



黑碳气溶胶的稳定和放射性碳同位素研究进展

姜帆^{1,3}, 刘俊文^{1,3*}, 黄志炯^{1,3}, 郑君瑜^{1,3*}, 张干^{2*}

1. 暨南大学环境与气候研究院, 广州 511443;

2. 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, 广州 510640;

3. 暨南大学粤港澳环境质量协同创新联合实验室, 广州 511443

* 联系人, E-mail: liu.junwen@jnu.edu.cn; zhengjunyu_work@hotmail.com; zhanggan@gig.ac.cn

2020-04-01 收稿, 2020-07-15 修回, 2020-07-15 接受, 2020-07-28 网络版发表

国家自然科学基金(41877349, 41603096, 41430645)资助

摘要 黑碳(black carbon, BC)气溶胶源自化石燃料和生物质的不完全燃烧, 是重要的大气和气候污染物. 稳定碳同位素(¹³C)和放射性碳同位素(¹⁴C)是目前进行大气BC来源定量解析最为准确和客观的手段之一. 本文重点概述了¹³C和¹⁴C溯源的基本原理和我国大气环境BC源解析的最新进展. 从目前¹³C和¹⁴C的分析结果看, 我国大气环境BC的最大排放源是化石燃料的不完全燃烧, 但生物质燃烧的贡献也可以达到20%~50%, 值得进一步重视. 化石源对BC的贡献表现出“夏高冬低”季节特征, 突显了冬季生物质燃烧对大气环境BC的重要影响. 利用¹⁴C对左旋葡聚糖的源示踪能力进行了评估, 发现左旋葡聚糖在夏季可以发生严重的大气降解, 不宜用于定量示踪大气环境BC的排放源. 最后, 本文总结了目前我国BC排放清单存在的不确定性情况, 指出碳同位素技术可以在BC清单准确性提高上发挥重要作用, 从而进一步加深目前科学界对BC环境和气候效应的认识.

关键词 黑碳气溶胶, 稳定碳同位素, 放射性碳同位素, 源解析, 排放清单

黑碳(black carbon, BC)气溶胶源自含碳燃料的不完全燃烧, 可强烈吸收太阳辐射, 是触发空气污染和气候变暖的重要物质基础. BC在大气细颗粒(PM_{2.5})中的占比一般小于10%^[1~5], 但常伴随着空气污染的加重而增加^[6]. 最近研究还发现BC的“穹顶效应”可显著抑制大气边界层的发展, 阻碍污染物在大气环境中的扩散, 从而加重区域性雾霾污染^[7,8]. 在气候效应方面, BC很有可能是仅次于二氧化碳的致暖物质, 其辐射强迫可能高至0.9 W/m²^[9], 与二氧化碳相当. 此外, 对流层BC的持续增加还会显著降低地球的行星反照率和到达地面的太阳辐射通量, 触发“Global Dimming”效应, 威胁全球生态系统的可持续发展^[10~12]. 在大气环流作用下, BC还可以通过大气长距离迁移沉降并影响冰冻圈环境, 被认为是冰川加速融化的关键推手, 给

人类社会的可持续发展带来巨大潜在隐患^[13]. 此外, 长期暴露于BC还可能给人类健康带来难以逆转的健康风险^[14].

BC排放源的准确量化是大气科学研究领域的热点, 但仍面临巨大挑战. 以排放清单(emission inventory, EI)为代表的“自下而上”方法是目前BC源解析以及研究BC环境和气候效应的重要手段和基础数据. Bond等人^[15]系统构建了建立全球BC-EI的方法学体系, 结果显示, 全球BC在1996年的排放量为8.0 Tg, 其中化石燃料、生物燃料和室外焚烧对BC的贡献分别为38%、20%和42%, 但BC-EI的不确定性非常大, 其排放量的不确定范围估计在4.3~22 Tg之间. 10年之后, Bond等人^[16]对全球BC-EI进行了更新, 认为2000年BC的排放量为7.5 Tg, 不确定范围为2~29 Tg, 总体上与1996年

引用格式: 姜帆, 刘俊文, 黄志炯, 等. 黑碳气溶胶的稳定和放射性碳同位素研究进展. 科学通报, 2020, 65: 4095-4106

Jiang F, Liu J W, Huang Z J, et al. Progress of the stable carbon and radiocarbon isotopes of black carbon aerosol (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 4095-4106, doi: 10.1360/TB-2020-0355

的情况相当, BC-EI的不确定性并没有得到有效收敛. 不同研究组在BC-EI得到的结果往往存在较大的差异. 例如, 在民用燃烧上, Klimont等人^[17]的计算显示全球民用燃烧产生的BC为3.89 Tg, 而Bond等人^[16]的计算结果则只有1.88 Tg, 不足前者的50%. 其他常用于BC源解析的方法还包括正定矩阵因子分解法(positive matrix factorization, PMF)^[18,19]、化学质量平衡模型法(chemical mass balance, CMB)^[20-22]以及有机分子标志物法^[23-25]. 其中, PMF解析一般需要较多的样品数量才具有统计意义, 且由于输入模型的化合物没有统一标准, 排放源种类和数量的划分都具有较强的主观性, 因此, 其准确度和客观度皆存在较大的不确定性. CMB则主要受制于源谱数据库的建立, 不同的源谱常解析出不同的来源贡献, 本地化要求高. 左旋葡聚糖是生物质燃烧的特征有机化合物, 常被用于示踪生物质燃烧事件以及量化生物质燃烧对空气质量的影响^[26-29]. 然而, 越来越多的研究表明左旋葡聚糖可以在大气环境下发生明显降解, 暗示左旋葡聚糖可能在某些大气环境情况下并不适合用于作为生物质燃烧的量化指标. 综上, 传统方法在量化BC排放源上有较大的局限性, 非常有必要发展新的、较为客观、准确的技术手段来重新认识大气环境BC的来源, 以对空气污染控制提供更加准确的科学指导.

稳定碳同位素(¹³C)和放射性碳同位素(¹⁴C)是目前BC溯源最为有效、准确和客观的工具之一. 国际上, 瑞士伯尔尼大学较早利用¹⁴C示踪技术对包括BC在内的含碳气溶胶进行来源解析^[30-32], 引起了大气科学界对这一技术的大量关注. 2009年, 瑞典斯德哥尔摩大学利用¹⁴C成功解决了困扰大气科学界已久的印度洋棕色云起源问题^[33], 平息了多年的学术争议. 国内科研机构如中国科学院广州地球化学研究所也开展了大量¹⁴C在大气科学研究中的相关工作, 建立了多个针对大气气溶胶¹⁴C分析的前处理平台^[34-36], 对含碳气溶胶以及大气雾霾的来源、形成以及演化过程进行了大量的探讨^[3,4,37-41]. ¹³C的测定也可以给BC来源解析带来许多启发^[42-44]. 但是, 鲜有研究利用¹³C和¹⁴C源示踪能力的优势去评估和校验BC的其他关键源解析手段. 鉴于此, 本文着重介绍基于¹³C和¹⁴C技术定量解析BC来源的基本原理以及应用情况, 对左旋葡聚糖示踪BC来源能力进行了评估, 并系统梳理了目前“自下而上”方法在量化BC存在的非一致性现象, 同时探讨了“自上而下”的碳同位素技术在校验BC-EI中的可能途径.

