土壤、沉积物、水体和雪冰等环境介质中,涉及到气候变化、环境影响、碳循环、健康危害等诸多问题,是国内外科学家近年来共同关注的热点。黑碳的准确定量是各项研究开展的重要前提,但不同环境介质中黑碳定量方法的建立和优化仍是黑碳研究体系的难点。文章全面总结了大气、土壤、沉积物和水体中黑碳定量方法的研究进展,指出热光反射法在黑碳气溶胶定量方面具有广阔的应用前景,化学氧化法与热光法相结合是土壤/沉积物中黑碳定量研究的发展趋势,水体溶解态黑碳是近年来的研究热点,其定量研究目前主要采用苯多羧酸分子标志物法,但定量机理和方法优化亟待深入探究。

关键词 黑碳; 大气; 土壤/沉积物; 水体; 定量方法

中图分类号 X830.2 文献标志码 A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2013.12.031 文章编号:1003-6504(2013)12-0153-07

Development of Quantitative Methods of Black Carbon in Different Environmental Matrixes

HAI Ting-ting^{1,2,3}, CHEN Ying-jun^{1,2*}, WANG Yan^{1,2}, TIAN Chong-guo^{1,2},
TANG Jian-hui^{1,2}, PAN Xiao-hui^{1,2}, LI Jun⁴

(1.Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Process and Ecological Remediation, Yantai Research Institute of Coastal Zone, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2.Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone

Environmental Process, Yantai Research Institute of Coastal Zone, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 3.

University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4.State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Black carbon (BC) as the broad continuum of carbonaceous materials produced from biomass burning to fossil fuel incomplete combustion exists ubiquitously in different environmental matrixes, such as atmosphere, soil, sediment, water and ice core. Due to its significant effects on climate, environment, carbon cycle and human health, BC has become one of the hot topics in recent years. Accurate quantification of BC is the precondition of all BC studies. However, how to establish and optimize the quantitative methods of BC in different environmental mediums remains a difficult issue. The state of art in quantification methods of BC in various environmental matrixes was summarized, and thermo optical reflectance method has shown to be more and more widely applicable in the quantification of BC aerosol. Combination of chemical oxidation and thermal optical analysis represents a tendency of quantification of BC in soil and sediment. Dissolved BC in the water as a hotspot recently is usually determined by adopting benzene polycarboxylic acids (BPCAs) as molecular markers. However further studies on the mechanism of quantification and method optimization are still needed.

Key words: black carbon; atmosphere; soil/sediment; water; quantitative method

《环境科学与技术》编辑部 (网址)http://tjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@126.com

收稿日期 2013-03-11, 修回 2013-04-26

基金项目:国家自然科学基金(41073064) 渤海水体中的黑碳总量、输入通量和源解析研究;中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-QN210) 典型海岸带沉积物柱样黑碳和陆源有机质的定量解析及其生态环境意义;中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB05030303)

作者简介:海婷婷(1988-),女,硕士研究生,主要从事黑碳的定量方法研究(电子信箱)thai@yic.ac.cn,*通讯作者,男,研究员,主要从事海岸带有机污染物的源汇过程与通量研究(电子信箱)yichen@yic.ac.cn

黑碳(black carbon, BC)是由生物质和化石燃料不完全燃烧产生的含碳物质连续统一体,广泛存在于大气、土壤、沉积物、水体和雪冰等环境介质中^[1]。BC生成后 80%以上储留在燃烧原地的土壤中(约为 40~241 Tg/a^[2], 1 Tg = 10¹² g),部分细颗粒随烟气进入大气(约为 8 Tg/a^[3])。土壤和大气中的部分 BC 通过地表冲刷/河流搬运和风力搬运/干湿沉降等迁移过程汇集到湖泊和海洋环境中^[4-5]。在各种环境介质中,大气 BC 占黑碳总量的比例较少,但具有显著的气候、环境、生态和健康效应^[6-7]。土壤和沉积物中的 BC 占各自有机碳库的 10%~40%^[5]、5%~38%(滨海沉积物)和 2%~21%(开阔海域沉积物)^[2],在地球表层系统的碳氧循环方面发挥着重要作用^[8];此外,由于性质相对稳定(能在沉积物/土壤剖面中储存数千年至百万年),可作为历史火灾的指示物^[9]。海洋水体作为陆地土壤、大气和海洋沉积物的连接带,可能是 BC 的另一个重要的汇,存在大量的颗粒态和溶解态 BC^[10-11]。溶解态 BC 占海洋有机碳库的 4%~22%^[12],大部分可能在水体中已存留了数千年之久,可能是 BC 降解的中间产物,与碳循环中的“丢失碳”有关^[4]。雪冰中的 BC 主要来源于大气沉降,目前还没有总量估算结果^[13],但因为能加速冰雪的融化而倍受关注^[14]。