1 稳定碳同位素和放射性碳同位素量化黑碳排放源的原理和应用

1.1 碳同位素溯源的基本原理

同位素是指质子数相同而中子数不同的同一元素. 碳元素在自然界有3种同位素, 分别为¹²C(6个中子)、¹³C(7个中子)和¹⁴C(8个中子). 其中, ¹²C和¹³C是稳定同位素, 而¹⁴C则具有放射性, 半衰期为5730年, 含量极少, 主要通过外太空宇宙射线与¹⁴N的撞击产生, 自然生成速率基本稳定. 20世纪中叶, 在冷战大背景下, 人类曾经大量测试核武器, 导致大气环境中¹⁴C的含量显著增加^[45]. 随着人类慢慢意识到核战争可能带来的巨大威胁, 国际社会在20世纪90年代对核弹测试进行了非常严格的限制, 核弹测试对全球大气¹⁴C的影响已显得非常微弱^[46,47]. 新生成的¹⁴C很快被氧化成¹⁴CO₂, 并通过植物光合作用和食物链进入到生物体内, 这部分碳常称之为“活碳”. 生物体死亡后, ¹⁴C的摄入终止, 体内¹⁴C含量在衰变下逐渐降低至完全结束. 由于¹⁴C的半衰期仅为5730年, 故长时间埋藏于地底下的化石燃料例如煤炭和石油的碳元素不含¹⁴C原子, 这部分碳称之为“死碳”. 在大气环境科学研究中, ¹⁴C经常通过下面公式表达:

$$F_M = \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{样品}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{AD1950}}}, \quad (1)$$

F_M 为现代碳比例, 由样品¹⁴C/¹²C比值和标准品中¹⁴C/¹²C比值计算得到, 标准品为1955年的甜菜中的草酸, 又被称为oxalic acid(OXI). 式(1)中 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{AD1950}}$ 指的是1950年大气中¹⁴C的浓度, 为OXI中¹⁴C浓度的0.95倍^[48]. 通过分析大气BC样品 F_M 值, 根据同位素质量平衡, 可以得到生物质和化石燃料在BC中的相对贡献:

$$f_{bb} = \frac{F_M}{F_{M-bb}}, \quad (2)$$

$$f_f = 1 - f_{bb}, \quad (3)$$

其中, f_{bb} 和 f_f 分别表示生物质燃烧和化石燃料燃烧对大气环境中BC的相对贡献(%); F_M 为样品中BC的现代碳比例; F_{M-bb} 表示生物质的现代碳比例, 理论上应该为1. 但是, 由于20世纪核试验的影响, 该值会轻微大于1, 需要根据样品的采集年份进行校正.

¹³C是碳元素的稳定同位素. 由于¹²C与¹³C具有质量差, 它们在各种物理、化学过程中存在微小但可以

检测到的差异,并导致在不同物质之间(例如煤炭和石油)存在一定的分布差异.对植物而言, C_3 和 C_4 植物通过光合作用吸收大气中的 CO_2 ,但由于其光合作用途径中依赖的碳同化酶的不同,导致碳在不同植物体内同化效果出现差异. C_3 植物利用1,5-二磷酸核酮糖羧化酶,并且仅通过吸收 CO_2 进行有机物的合成,而 C_4 植物则利用磷酸烯醇式丙酮酸羧化酶,可吸收 CO_2 和固定 HCO_3^- 两条途径进行光合作用^[49].因此,导致 C_4 植物可固定更多的 ^{13}C ,导致 C_4 植物体内 ^{13}C 富集,从而呈现与 C_3 植物不同的 ^{13}C 特征.这种 ^{13}C 含量上的差异常用 $\delta^{13}C$ 来表示,定义为样品与标准品间的相对富集及亏损情况:

$$\delta^{13}C = \left(\frac{(^{13}C/^{12}C)_{\text{sample}}}{(^{13}C/^{12}C)_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \text{‰}, \quad (4)$$

其中, $(^{13}C/^{12}C)_{\text{sample}}$ 和 $(^{13}C/^{12}C)_{\text{std}}$ 分别表示样品和标准品的 $^{13}C/^{12}C$ 比值.利用不同排放源所具有的 $\delta^{13}C$ 指纹特征,可以量化排放源对BC的贡献^[50]:

$$\delta^{13}C_{\text{sample}} = f_1 \times \delta^{13}C_1 + f_2 \times \delta^{13}C_2 + \dots + f_n \times \delta^{13}C_n, \quad (5)$$

$$f_1 + f_2 + \dots + f_n = 1, \quad (6)$$

式中, $\delta^{13}C_{\text{sample}}$ 是样品BC的 $\delta^{13}C$ 值, $\delta^{13}C_1$ 、 $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_n$ 是不同排放源的 $\delta^{13}C$ 特征值, f 则表示不同来源对BC的贡献率.

1.2 基于稳定碳同位素技术的黑碳来源解析

对关键排放源 $\delta^{13}C$ -BC值进行测定是利用 $\delta^{13}C$ 实现大气环境BC来源识别和量化的前提.陈颖军等人^[51]初步构建了典型BC排放源的 $\delta^{13}C$ 数据库,发现在我国, C_3 植物(稻秆、麦秆、豆秆、棉秆、松木、杨木、柳木)

燃烧的 $\delta^{13}C$ -BC特征值(-28‰~-24‰)显著低于 C_4 植物(玉米秸秆) $\delta^{13}C$ -BC特征值(-14‰~-12‰),这个结果与前人研究总体上相符^[52-54].但是,必须指出的是,排放源的 $\delta^{13}C$ -BC值具有较强的地域特征.研究发现日本、美国和澳大利亚 C_3 植物的 $\delta^{13}C$ -BC特征值分别为-28‰~-34.7‰^[43]、-24.6‰~-29.2‰^[53,55]和-26.1‰~-29.7‰^[54].这可能反映了植物的 $\delta^{13}C$ 与所在地区的降雨、海拔和纬度密切相关^[56,57].煤炭和石油的 $\delta^{13}C$ -BC值也具有较强烈的地域特点^[44,51,58].但总的来说,关键排放源的 $\delta^{13}C$ -BC特征值存在较为系统的差异性,具体表现为 C_3 植物小于 C_4 植物,以及石油小于煤炭的特征(图1(b)).