BC 的准确定量是其研究体系的重要基础。BC 的连续统一体包括焦炭(char)、木炭(charcoal)和烟炱(soot)等,这些组分在不同环境介质中的分布各有侧重。例如,BC 气溶胶主要为烟炱,而土壤/沉积物中多为焦炭或木炭。因此,常采用不同的方法定量不同介质中的 BC^[4]。目前,BC 的定量方法主要基于 BC 在热稳定性、化学稳定性和吸光性等方面与其他碳质的差异^[15],但由于不同方法对黑碳和有机碳的界定不同,导致不同环境介质和不同方法间的 BC 定量结果缺乏统一性,这也是当前 BC 研究体系的难点。美国国家标准与技术研究院(NIST)曾在 2002 年组织多个实验室采用 13 种分析方法对标准参考物质“城市降尘”(SRM 1649a)进行测量比对,得出完全不同的结果^[16]。2007 年,Hammes 等^[17]再次组织全球多家研究机构采用 7 种方法对 12 组不同性质的样品进行分析和比对,结果依然不能令人满意。特别是土壤/沉积物样品中的 BC 定量,不同方法对其测定的结果差异高达 500 倍^[18]。由此可见,建立和优化针对不同环境介质的 BC 定量方法是当务之急。

目前,大气、土壤、沉积物中 BC 的定量方法研究较多,但对水体(尤其是溶解态)BC 的定量研究才刚刚起步。文章全面介绍了各种环境介质中 BC 的定量方法研究进展,总结与分析了各种方法存在的问题和

未来的发展趋势,为 BC 定量方法的进一步优化提供参考和借鉴。

1 大气中黑碳的定量

气溶胶中的碳质组分可分为有机碳(organic carbon, OC)和黑碳(也称元素碳, elemental carbon, EC),目前的定量方法主要有光学法、热学法和热光法 3 种,不同方法对于 BC(或 EC)与 OC 的划分各有特点。

光学法是指利用光学原理对气溶胶含碳物质进行测定,代表性的仪器有黑碳在线分析仪(Aethalometer)^[19]、声光仪(PA)^[20]、积分球(IS)^[21]、多角度吸光光度计(MAAP)^[22]等。这些方法各有其优缺点,如 Aethalometer 主要通过测定采样滤膜的透射光强度变化来测定 BC 的量,但透射光衰减与 BC 的量之间的转换系数常常因时因地而异,而且不能排除金属氧化物和部分吸光性有机质的干扰^[16]。

热学法是通过程序升温 and 氧化条件控制实现 OC 与 BC 的分离,主要有热氧化(TO)法^[23]和二氧化锰催化热氧化(TMO)法^[24](差异主要表现在 OC 和 BC 的划分温度)2 种。通常结合元素分析仪(EA)^[25]或环境粒子碳监测仪(ACPM)^[26]实现对 BC 的测定。热学法的主要问题在于温度设置的科学性以及部分 OC 受热时的焦化问题。

热光法是在热学法的基础上发展起来的,优点是可以通过激光可以实时监测滤膜样品的黑度变化,解决了部分 OC 受热转化为 BC 的干扰问题(即“焦化”校正),代表性仪器有美国沙漠研究所(DRI)的热光反射法碳分析仪(TOR)^[27]和 Sunset Laboratory 公司的热光透射法碳分析仪(TOT)^[28],分别采用 IMPROVE 和 NIOSH 分析程序^[29]。由于 2 种方法所采用的升温程序和激光校正原理不同, TOT 测得的 EC 值平均比 TOR 低约 2 倍^[30-32],且 2 套结果之间难以线性换算。Zhi 等^[33]曾根据我国几种典型 BC 排放源样品建立了 2 种方法间的非线性转换关系,为相关研究提供了参考。