图2为我国气溶胶 $\delta^{13}C$ -BC的时空分布特征.从图中可以看出,我国大部分城市大气环境中的夏季 $\delta^{13}C$ -BC值均小于冬季,具有非常明显的季节特征,结合排放源 $\delta^{13}C$ -BC特征值,推测夏季大气环境中的BC主要受机动车尾气的影响.值得注意的是,杭州与广州大气环境的 $\delta^{13}C$ -BC呈现出夏季大于冬季的特征,可能与当地夏季制冷设备的大量使用以及工业用煤的增加有关^[60].一定程度上反映了广州与杭州的能源消费结构可能明显区别于其他城市,但具体原因仍需后续开展更加详细的研究.另外,在冬季的时候,北方城市的 $\delta^{13}C$ -BC值与燃煤特征较为相符,这一结果与我国北方在冬季推行大规模的供暖活动一致.最近,有学者利用 $\delta^{13}C$ 量化了排放源对大气BC的相对贡献.Zhao等人^[61]分析了西安大气环境含碳气溶胶 $\delta^{13}C$ 值的季节特征,通过同位素平衡计算了关键排放源对BC的贡献.发现燃煤对BC的平均贡献为46%,其中冬季最高,达到63%,明显高于其他季节(34%~37%),凸显了冬季需要控制燃煤排放的重要性.这项研究表明 $\delta^{13}C$ 不仅可用于

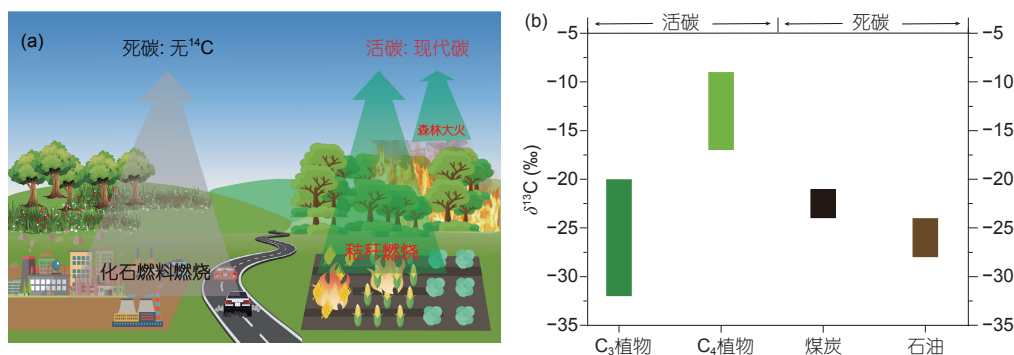


图1 黑碳气溶胶在大气环境的主要排放源(a)及其 $\delta^{13}C$ 特征值(C_3 植物、 C_4 植物、煤炭和石油, (b))

Figure 1 Main emission sources of atmospheric BC (a) and the corresponding $\delta^{13}C$ values (C_3 plant, C_4 plant, coal and liquid petroleum, (b))

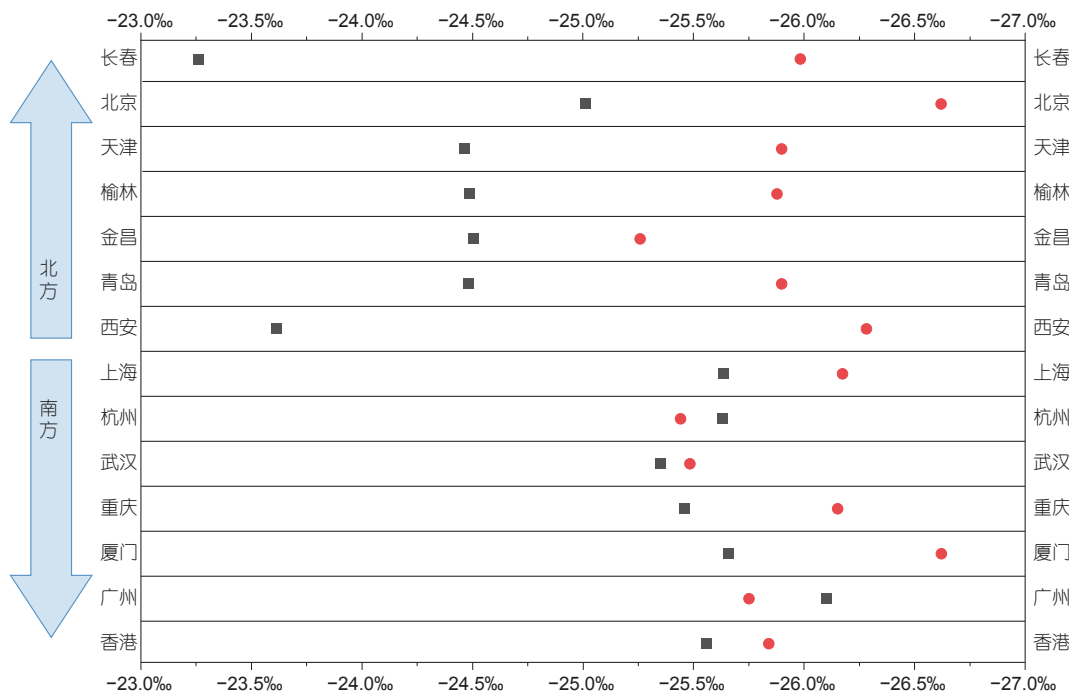


图2 我国大气环境黑碳气溶胶 $\delta^{13}\text{C}$ 时空分布特征. 黑色方块和红色圆点分别代表冬季和夏季^[59]
 Figure 2 Spatial and temporal distribution of $\delta^{13}\text{C}$ -BC values in Chinese cities. The black squares and red dots represent winter and summer season, respectively^[59]

定性识别大气环境BC的主要排放源，还可以在量化排放源贡献上发挥重要作用。

1.3 基于放射性碳同位素技术的黑碳来源解析

^{14}C 分析是目前为止唯一可以直接定量区分大气环境BC化石源和生物源的手段，开辟了大气科学研究的一个新方向，为解决许多大气环境问题提供了强有力的技术支持。长期漂浮在印度洋上空的“棕色云”是困扰国际大气科学界多年的一个重大环境问题，研究的一个重要争议在于排放清单结果显示“棕色云”中的BC主要来自生物质燃烧(50%~90%)，而传统的“自上而下”方法(如标志物示踪法和PMF源解析方法)则认为生物质燃烧的贡献仅10%~40%。然而， ^{14}C 分析清晰地表明生物质(46%)和化石燃料燃烧(54%)在“棕色云”BC贡献上具有近乎同等的影响^[33]，从而调和了这一重大争议，推动政府部门开始重新审视印度次大陆生物质燃烧所带来的环境和气候效应。

近年来，随着我国对大气污染控制的关注，越来越多的研究开始重视 ^{14}C 分析这一技术在包括BC在内的大气含碳气溶胶来源解析上的应用，并取得了许多重要的成果。如图3所示，总体上，我国城市地区的BC主

要受化石燃料燃烧的控制，并呈现明显的季节和区域特征。以2012/2013年冬季的京津冀、长三角、珠三角和成渝城市群为例，化石燃料对BC的贡献为75%、73%、69%和68%，生物质燃烧的贡献为25%、27%、31%和32%，表明相比于南方，北方化石燃料的燃烧对BC的影响更加显著。化石燃料和生物质燃烧对BC的贡献也具有明显的季节变化特征。由于北方冬季实施集中供暖，一般认为BC在冬季受化石燃料的影响更加严重。但是，我们发现化石燃料燃烧对天津春季、夏季、秋季和冬季BC的贡献分别为73%、82%、69%和74%，说明夏季BC受化石燃料的影响比其他季节更加严重。同样，在南方城市中山也观察到了类似的结果，推测冬季广泛存在的室外生物质燃烧(例如，农田杂草的焚烧)对BC的影响不容小觑。另外，BC的来源在年际上也发生了显著的改变。在北京，化石燃料在2009年冬季和2013年冬季对BC的贡献分别为83%和76%，4年时间降低7个百分点，平均下降速度为每年1.75个百分点；在上海，化石燃料对BC的贡献也表现出了下降态势，2009和2013年的贡献分别为83%和79%，平均下降速度为每年1个百分点，说明化石燃料相关的BC排放在我国大城市正逐渐得到控制。但是，这些结果反过来说明生物质燃



图 3 基于¹⁴C分析的我国黑碳气溶胶源解析结果^[3,18,37,38,41,60,62-67]
 Figure 3 Source apportionment of BC basing ¹⁴C measurements in China^[3,18,37,38,41,60,62-67]

烧对城市BC的贡献可能正处于上升的趋势. 尤其是, 在区域背景地区(肥姆岛和尖峰岭), 生物质燃烧对BC的贡献可以达到50%以上, 突显了生物质燃烧控制对未来区域空气质量持续提升上的重要性.