在大气 BC 定量研究中,焦点问题主要集中在定量方法的差异方面, Watson 等^[34]在 2005 年比较全面地论述了 BC 气溶胶的测量方法,对各种方法测定结果的差异及其主要原因进行了概括与总结。近几年来,相关研究发现了一些新的问题,取得了一些新进展和认识,主要包括:(1)通过滤膜采集和分析 BC 气溶胶与直接测量空气分散状态的结果存在较大差异^[35],主要原因在于滤膜采集时改变了 BC 气溶胶的光散射性质,且滤膜会产生多重散射效应干扰,因此,需要在定量过程中予以考虑和校正;(2)Andreae 等^[36]在 2006 年提出碳质气溶胶中普遍存在具有吸光特性的

棕碳(brown carbon, BrC)性质介于 BC 和 OC 之间,进一步模糊了两者的划分界线,因此,如何界定棕碳并排除其干扰是 BC 气溶胶研究所面临的一个新的热点问题。(3)热光法的使用日益广泛, TOT 与 TOR 法由于原理不同,测得的不是完全相同的 BC,因此,测量结果之间的可比性较差。目前 TOR 法的使用更为广泛,主要原因如下。

TOR 和 TOT 分别应用于 IMPROVE 观测网(<http://vista.cira.colostate.edu/improve>)和 STN 观测网(<http://www.epa.gov/ttn/amtic/speciepg.html>)。相比较而言, TOR 的观测站点更多,发展时间较早,已有近 30 年的历史数据积累^[37],美国环境保护署(USEPA)和美国清洁空气科学咨询委员会(CASAC)均推荐 TOR 法代替 TOT 法,并在即将开展的区域大气灰霾(长达 65 a)观测中统一采用 TOR 法进行 OC/EC 测量^[38]。另一方面, TOR 方法建立了完善的质量保证与控制体系(QA/QC),使分析结果更为可靠^[39]。近年来, TOR 法在国内也得到了广泛应用^[40-44]。除了 BC 的定量研究外, TOR 还被用于深入认识和划分 BC 的各种组分。例如, Han 等^[42]采用 TOR 法探究如何区分气溶胶中的 char-EC 和 soot-EC,分析了我国大气中 char-EC 与 soot-EC 的空间分布与季节变化特征^[43],并将 char-EC 与 soot-EC 的比值推荐为一项新的源识别指标^[44]。

2 土壤/沉积物中黑碳的定量

土壤和沉积物中的含碳物质组成较为复杂,除了无机碳(即碳酸盐)和 BC 之外,还有性质各异的有机碳,包括分子量较大的化合物(如腐植酸、干酪根等)。在定量分析土壤/沉积物的 BC 含量之前,需要尽量剔除这些干扰组分。一般而言,无机碳可通过酸处理(如 HCl)手段去除,但 BC 和高分子量 OC 之间不易找到清晰的界线。目前,常用的定量方法有高温氧化法^[45]、化学氧化法^[46]和化学热氧化法(CTO)^[47]。

高温氧化法是通过一定的温度和氧化条件去除 OC,但会出现部分 OC 焦化的现象,导致 BC 含量的高估;另外,部分 BC 也可能在高温下发生氧化而损失,这 2 个相反的影响造成土壤/沉积物中 BC 的定量结果存在较大的不确定性^[48]。化学氧化法基于 BC 与 OC 化学稳定性的差异,认为可以通过化学氧化剂(如酸性重铬酸钾)去除 OC,而得到残留的 BC,优点是避免了 OC 的焦化问题,并且适用于某些含有复杂组分的土壤/沉积物样品中 BC 的定量(如 Song 等^[46]采用了一系列化学氧化法逐步去除腐植酸、干酪根等组分,达到纯化和定量土壤/沉积物 BC 的目的),但除酸过程(如多次洗涤)可能会造成 BC 的损失,使结果偏

低。王旭等^[49]对传统化学氧化法的实验过程和条件进行了优化,在一定程度上提高了 BC 的回收率和分析精度。

化学热氧化法结合了化学法与高温氧化法的优点,通过化学处理除去碳酸盐等干扰物后,再通过热氧化来除去 OC,得到并测量纯化的 BC。化学热氧化法多在流通的洁净空气条件下,对样品 375 °C 加热 24 h 去除 OC(即所谓“CTO-375 法”),在近年来得到了广泛应用和不断优化^[44, 47]。例如, Elmquist 等^[50]在 Gelinas 等^[51]方法的基础上更新了实验条件,对湖泊和海洋沉积物中的 BC 进行了估算; Agarwal 等^[47]采用优化的 CTO-375 方法测量了有机碳和碳酸盐含量较高的土壤剖面中 BC 的含量,并通过与背景含量的对比分析了人为活动的影响。此外,近年还发展了多元扫描热分析法(MESTA)^[52]、Rock-Eval 分析法^[15]、分子标志物法^[53]和催化加氢法^[54]等。这些方法各有优点,但由于所使用仪器的特殊性,目前还未得到广泛的应用。