1.4 基于双碳同位素联用技术的黑碳来源解析

虽然¹³C和¹⁴C技术在BC的来源量化上各具特色, 但单独使用存在本质上的缺陷: 第一, ¹³C技术可以区分C₃植物和C₄植物以及煤炭和石油, 但是C₃植物的δ¹³C特征值范围较广, 涵盖了煤炭和石油δ¹³C特征值(图1(b)), 限制了其进一步应用; 第二, ¹⁴C技术可以区分化石燃料(煤炭和石油)与植物(图1(a)), 但由于化石燃料都不含¹⁴C, 而植物又具有近乎相等的¹⁴C含量,¹⁴C

技术不能区分C₃植物和C₄植物以及煤炭和石油. ¹³C和¹⁴C技术相结合, 可以进一步明确BC的来源, 为深入理解BC的大气环境效应和制定精准BC减排策略提供科学依据.

前文已经讨论了生物质燃烧对BC贡献的影响, 这里主要阐述燃煤和石油燃烧对BC贡献的区域和季节特征. 总体上看, 除了京津冀地区, 石油燃烧(主要是机动车尾气)对BC的贡献明显要高于燃煤的贡献(表1). 在汾渭地区, 石油燃烧对春季、夏季、秋季和冬季BC的贡献分别为71%、77%、67%和31%, 平均值为62%, 表明机动车尾气是汾渭地区BC的最大排放源. 需要注意的是, 由于北方冬季供暖活动, 燃煤在汾渭平原的贡献达到45%, 明显要高于其他季节(9%~15%). 同时, 燃

煤贡献在冬季骤增的现象也出现在京津冀地区,但在没有集中供暖活动的长三角和珠三角地区并不存在,与上文论述一致.特别值得注意的是,珠三角燃煤贡献在夏季表现最高,达到58%,超过石油燃烧的2倍,明显区别于我国其他地区,推测可能是珠三角夏季用电需求大,燃煤电厂大量排放BC所致^[60].但是,由于目前关于¹³C和¹⁴C分析的研究还很缺乏,其深层次的原因还有待进一步挖掘.此外,大气环境中的BC不仅来自于本地排放,在一定的气象条件下还受外来区域的传输影响,因此其¹³C和¹⁴C源解析结果不能只归结为本地能源消费情况,还应该结合气象因素对周边不同地区的传输

表1 基于双碳同位素分析的黑碳气溶胶来源解析^{a)}

Table 1 Source apportionment of atmospheric BC basing dual-carbon isotopes

区域	季节	相对贡献(%)		
		生物质燃烧	燃煤	石油燃烧
京津冀	春	27	40	33
	夏	18	34	48
	秋	31	45	24
	冬	26	62	12
	平均	26	45	29
长三角	春	32	30	38
	夏	28	23	49
	秋	28	27	45
	冬	32	24	44
	平均	30	26	44
珠三角	春	21	42	37
	夏	21	58	21
	秋	27	24	49
	冬	32	13	55
	平均	25	34	41
汾渭地区	春	16	13	71
	夏	14	9	77
	秋	18	15	67
	冬	24	45	31
	平均	18	21	62
成渝地区	春	43	15	42
	夏	32	16	52
	秋	49	27	24
	冬	49	27	24
	平均	41	19	39

a) 京津冀、长三角、珠三角、汾渭地区和成渝地区的代表城市分别为天津、嘉兴、中山、西安和德阳^[60,66]

影响进行考虑.

2 基于放射性碳同位素技术的左旋葡聚糖生物质燃烧示踪能力的评估

左旋葡聚糖(levoglucosan, Lev)是大气科学研究中一种常用来示踪生物质燃烧的有机分子化合物,在许多源解析模型中常被用于定量解析生物燃烧源对BC的贡献.然而,越来越多的实验室模拟研究发现,Lev可以与大气氧化剂发生化学反应,从而在大气环境中发生降解,在示踪生物质燃烧上可能失去其特定指纹特征^[68,69].值得一提的是,由于大气环境的复杂性,实验室模拟研究难以代表Lev在大气环境中的真实行为,而直接通过测量Lev在大气环境浓度变化又不能反映Lev的大气降解程度,给准确评估Lev示踪生物质燃烧的能力带来了挑战.由于BC在大气环境中不受到物理化学过程的影响,而¹⁴C又可以明确生物质燃烧对BC的影响,因此可以通过分析BC的¹⁴C含量来评估Lev在真实大气环境中的降解程度及其潜在的影响因素.

图4为大气环境中的Lev浓度与基于¹⁴C分析计算得到的生物质燃烧产生的BC浓度(BC_{bb})之间的关系.总体来看,BC_{bb}随着Lev含量的增加而上升,说明Lev确实可以用来对生物质燃烧进行示踪.但是,BC_{bb}对Lev的响应在不同的季节表现出非常明显的差异性.在冬季,BC_{bb}与Lev具有非常强的相关性,相关系数(R²)达到0.81,远高于春季(R² = 0.54)和夏季(R² = 0.19).这个结果表明,Lev在冬季大气环境中基本保持稳定,但在夏季却发生了非常显著的大气降解反应,春季Lev的大气

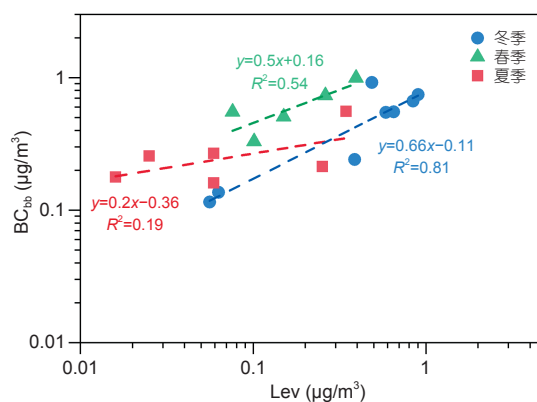


图4 广州大气环境左旋葡聚糖含量与基于¹⁴C解析的生物质燃烧黑碳浓度相关性分析^[4,37,40]

Figure 4 A correlation between levoglucosan (Lev) and the biomass-burning black carbon (BC_{bb}) using ¹⁴C measurements in Guangzhou^[4,37,40]

降解程度介于冬季和夏季之间. 假设Lev在冬季发生的降解可忽略不计, 以 BC_{bb} 与Lev在冬季的线性斜率0.66为基准, 可以计算得到春季和夏季的线性斜率分别下降了24%和70%, 基本反映了Lev在真实大气环境中的降解程度. Hennigan等人^[68]利用烟雾箱对Lev的大气降解速率进行了模拟, 发现在典型的夏季大气环境下, 大约30%~75%的Lev可以与大气自由基发生反应, 符合本文的推测结果. 因此, 在源解析过程中, 应当认真考虑Lev的大气降解效应, 否则可能严重低估生物质燃烧对大气环境的影响.