关于土壤/沉积物中黑碳的定量方法,目前还有一种重要的发展趋势,即传统方法的实验手段与新的测量技术相结合。如(1)化学氧化法与热光法相结合,即把土壤/沉积物样品经过化学氧化处理后均匀分布到石英滤膜上,通过热光法测量黑碳,充分利用了热光法的分析误差较小的优点。该方法在近年来受到了越来越多的重视。Han 等^[55]应用该方法对土壤和沉积物的 EC 进行了测量,并探究了样品处理过程中酸化条件对 char-EC 与 soot-EC 结果的影响^[56]; Khan 等^[57]将优化的 CTO-375 法与 TOT 法结合,提取与测定了湖泊沉积物中的 EC,与传统的 CTO-375 法相比,该研究在酸化处理后加入了 ZnCl₂,改变了沉积物中 EC 的特性,使其在石英滤膜过滤时具有较高的回收率,并且有助于减少腐植酸等对 TOT 激光稳定性的影响。(2)化学氧化法与拉曼光谱相结合。周斌等^[58]通过化学氧化法提取沉积物中 EC,并且采用拉曼光谱对其进行分析鉴定,通过测定不同时间尺度上的 EC 得出古气候环境的变化规律。

3 水体中黑碳的定量

水体中的碳质组分主要包括颗粒态有机碳(particulate organic carbon, POC)和溶解态有机碳(dissolved organic carbon, DOC),两者可以通过一定孔径的滤膜(如 0.45 μm)进行划分。DOC 是全球海洋水体的重要碳库(约 700 Gt C, 约占水体有机碳库的 96.6%), POC 则为相对较小的碳库(约 25 Gt C)^[13]。溶解态 BC 是 DOC 的重要组成部分, Mannino 等^[59]和 Dittmar 等^[60]在研究大西洋海岸带和墨西哥湾水体 DOC

时发现,BC 所占比例分别达到 7%和 2.6%;而在太平洋海域,该比例可能高达 4%~22%^[5]。

3.1 颗粒态黑碳的定量

POC 中的 BC 研究较少。Cervantes 等^[10]结合 CTO-375 方法测量了美国缅因湾水柱中 POC 及 BC 的浓度,并进一步探讨了颗粒态 BC 的传输通量及在水体中的迁移转化规律。颗粒态 BC 的定量方法比较简单,与 BC 气溶胶定量类似。可通过石英滤膜过滤收集后采用热光法(如 TOR)进行分析测定。但由于可能存在无机碳的干扰,分析前需要进行酸处理。

3.2 溶解态黑碳的定量

DOC 中的 BC 可能是大气、土壤/沉积物中 BC 的降解产物,结构上主要是由 7 个苯环构成的内核再加上一些取代基(总的数量非常有限),与多环芳烃类物质较为相似^[61]。自 Kim 等^[11]在 2004 年运用高分辨电喷雾质谱(ESI-MS)首次证实海洋 DOC 中存在 BC 以来,溶解态 BC 的迁移、转化、定量等问题逐渐受到人们的重视,成为 BC 研究领域的新方向。溶解态 BC 的研究有助于我们深入了解 BC 的生物地球化学循环,可能与“丢失碳”问题密切相关^[13]。

苯多羧酸(BPCAs)分子标志物法是目前溶解态 BC 分析的常用方法,优点是不仅可以提供 BC 的定量信息,还可以提供 BC 的结构信息^[60]。该方法主要通过固相萃取(如 SPE 柱)从海水中萃取和富集溶解态 BC,洗脱后用浓硝酸进行微波消解,得到反应产物 BPCAs,而同等条件下其它有机质会被氧化成 CO₂;再结合气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)或高效液相色谱仪(HPLC)对 BPCAs 进行分离和定量;最终根据 BPCAs 与 BC 之间的转换公式计算得到溶解态 BC 的含量。其中,消解条件(温度和时间)对 BPCAs 的产率及转换计算有直接影响,是目前方法优化研究的主要对象。

Ziolkowski 等^[62]通过选用 9 种多环芳烃(PAHs)和 6 种 BC 参考物作为对象,对 BC 消解生成 BPCAs 的机理、产率及影响因素(消解时间、温度和加热方式等)进行了研究,结果表明:在 180 °C 氧化 8 h 的条件下,BPCAs 中碳的平均产率是 (26±7)% ,BPCAs 的硝基取代位的数量与 PAHs 的分子量和氧化时间有直接关系。该研究进一步对葱消解生成 BPCAs 的反应路径、机理、产率进行了探讨,使得溶解态 BC 的定量研究取得了突破性的进展。Schneider 等^[63-64]对不同成因的 BC 的消解产物进行了较详细的研究,发现不同温度形成的 BC 消解后产生的 BPCAs 在组成上有较大的差别,意味着 BPCAs 方法在溶解态 BC 的定量机理和方法优化方面仍需深入研究。

总体上,溶解态 BC 的定量研究目前还处于探索阶段,主要问题有:(1)溶解态 BC 的定义、结构、性质等还没有明确的界定;(2)BC 消解产生 BPCAs 的机理和途径,以及环境中非 BC 来源的 BPCAs(如沥青降解产生的小分子溶解性物质^[65])的干扰如何消除尚不太明确;(3)BC 消解实验过程存在较大的不确定性,特别是如何量化 BC 与 BPCAs 之间的换算关系并提高 BPCAs 的产率。因此,BPCAs 分子标志物法定量溶解态 BC 的机理及实验方法优化有待深入研究。

4 雪冰中黑碳的定量

雪冰是一个比较独特的黑碳的库。在物理状态上,雪冰介于土壤和水体之间;但从来源和性质上来讲,雪冰中的 BC 多与气溶胶一起考虑。目前,还没有对雪冰的 BC 储量进行估算,雪冰 BC 还未被纳入到全球碳循环中,但由于直接吸收太阳辐射导致冰雪的加速融化,雪冰 BC 的气候效应使其成为热点研究领域之一。近年来,对雪冰 BC 的定量方法已有一些基础研究。2005 年,明镜等^[66]论述了国内外早期雪冰 BC 的各种定量方法,包括光学估算法、热学法和热光法等。后来,刘先勤等^[67]根据雪冰介质的特点,对雪冰 BC 处理的每个环节进行了设计和优化,将雪冰样品融化并过滤到石英滤膜上,利用供氧两步加热的方法对滤膜样品的 OC 和 BC 进行分离和测量^[68]。Xu 等^[14, 69]在研究青藏高原雪冰 BC 方面做了大量的工作,不仅建立了一套特殊的提取和定量方法(结合 TOR 法),还研究了近百年来燃烧排放对大气质量、热辐射平衡及雪冰消融的影响。Hadley 等^[70]利用优化的 TOR 法^[71]测定了内华达山脉雪冰中的 BC。由此可知,雪冰 BC 的定量与 BC 气溶胶的类似,只是还需要特殊的样品采集及前处理过程,通常结合应用较为广泛的 TOR 法测定 BC,但是还存在粉尘干扰等问题。因此,雪冰 BC 定量方法体系的建立有待进一步的深入与完善。

5 结论与展望

黑碳是由生物质或化石燃料不完全燃烧产生的物理化学性质各异的含碳物质连续统一体,广泛存在于大气、土壤、沉积物和水体中。不同环境介质中的黑碳在组成上各有侧重,因而定量方法也相应不同。大气、土壤和沉积物中的黑碳定量研究开展较多,而水体及雪冰中的黑碳研究较少。本文分析和总结了各种定量方法的研究现状,认为相应的发展趋势包括:(1)BC 气溶胶的定量研究中,TOR 法的使用更为广泛,目前更多的研究集中在如何更好地实现对大气中 char-EC 和 soot-EC 的划分;(2)化学氧化法与热光法相结合是土壤/沉积物黑碳定量研究的发展趋势,关键

在于如何有效地去除干扰组分以及减少分析结果的不确定性。(3)海洋水体是黑碳的另一个重要的汇,颗粒态黑碳主要通过滤膜采集并结合热光法(如 TOR)进行定量,溶解态黑碳通常采用 BPCA 法,目前其定量研究处于探索阶段,溶解态黑碳的界定、BPCAs 产生的机理与途径以及两者换算关系的量化还亟待深入;(4)雪中黑碳的定量通常结合应用较广泛的 TOR 法,但因存在粉尘的干扰,定量方法体系的建立还有待进一步的深入与完善。