3 我国黑碳排放趋势及其碳同位素校验

排放清单(emission inventory, EI)是研究BC大气和气候效应的基础数据. 由于BC的排放因子和活动水平非常复杂, 现有的BC-EI仍然存在着较为明显的不确定性. 图5综合了多个BC-EI研究的结果, 展示了我国BC排放量的历史趋势^[16,17,70~83]. 2000年BC的排放量范围在1000~1600 Gg之间, 平均值为1300 Gg, 相对标准偏差为16%; 2005和2010年的相对标准偏差为11%和8.6%, 说明在对BC排放量的认识上已经逐渐趋于一致. 但是, 必须指出的是, 在BC排放量趋势研究上, 分歧在2005年逐渐发生显著变化. 如图5所示, Wang等人^[77]的研究表明, BC年排放量在2005年达到峰值而后呈下降

趋势; 然而, 在Lu等人^[76]、Qin和Xie^[78]的研究中BC的排放量呈持续上升态势. 此外, BC-EI在源结构分配上的认识存在明显不一致性, 2000年生物质贡献率为20%~55%, 平均值为35%, 相对标准偏差为11%; 2005和2010年的相对标准偏差为9%和10%. 由此可见这种不确定性并没有随着时间的推移得到根本性的改变.

由于碳同位素在识别和量化BC来源上具有独特的优势, 利用“自上而下”的同位素观测手段校验“自下而上”的BC-EI方法是目前较为客观和合理的方法. Chen等人^[62]通过比对¹⁴C观测与BC-EI结果, 发现我国BC-EI估算的化石源贡献远低于¹⁴C计算结果, 认为目前源清单的构建过程可能存在较大的缺陷. 近期, Winiger等人^[84]利用¹³C/¹⁴C结果对北极地区BC-EI进行了校验, 发现现存高纬度地区BC-EI已出现“失真”情况, 表明重新认识BC关键排放源并对BC-EI进行系统性的更新对大气环境和气候变化研究显得极为迫切和重要. 显然, 这些探索性研究证明了碳同位素分析在认识BC-EI源结构分配合理性上可以起到重要的“裁判”角色, 从而达到对BC-EI准确性进行评估与校验的目的.

4 展望

BC是重要的空气和气候污染物, 一直以来都是大气科学的研究重点. 碳同位素溯源技术在BC来源识别

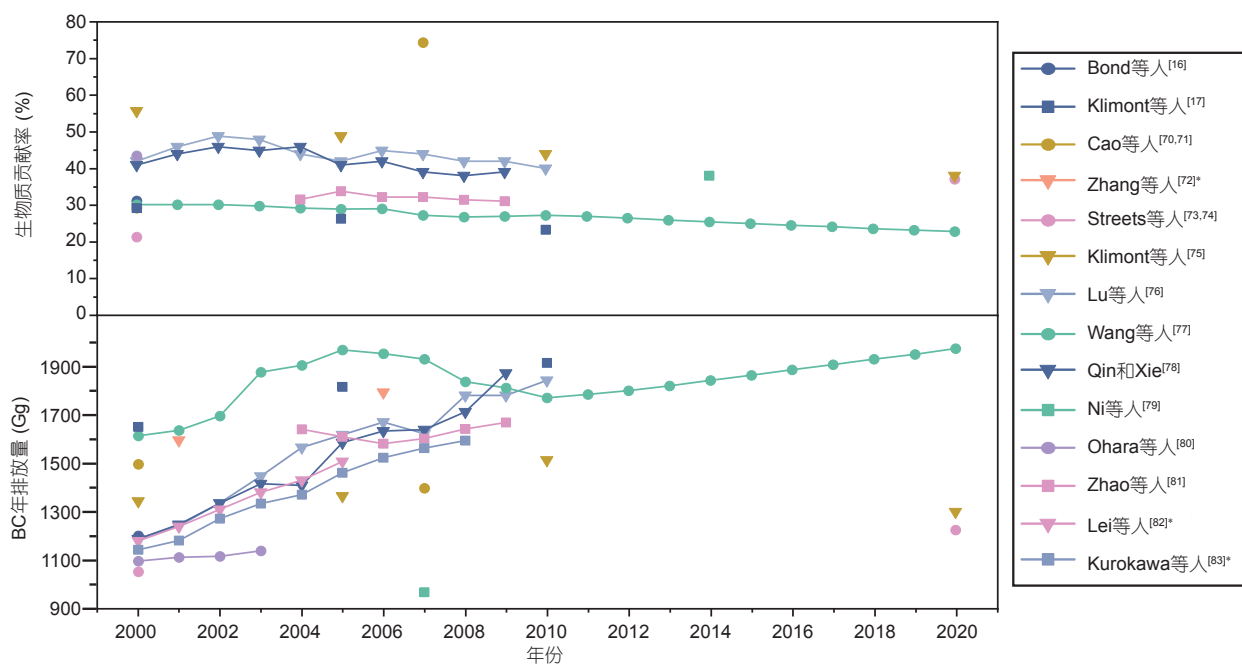


图5 我国黑碳气溶胶排放清单逐年趋势特征^[16,17,70~83]. *表示源清单不包含生物质排放源

Figure 5 Annual variation trend of black carbon mission inventory in China^[16,17,70~83]. * indicates the emission inventories without biomass burning

和量化上具有较强的客观性,可为BC-EI合理性的改善指明方向,降低其不确定性,从而深化学界对BC大气环境和气候效应的认识,为BC减排策略的精准制定提供科学参考。但是,目前的碳同位素校验BC-EI的研究存在明显短板,我们认为未来的研究方向应该在以下几个方面上得到突破和加强。

(1) 系统测量关键燃烧源 $\delta^{13}\text{C}$ -BC特征值,建立具有区域特色的 $\delta^{13}\text{C}$ -BC特征值数据库。虽然已有学者开展了关键燃烧源 $\delta^{13}\text{C}$ -BC测量研究,但数据量少,难形成体系,一定程度上限制了碳同位素源解析结果的约束性。尤其是,排放源的 $\delta^{13}\text{C}$ -BC特征值具有很强的区域特征性,这就要求必须建立针对某一区域的 $\delta^{13}\text{C}$ -BC特征值数据库,以便更加准确地认识大气环境BC的来源。

(2) 充分利用大气化学模式的优势,在BC-EI与同位素观测之间建立校验体系。样品的同位素测量反映的是受体点的具体情况,是多个排放源在复杂大气环境下的综合结果。因此,利用大气化学模式驱动BC-EI,模拟出各排放源在大气环境的浓度水平,与基于观测的同位素解析结果建立一一对应关系,以构建系统的BC-EI校验方法学,是未来研究的一个重点。

(3) 利用碳同位素技术进一步系统表征左旋葡聚糖在真实大气环境下的化学稳定性。通过测定BC的 ^{14}C 含量可以一定程度上反映左旋葡聚糖在真实大气环境的降解情况,在不同区域大气环境下系统开展研究可以更加深刻地理解左旋葡聚糖示踪生物质燃烧BC的能力。另外,单体化合物稳定和放射性碳同位素的测定可以更加精准地识别出左旋葡聚糖在大气环境中的来源以及大气环境过程,是未来工作亟须突破的技术瓶颈。