黑碳与有机碳的界线划分不明是黑碳定量研究中存在的根本问题。缺乏标准是黑碳定量研究中的一个关键环节,因而使得测量结果受到质疑,不同方法也难以比对。为减小不同环境介质中定量方法对比的差异性,在改进和优化定量方法方面,我们应从以下 2 点考虑:(1)分别建立适用于不同介质中黑碳定量方法的标准参考物,逐步建立 QA/QC 体系。在不同环境介质中黑碳定量方法缺乏统一标准的情况下,各个定量方法本身应建立自己的标准参考物,以保证该方法结果的稳定性和可靠性。(2)优化定量方法所涉及的各个实验参数,以减小分析结果的不确定性。

[参考文献]

- [1] Goldberg E D. Black Carbon in the Environment Properties and Distribution[M]. New York : John Wiley & Sons Press , 1985.
- [2] Schmidt M W I , Noack A G. Black carbon in soils and sediments : analysis , distribution , implications and current challenges[J]. *Global Biogeochem Cycles* , 2000 , 14(3) : 777-793.
- [3] 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(14) : 203.
- [4] Masiello C. New directions in black carbon organic geochemistry[J]. *Marine Chemistry* , 2004 , 92(1/2/3/4) : 201-213.
- [5] 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.
- [6] Jacobson M Z. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter , possibly the most effective method of slowing global warming[J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* , 2002 , 107(D19) : 4410.
- [7] Nel A. Air pollution-related illness : effects of particles [J]. *Science* , 2005 , 308(5723) : 804-806.
- [8] Shrestha G , Traina S J , Swanston C W. Black carbon's properties and role in the environment : a comprehensive review[J]. *Sustainability* , 2010 , 2 : 294-320.
- [9] Kuhlbusch T A J. Method for determining black carbon in residues of vegetation fires[J]. *Environmental Science and Technology* , 1995 , 29(10) : 2695-2702.
- [10] Flores-Cervantes D X , Plata D L , Macfarlane J K , et al. Black carbon in marine particulate organic carbon Inputs and cycling of highly recalcitrant organic carbon in the Gulf of Maine[J]. *Marine Chemistry* , 2009 , 113(3/4) : 172-181.
- [11] Kim S , Kaplan L A , Benner R , et al. Hydrogen-deficient molecules in natural riverine water samples-evidence for the existence of black carbon in DOM[J]. *Marine Chemistry* , 2004 , 92(1/2/3/4) : 225-234.
- [12] Masiello C A , Druffel E R M. Black carbon in deep-sea sediments[J]. *Science* , 1998 , 280(5371) : 1911-1913.
- [13] Druffel E R M. Comments on the importance of black carbon in the global carbon cycle[J]. *Marine Chemistry* , 2004 , 92 : 197-200.
- [14] Xu B , Cao J , Hansen J , et al. Black soot and the survival of Tibetan glaciers[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences* , 2009 , 106(52) : 22114-22118.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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) : GB3016 : 1-18.
- [18] Schmidt M W I , Skjemstad J O , Czimczik C I , et al. Comparative analysis of black carbon in soils[J]. *Global Biogeochemical Cycles* , 2001 , 15 : 163-167.
- [19] 黄虹 , 李顺诚 , 曹军骥 等. 大气气溶胶中有机碳和元素碳监测方法的进展[J]. *分析科学学报* , 2006 , 22(2) : 225-229.
- [20] Sharma S , Brook J R , Cachier H , et al. Light absorption and thermal measurements of black carbon in different regions of Canada[J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* , 2002 , 107(D24) : 4771.
- [21] Hitzenberger R , Jennings S G , Larson S M , et al. Intercomparison of measurement methods for black carbon aerosols[J]. *Atmospheric Environment* , 1999 , 33(17) : 2823-2833.
- [22] Arnott W P , Moosmuller H , Rogers C F. Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosol :

- instrument description[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 2845–2852.
- [23] Funasaka K, Miyazaki T, Tsuruho K, et al. Relationship between indoor and outdoor carbonaceous particulates in roadside households[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 110(1): 127–134.
- [24] Kim Y P, Moon K C, Hoon L J. Organic and elemental carbon in fine particles at Kosan, Korea[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(20): 3309–3317.
- [25] Lin J J, Tai H S. Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung City, Taiwan[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(15): 2627–2636.
- [26] Matsumoto K, Hayano T, Uematsu M. Positive artifact in the measurement of particulate carbonaceous substances using an ambient carbon particulate monitor[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(33): 4713–4717.
- [27] Chow J C, Watson J G, Pritchett L C, et al. The direct thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in US[J]. *Air Quality Studies: Atmospheric Environment Part A General Topics*, 1993, 27(8): 1185–1201.
- [28] Birch M E, Cary R A. Elemental carbon-based method for occupational monitoring of particulate diesel exhaust: methodology and exposure issues[J]. *The Analyst*, 1996, 121(9): 1183–1190.
- [29] Chow J C, Watson J G, Crow D, et al. Comparison of improved and niosh carbon measurements [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, 34(1): 23–34.
- [30] Schauer J J, Mader B T, Deminter J T, et al. ACE-Asia intercomparison of a thermal-optical method for the determination of particle-phase organic and elemental carbon [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(5): 993–1001.
- [31] Chow J C, Watson J G, Chen L W A, et al. Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(16): 4414–4422.
- [32] Cheng Y, Zheng M, He K B, et al. Comparison of two thermal-optical methods for the determination of organic carbon and elemental carbon: results from the southeastern United States[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(11): 1913–1918.
- [33] Zhi G, Chen Y, Sun J, et al. Harmonizing aerosol carbon measurements between two conventional thermal/optical analysis methods[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(7): 2902–2908.
- [34] Watson J G, Chow J C, Chen L W A. Summary of organic and elemental carbon black carbon analysis methods and intercomparisons[J]. *Aerosol & Air Quality Research*, 2005, 5(1): 65–102.
- [35] Bond T C, Bergstrom R W. Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, 40(1): 27–67.
- [36] Andreae M O, Gelencser A. Black carbon or brown carbon. The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6(10): 3131–3148.
- [37] Watson J G, Chow J C, Chen L W A, et al. Assessment of carbon sampling artifacts in the improved, STN/CSN, and search networks[J]. Prepared by Desert Research Institute, Reno, NV, 2008.
- [38] USEPA. PM_{2.5} Speciation Network Newsletter: Modification of Carbon Procedures in the Speciation Network and FAQs [EB/OL]. 2006, 5: 1–6 <http://www.epa.gov/ttnamtl1/files/ambient/pm25/spec/spnews5.pdf>.
- [39] Chow J C, Watson J G, Robles J, et al. Quality assurance and quality control for thermal/optical analysis of aerosol samples for organic and elemental carbon[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 401(10): 3141–3152.
- [40] Cao J J, Lee S C, Ho K, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(11): 1451–1460.
- [41] Cao J J, Zhu C S, Chow J C, et al. Black carbon relationships with emissions and meteorology in Xi'an, China[J]. *Atmospheric Research*, 2009, 94(2): 194–202.
- [42] Han Y M, Cao J, Chow J C, et al. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(4): 569–574.
- [43] Han Y M, Lee S C, Cao J J, et al. Spatial distribution and seasonal variation of char-EC and soot-EC in the atmosphere over China[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(38): 6066–6073.
- [44] Han Y M, Cao J J, Lee S C, et al. Different characteristics of char and soot in the atmosphere and their ratio as an indicator for source identification in Xi'an, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10: 595–607.
- [45] Gustafsson Ö, Gschwend P M. Soot as a Strong Partition Medium for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aquatic Systems. *Molecular Markers in Environmental Geochemistry* [M]. American Chemical Society Press, 1997: 365–381.
- [46] Song J Z, Peng P A, Huang W L. Black carbon and kerogen in soils and sediments. I. quantification and characterization [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(18): 3960–3967.
- [47] Agarwal T, Bucheli T D. Adaptation, validation and application of the chemo-thermal oxidation method to quantify black carbon in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2): 532–538.
- [48] 韩永明, 曹军骥. 环境中的黑碳及其全球生物地球化学循环[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(1): 125–132.