(4) 建立中国BC气溶胶碳同位素观测网络。最近十几年来,碳同位素分析技术的持续突破加深了学界对BC来源、环境和气候效应的认识,推动了大气环境学科的发展。然而,涉及 ^{13}C 和 ^{14}C 的研究在我国大气环境领域总体上仍然非常稀缺,测试样品少,且多集中于某几个大城市,难以反映区域大气环境BC排放的整体情况。鉴于此,为了系统评估我国目前BC的排放情况,制定更加合理的BC减排策略,加之考虑到我国目前已建有技术上较为成熟的稳定碳和放射性碳同位素分析实验室,在我国建立BC同位素观测网络显得尤为重要和迫切。

致谢 图3涉及的中国地图经自然资源部地图技术审查中心审查,审图号为GS(2020)3747号。

参考文献

- 1 Cao J J, Shen Z X, Chow J C, et al. Winter and summer PM_{2.5} chemical compositions in fourteen Chinese cities. *J Air Waste Manage Assoc*, 2012, 62: 1214–1226
- 2 Ye B. Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period. *Atmos Environ*, 2003, 37: 499–510
- 3 Cao F, Zhang Y, Ren L, et al. New insights into the sources and formation of carbonaceous aerosols in China: Potential applications of dual-carbon isotopes. *Natl Sci Rev*, 2017, 4: 804–806
- 4 Liu J, Li J, Liu D, et al. Source apportionment and dynamic changes of carbonaceous aerosols during the haze bloom-decay process in China based on radiocarbon and organic molecular tracers. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 2985–2996
- 5 Yang F, Tan J, Zhao Q, et al. Characteristics of PM_{2.5} speciation in representative megacities and across China. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 5207–5219
- 6 Tao J, Ho K F, Chen L G, et al. Effect of chemical composition of PM_{2.5} on visibility in Guangzhou, China, 2007 spring. *Particuology*, 2009, 7: 68–75
- 7 Ding A J, Huang X, Nie W, et al. Enhanced haze pollution by black carbon in megacities in China. *Geophys Res Lett*, 2016, 43: 2873–2879
- 8 Lou S, Yang Y, Wang H, et al. Black carbon amplifies haze over the North China Plain by weakening the East Asian winter monsoon. *Geophys Res Lett*, 2019, 46: 452–460
- 9 Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon. *Nat Geosci*, 2008, 1: 221–227
- 10 Krishnan R, Ramanathan V. Evidence of surface cooling from absorbing aerosols. *Geophys Res Lett*, 2002, 29: 54-1–54-4
- 11 Ge M F. New mechanism of black carbon photochemical aging (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 26: 2676–2677 [葛茂发. 黑碳光化学老化的新机制. *科学通报*, 2018, 26: 2676–2677]
- 12 Wei K, Chen W, Xu L Y, et al. Stratosphere amplifies the global climate effect of wildfires (in Chinese). *Sci China Earth Sci*, 2020, 2: 318–320 [魏科, 陈文, 徐路扬, 等. 平流层放大火灾的全球气候影响. *中国科学: 地球科学*, 2020, 2: 318–320]
- 13 Kang S C, Cong Z Y, Wang X P, et al. The transboundary transport of air pollutants and their environmental impacts on Tibetan Plateau (in

- Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 27: 2876–2884 [康世昌, 丛志远, 王小萍, 等. 大气污染物跨境传输及其对青藏高原环境影响. *科学通报*, 2019, 27: 2876–2884]
- 14 Zhao X, Sun Z, Ruan Y, et al. Personal black carbon exposure influences ambulatory blood pressure. *Hypertension*, 2014, 63: 871–877
 - 15 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 Geophys Res Atmos*, 2004, 109: 203–246
 - 16 Bond T C, Doherty S J, Fahey D W, et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J Geophys Res Atmos*, 2013, 118: 5380–5552
 - 17 Klimont Z, Kupiainen K, Heyes C, et al. Global anthropogenic emissions of particulate matter including black carbon. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17: 8681–8723
 - 18 Zong Z, Wang X, Tian C, et al. Source apportionment of PM_{2.5} at a regional background site in North China using PMF linked with radiocarbon analysis: Insight into the contribution of biomass burning. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 11249–11265
 - 19 Fang Y, Chen Y, Tian C, et al. Application of PMF receptor model merging with PAHs signatures for source apportionment of black carbon in the continental shelf surface sediments of the Bohai and Yellow Seas, China. *J Geophys Res Oceans*, 2016, 121: 1346–1359
 - 20 Lambe A T, Logue J M, Kreisberg N M, et al. Apportioning black carbon to sources using highly time-resolved ambient measurements of organic molecular markers in Pittsburgh. *Atmos Environ*, 2009, 43: 3941–3950
 - 21 Gianini M F D, Piot C, Herich H, et al. Source apportionment of PM₁₀, organic carbon and elemental carbon at Swiss sites: An intercomparison of different approaches. *Sci Total Environ*, 2013, 454-455: 99–108
 - 22 Favez O, El Haddad I, Piot C, et al. Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 5295–5314
 - 23 Briggs N L, Long C M. Critical review of black carbon and elemental carbon source apportionment in Europe and the United States. *Atmos Environ*, 2016, 144: 409–427
 - 24 Shrestha G, Traina S, Swanston C. Black carbon's properties and role in the environment: A comprehensive review. *Sustainability*, 2010, 2: 294–320
 - 25 Wang Q, Liu M, Yu Y, et al. Black carbon in soils from different land use areas of Shanghai, China: Level, sources and relationship with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Appl Geochem*, 2014, 47: 36–43
 - 26 Yttri K E, Lund Myhre C, Eckhardt S, et al. Quantifying black carbon from biomass burning by means of levoglucosan—A one-year time series at the Arctic observatory Zeppelin. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 6427–6442
 - 27 Yao L, Yang L, Chen J, et al. Characteristics of carbonaceous aerosols: Impact of biomass burning and secondary formation in summertime in a rural area of the North China Plain. *Sci Total Environ*, 2016, 557-558: 520–530
 - 28 Jung J, Lee S, Kim H, et al. Quantitative determination of the biomass-burning contribution to atmospheric carbonaceous aerosols in Daejeon, Korea, during the rice-harvest period. *Atmos Environ*, 2014, 89: 642–650
 - 29 Chen Y, Xie S, Luo B, et al. Characteristics and origins of carbonaceous aerosol in the Sichuan Basin, China. *Atmos Environ*, 2014, 94: 215–223
 - 30 Szidat S, Jenk T M, Gäggeler H W, et al. THEODORE, a two-step heating system for the EC/OC determination of radiocarbon (¹⁴C) in the environment. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interact Mater Atoms*, 2004, 223-224: 829–836
 - 31 Szidat S, Jenk T M, Synal H A, et al. Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ¹⁴C. *J Geophys Res*, 2006, 111: D07206
 - 32 Szidat S, Benck G, Bernardoni V, et al. Intercomparison of ¹⁴C analysis of carbonaceous aerosols: Exercise 2009. *Radiocarbon*, 2013, 55: 1496–1509
 - 33 Gustafsson Ö, Kruså M, Zencak Z, et al. Brown clouds over South Asia: Biomass or fossil fuel combustion? *Science*, 2009, 323: 495–498
 - 34 Zhang Y L, Liu D, Shen C D, et al. Development of a preparation system for the radiocarbon analysis of organic carbon in carbonaceous aerosols in China. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interact Mater Atoms*, 2010, 268: 2831–2834
 - 35 Liu J, Li J, Ding P, et al. Optimizing isolation protocol of organic carbon and elemental carbon for ¹⁴C analysis using fine particulate samples. *Atmos Environ*, 2017, 154: 9–19
 - 36 Zhang X, Li J, Mo Y, et al. Isolation and radiocarbon analysis of elemental carbon in atmospheric aerosols using hydroxypropylation. *Atmos Environ*, 2019, 198: 381–386
 - 37 Liu J, Li J, Zhang Y, et al. Source apportionment using radiocarbon and organic tracers for PM_{2.5} carbonaceous aerosols in Guangzhou, south China: Contrasting local- and regional-scale haze events. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 12002–12011
 - 38 Liu J W, Li J, Vonwiller M, et al. The importance of non-fossil sources in carbonaceous aerosols in a megacity of central China during the 2013 winter haze episode: A source apportionment constrained by radiocarbon and organic tracers. *Atmos Environ*, 2016, 144: 60–68
 - 39 Liu J W, Mo Y Z, Li J, et al. Radiocarbon-derived source apportionment of fine carbonaceous aerosols before, during, and after the 2014 Asia-Pacific Economic Cooperation (APEC) summit in Beijing, China. *J Geophys Res Atmos*, 2016, 121: 4177–4187