Han Yong-ming, Cao Jun-ji. Black carbon in the environments and its global biogeochemical cycle[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2005, 25(1): 125-132. (in Chinese)

- [49] 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.
- [50] Elmquist M, Gustafsson ö, Andersson P. Quantification of sedimentary black carbon using the chemothermal oxidation method: an evaluation of ex situ pretreatments and standard additions approaches[J]. Limnol Oceanogr: Methods, 2004, 2: 417-427.
- [51] Gelinas Y, Prentice K M, Baldock J A, et al. An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediments and soils[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(17): 3519-3525.
- [52] 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.
- [53] Haumaier L. Benzene polycarboxylic acids: a ubiquitous class of compounds in soils[J]. J Soil Sci Plant Nutri, 2010, 173: 727-736.
- [54] Ascough P L, Bird M I, Brock F, et al. Hydrothermal pyrolysis as a new tool for radiocarbon pre-treatment and the quantification of black carbon[J]. Quaternary Geochronology, 2009, 4(2): 140-147.
- [55] Han Y M, 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.
- [56] Han Y M, Cao J J, Posmentier E S, et al. The effect of acidification on the determination of elemental carbon, char-, and soot-elemental carbon in soils and sediments[J]. Chemosphere, 2009, 75(1): 92-99.
- [57] Khan A J, Swami K, Ahmed T, et al. Determination of elemental carbon in lake sediments using a thermal-optical transmittance (TOT) method[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(38): 5989-5995.
- [58] 周斌, 沈承德, 郑洪波, 等. 沉积物中元素碳的提取、鉴定及其古气候环境意义[J]. 沉积学报, 2007, 25(5): 745-752.
- Zhou Bin, Shen Cheng-de, Zheng Hong-bo, et al. Extraction and identification of elemental carbon from sediment and its implications in environment and climate[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(5): 745-752. (in Chinese)
- [59] Mannino A, Harvey H R. Black carbon in estuarine and coastal ocean dissolved organic matter[J]. Limnol and Oceanogr, 2004, 49(3): 735-740.
- [60] Dittmar T. The molecular level determination of black carbon in marine dissolved organic matter[J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(4): 396-407.
- [61] Dittmar T, Koch B P. Thermogenic organic matter dissolved in the abyssal ocean[J]. Marine Chemistry, 2006, 102(3/4): 208-217.
- [62] Ziolkowski L A, Chamberlin A R, Greaves J, et al. Quantification of black carbon in marine systems using the benzene polycarboxylic acid method: a mechanistic and yield study[J]. Limnol Oceanogr Methods 2011, 9: 140-141.
- [63] Schneider M P W, Hilf M, Vogt U F, et al. The benzene polycarboxylic acid (BPCA) pattern of wood pyrolyzed between 200 °C and 1 000 °C [J]. Organic Geochemistry, 2010, 41(10): 1082-1088.
- [64] Schneider M P W, Smittenberg R H, Dittmar T, et al. Comparison of gas with liquid chromatography for the determination of benzenepolycarboxylic acids as molecular tracers of black carbon[J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(3): 275-282.
- [65] Ruiz-Morales Y, Mullin O C. Polycyclic aromatic hydrocarbons of asphaltene analyzed by molecular orbital calculations with optical spectroscopy [J]. Energy and Fuel, 2007, 21(1): 256-265.
- [66] 明镜, 效存德, 孙俊英. 雪冰中黑碳的测试分析方法综述[J]. 地球物理学进展, 2005, 20(3): 859-863.
- [67] 刘先勤, 王宁练, 徐柏青. 雪冰中碳质气溶胶含量的测试方法[J]. 冰川冻土, 2005, 27(2): 249-253.
- Liu Xian-qin, Wang Ning-lian, Xu Bai-qing. Analyzing method of carbonaceous aerosol in snow and ice[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2005, 27(2): 249-253. (in Chinese)
- [68] 刘先勤, 王宁练, 姚檀栋, 等. 青藏高原雪冰中碳质气溶胶含量变化[J]. 地学前缘, 2006, 13(5): 335-341.
- Liu Xian-qin, Wang Ning-lian, Yao Tan-dong, et al. Carbonaceous aerosols in snow and ice in the Tibetan Plateau [J]. Earth Science Frontiers, 2006, 13(5): 335-341. (in Chinese)
- [69] Xu B, Cao J, Joswiak D R, et al. Post-depositional enrichment of black soot in snow-pack and accelerated melting of Tibetan glaciers [J]. Environmental Research Letters, 2012, 7: 014022.
- [70] Hadley O, Corrigan C E, Kirchstetter T W, et al. Measured Black Carbon Deposition on the Sierra Nevada Snow Pack and Implication for Snow Pack Retreat [R]. Lawrence Berkeley National Laboratory LBNL-3649E 2010.
- [71] Hadley O L, Corrigan C E, Kirchstetter T W. Modified thermal-optical analysis using spectral absorption selectivity to distinguish black carbon from pyrolyzed organic carbon[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(22): 8459-8464.