- 40 Liu J, Mo Y, Ding P, et al. Dual carbon isotopes (^{14}C and ^{13}C) and optical properties of WSOC and HULIS-C during winter in Guangzhou, China. *Sci Total Environ*, 2018, 633: 1571–1578
- 41 Liu J, Ding P, Zong Z, et al. Evidence of rural and suburban sources of urban haze formation in China: A case study from the Pearl River Delta region. *J Geophys Res Atmos*, 2018, 123: 4712–4726
- 42 Huang L, Brook J R, Zhang W, et al. Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate: A new dimension for source characterization and apportionment. *Atmos Environ*, 2006, 40: 2690–2705
- 43 Kawashima H, Haneishi Y. Effects of combustion emissions from the Eurasian continent in winter on seasonal $\delta^{13}\text{C}$ of elemental carbon in aerosols in Japan. *Atmos Environ*, 2012, 46: 568–579
- 44 Widory D. Combustibles, fuels and their combustion products: A view through carbon isotopes. *Combust Theor Model*, 2006, 10: 831–841
- 45 Levin I, Kromer B, Schmidt M, et al. A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO_2 over Europe by $^{14}\text{CO}_2$ observations. *Geophys Res Lett*, 2003, 30: 2194–2198
- 46 Levin I, Kromer B, Hammer S. Atmospheric $\Delta^{14}\text{CO}_2$ trend in Western European background air from 2000 to 2012. *Tellus Ser B-Chem Phys Meteorol*, 2013, 65: 20092
- 47 Turnbull J C, Mikaloff Fletcher S E, Ansell I, et al. Sixty years of radiocarbon dioxide measurements at Wellington, New Zealand: 1954–2014. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17: 14771–14784
- 48 Zhong G C, Liu D, Li J, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons based on radiocarbon analysis: Technical progress and assessment of accuracy (in Chinese). *Environ Chem*, 2015, 34: 1025–1036 [钟广财, 刘頔, 李军, 等. 基于放射性碳分析的多环芳烃源解析: 技术进展和准确性评估. *环境化学*, 2015, 34: 1025–1036]
- 49 Jiang G M. Application of stable carbon isotope technique in plant physiological ecology research (in Chinese). *Chin J Ecol*, 1996, 15: 49–54 [蒋高明. 植物生理生态学研究中的稳定碳同位素技术及其应用. *生态学杂志*, 1996, 15: 49–54]
- 50 Narukawa M, Kawamura K, Li S M, et al. Stable carbon isotopic ratios and ionic composition of the high-Arctic aerosols: An increase in $\delta^{13}\text{C}$ values from winter to spring. *J Geophys Res Atmos*, 2008, 113: 312–319
- 51 Chen Y J, Cai W W, Huang G P, et al. Stable carbon isotope of black carbon from typical emission sources in China (in Chinese). *J Environ Sci China*, 2012, 33: 673–678 [陈颖军, 蔡伟伟, 黄国培, 等. 典型排放源黑碳的稳定碳同位素组成研究. *环境科学*, 2012, 33: 673–678]
- 52 Andersson A, Deng J J, Du K, et al. Regionally-varying combustion sources of the January 2013 severe haze events over eastern China. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 2038–2043
- 53 Das O, Wang Y, Hsieh Y P. Chemical and carbon isotopic characteristics of ash and smoke derived from burning of C_3 and C_4 grasses. *Org Geochem*, 2010, 41: 263–269
- 54 Bird M I, Gröcke D R. Determination of the abundance and carbon isotope composition of elemental carbon in sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 3413–3423
- 55 Ballentine D C, Macko S A, Turekian V C. Variability of stable carbon isotopic compositions in individual fatty acids from combustion of C_4 and C_3 plants: Implications for biomass burning. *Chem Geol*, 1998, 152: 151–161
- 56 Kohn M J. Carbon isotope compositions of terrestrial C_3 plants as indicators of (paleo)ecology and (paleo)climate. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 19691–19695
- 57 Guo G, Xie G. The relationship between plant stable carbon isotope composition, precipitation and satellite data, Tibet Plateau, China. *Quat Int*, 2006, 144: 68–71
- 58 Aguilera J, Whigham L D. Using the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ carbon isotope ratio to characterise the emission sources of airborne particulate matter: A review of literature. *Isotopes Environ Health Stud*, 2018, 54: 573–587
- 59 Cao J, Chow J C, Tao J, et al. Stable carbon isotopes in aerosols from Chinese cities: Influence of fossil fuels. *Atmos Environ*, 2011, 45: 1359–1363
- 60 Fang W Z, Du K, Andersson A, et al. Dual-isotope constraints on seasonally resolved source fingerprinting of black carbon aerosols in sites of the four emission hot spot regions of China. *J Geophys Res Atmos*, 2018, 123: 11735–11747
- 61 Zhao Z, Cao J, Zhang T, et al. Stable carbon isotopes and levoglucosan for $\text{PM}_{2.5}$ elemental carbon source apportionments in the largest city of Northwest China. *Atmos Environ*, 2018, 185: 253–261
- 62 Chen B, Andersson A, Lee M, et al. Source forensics of black carbon aerosols from China. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 9102–9108
- 63 Zhang Y L, Huang R J, El Haddad I, et al. Fossil vs. non-fossil sources of fine carbonaceous aerosols in four Chinese cities during the extreme winter haze episode of 2013. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15: 1299–1312
- 64 Liu D, Li J, Zhang Y L, et al. The use of levoglucosan and radiocarbon for source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ carbonaceous aerosols at a background site in East China. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 10454–10461
- 65 Zhang Y L, Li J, Zhang G, et al. Radiocarbon-based source apportionment of carbonaceous aerosols at a regional background site on Hainan Island, South China. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 2651–2659
- 66 Ni H, Huang R J, Cao J, et al. Source apportionment of carbonaceous aerosols in Xi'an, China: Insights from a full year of measurements of

- radiocarbon and the stable isotope ^{13}C . *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 16363–16383
- 67 Li C L, Bosch C, Kang S C, et al. Sources of black carbon to the Himalayan-Tibetan Plateau glaciers. *Nat Commun*, 2016, 7: 1–7
- 68 Hennigan C J, Sullivan A P, Collett Jr J L, et al. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophys Res Lett*, 2010, 37: L09806
- 69 Pratap V, Bian Q, Kiran S A, et al. Investigation of levoglucosan decay in wood smoke smog-chamber experiments: The importance of aerosol loading, temperature, and vapor wall losses in interpreting results. *Atmos Environ*, 2019, 199: 224–232
- 70 Cao G L, Zhang X Y, Gong S L, et al. Emission inventories of primary particles and pollutant gases for China. *Chin Sci Bull*, 2011, 56: 781–788
- 71 Cao G, Zhang X, Zheng F. Inventory of black carbon and organic carbon emissions from China. *Atmos Environ*, 2006, 40: 6516–6527
- 72 Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, et al. Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 5131–5153
- 73 Streets D G, Gupta S, Waldhoff S T, et al. Black carbon emissions in China. *Atmos Environ*, 2001, 35: 4281–4296
- 74 Streets D G, Bond T C, Carmichael G, et al. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *J Geophys Res Atmos*, 2003, 108: 8809
- 75 Klimont Z, Cofala J, Xing J, et al. Projections of SO_2 , NO_x and carbonaceous aerosols emissions in Asia. *Tellus B-Chem Phys Meteorol*, 2009, 61: 602–617
- 76 Lu Z, Zhang Q, Streets D G. Sulfur dioxide and primary carbonaceous aerosol emissions in China and India, 1996–2010. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 9839–9864
- 77 Wang R, Tao S, Wang W T, et al. Black carbon emissions in China from 1949 to 2050. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 7595–7603
- 78 Qin Y, Xie S D. Spatial and temporal variation of anthropogenic black carbon emissions in China for the period 1980–2009. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 32877–32920
- 79 Ni M, Huang J, Lu S, et al. A review on black carbon emissions, worldwide and in China. *Chemosphere*, 2014, 107: 83–93
- 80 Ohara T, Akimoto H, Kurokawa J I, et al. An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980–2020. *Atmos Chem Phys*, 2007, 7: 6843–6902
- 81 Zhao Y, Nielsen C P, Lei Y, et al. Quantifying the uncertainties of a bottom-up emission inventory of anthropogenic atmospheric pollutants in China. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 2295–2308
- 82 Lei Y, Zhang Q, He K B, et al. Primary anthropogenic aerosol emission trends for China, 1990–2005. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 931–954
- 83 Kurokawa J, Ohara T, Morikawa T, et al. Emissions of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000–2008: Regional emission inventory in ASia (REAS) version 2. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 11019–11058
- 84 Winiger P, Andersson A, Eckhardt S, et al. Siberian Arctic black carbon sources constrained by model and observation. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: E1054–E1061

Summary for “黑碳气溶胶的稳定和放射性碳同位素研究进展”

Progress of the stable carbon and radiocarbon isotopes of black carbon aerosol

Fan Jiang^{1,3}, Junwen Liu^{1,3*}, Zhijiong Huang^{1,3}, Junyu Zheng^{1,3*} & Gan Zhang^{2*}

¹ Institute of Environmental and Climate Research, Jinan University, Guangzhou 511443, China;

² State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

³ Guangdong-Hongkong-Macau Joint Laboratory of Collaborative Innovation for Environmental Quality, Jinan University, Guangzhou 511443, China

* Corresponding authors, E-mail: liu.junwen@jnu.edu.cn; zhengjunyu_work@hotmail.com; zhanggan@gig.ac.cn

Black carbon (BC) aerosol derived from incomplete combustion of fossil fuel (e.g., coal and liquid petroleum) and biomass (e.g., agricultural residue, biofuel, and forest) is an important atmospheric pollutant globally. Besides presenting potential risks to public health, BC strongly absorbs solar radiation, decreases atmospheric visibility, heats the air, and is thought to be a key driver of climate warming. However, there is a large discrepancy between observations and models of the source apportionment and climate forcing of atmospheric BC globally, due to uncertain emission estimates.

Stable carbon (¹³C) and radiocarbon (¹⁴C) isotope measurements are some of the most objective and accurate tools for apportioning atmospheric BC into key emission sources due to their unique fingerprint features. This review focuses on the principle of source apportionment for BC using ¹³C and ¹⁴C measurements, and the recent important progress in China, one of the largest emitters of BC. As expected, fossil fuel combustion is the largest contributor (70%–90%) of BC in many Chinese cities, mainly due to the huge consumption of coal and petroleum. However, the impact of biomass burning on BC can reach ~50% in some cities and even higher (~70%) in some remote sites, strongly reflecting the regional features of BC emission sources in China. Moreover, the largest and smallest contributions of fossil fuel combustion to BC are generally in summer and winter, respectively, highlighting the important influence of biomass burning on atmospheric BC during the cold season. The combined ¹³C and ¹⁴C measurements show that atmospheric BC in Northern China is mainly associated with coal combustion, followed by the burning of petroleum and biomass, which is very different from other regions where BC is typically dominated by petroleum burning. This implies that coal combustion is much more common and intensive in Northern China than in other regions. A strong correlation ($R^2 = 0.81$) is observed between the ¹⁴C signal and atmospheric levoglucosan concentration in winter, while the correlation is very weak ($R^2 = 0.19$) in summer. These results indicate that levoglucosan is chemically stable in the cold, but is degraded to a large extent in the atmosphere in summer. Compared with the levoglucosan concentration in winter, we roughly estimate that ~24% and ~70% of levoglucosan would be chemically degraded in spring and summer, respectively, which is consistent with chamber-based results (30%–75%). Therefore, we confirm that levoglucosan cannot quantify the impact of biomass burning on atmospheric BC in hot seasons.

The source apportionment of BC based on emission-inventory technology is variable. In China, the contribution of biomass burning to BC could be as low as ~20% or as high as ~50%, depending on the emission inventory. Given the excellent ability of ¹³C and ¹⁴C isotopes to quantify atmospheric BC, this review notes that a combined ¹³C and ¹⁴C measurement technique can serve as a good “referee” to guide the improvement of the BC emission inventory and deepen our understanding of the environmental and climatic effects of BC aerosols. Future research should (1) establish a ¹³C-BC database for different combustion-related emission sources and regions, (2) bridge the emission inventory of BC and isotope-based observations using atmospheric chemistry models, (3) comprehensively explore the atmospheric stability of levoglucosan using carbon isotopes, and (4) build an atmospheric observation network for BC carbon isotopes covering urban, rural, and remote areas in China.

black carbon aerosol, stable carbon isotope, radiocarbon isotopes, source apportionment, emission inventory

doi: 10.1360/TB-2020-0355