黄土高原表土焦炭和烟炱的含量分布与意义

涂夏明^{1,2}, 曹军骥^{2,1}, 韩永明², 沈振兴^{1,2}, 王启元¹, 占长林^{2,1}

(1. 西安交通大学 环境科学与工程系, 西安 710049;

2. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075)

摘 要:通过采集黄土高原三类表层黄土样品(粘黄土、黄土和砂黄土),测定其有机碳,焦炭和烟炱含量特征并对其来源进行分析,发现三类黄土有机碳含量存在显著性差异,变化范围依次为:粘黄土 3.37~12.78 g·kg⁻¹,黄土 1.62~11.30 g·kg⁻¹,砂黄土 0.31~2.24 g·kg⁻¹。黑碳也具有相似的变化规律,粘黄土含量最高,平均值达 1.42 g·kg⁻¹,砂黄土最低,平均值为 0.1 g·kg⁻¹。黄土高原地区表土中焦炭和烟炱的平均值为 0.51 g·kg⁻¹和 0.19 g·kg⁻¹,对比焦炭和烟炱的分布特征与含量关系可知,局地来源(生物质燃料燃烧和煤)是黄土高原黑碳的主要来源,不同类型的黄土由于地理位置、气候环境和人类活动的影响,呈现焦炭含量由南往北逐渐减少的趋势;通过对有机碳、黑碳、焦炭和烟炱的相关性分析,进一步表明,人类活动对黄土高原表土黑碳的含量和分布有显著性影响。

关键词: 黄土; 焦炭; 烟炱; 人类活动

中图分类号: X513; X142 文献标志码: A 文章编号: 1674-9901(2010) 02-0126-07

Variations and implication of Char-BC and Soot-BC in the surface soil of Loess Plateau, China

TU Xia-ming^{1,2}, CAO Jun-ji^{2,1}, HAN Yong-ming², SHEN Zhen-xing^{1,2}, WANG Qi-yuan¹, ZHAN Chang-lin^{2,1} (1. Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

 State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China)

Abstract: Through collected three types of soil samples (clay loess, loess and sandy loess) in the Loess Plateau, we found significant differences in soil organic carbon (SOC) among the three kinds of loess after the concentation of SOC char and soot were analyzed. The range of SOC concentration is 3.37~12.78 g·kg⁻¹, 1.62~11.30 g·kg⁻¹, 0.31~2.24 g·kg⁻¹ for clay loess, loess and sandy loess, respectively. Black carbon also has a similar variation with the SOC in the loess. The maximum concentration (1.42 g·kg⁻¹) and the minimum concentration (0.1 g·kg⁻¹) appeared in clay loess and sandy loess; The average concentrations of char and soot are 0.51 g·kg⁻¹ and 0.19 g·kg⁻¹. Comparing with the contents of char and soot in loess, we know local sources(biomass and coal burning) are the primary contributors of BC in Loess Plateau. Due to the geographic location, climate and human activities, char contentration tend to decrease from south to north. Correlation analyses of carbonaceous particles indicate that human activities have a significant impact on the contents and distribution of BC in different types of loess.

Key words: Loess; Char; Soot; human activity

黑碳(black carbon, 简称 BC) 是化石燃料或生物体不完全燃烧产生的一种非纯净碳的混合物(Goldberg, 1985; Kuhlbusch, 1998), 由于测

量方法的不同又称为元素碳(Element Carbon,简称 EC),广泛分布于大气、土壤、沉积物、水体和冰、雪等环境中(Kuhlbusch,1998; Preston and

收稿日期: 2010-06-07

基金项目: 国家基金委杰出青年科学基金 (40925009) 通讯作者: 曹军骥, E-mail: cao@loess.llqg.ac.cn Schmidt, 2006)。黑碳作为燃烧产物的连续统一体, 主要由两类物质组成,分别是焦炭(Char)和烟炱 (Soot) (Schmidt et al, 2001; Masiello, 2004; Preston and Schmidt, 2006)。 焦炭定义为有机物质 加热和直接高温裂解形成的含碳燃烧残留物;烟炱 定义为高温燃烧形成的气态前体物,经过凝缩过程 形成的高度浓缩、难降解的球型碳颗粒。焦炭和烟 炱都是燃烧的最终产物,但焦炭和烟炱的不同物理 和化学性质会导致不同的光学和辐射特性 (Han et al, 2007), 焦炭由于直径(范围以 1~100 μm 为 主)比较大,属于短距离传输,可以反映局地生态 系统的燃烧状况,而烟炱的粒径在微米和亚微米之 间,属于长距离输送,在大气中可悬浮多达几个月 (Masiello, 2004);由于黑碳的高度芳香化结构, 难降解,能在土壤和沉积物中积累起来(Schmidt and Noack, 2000), 因此会影响碳循环 (Kuhlbusch, 1998)和土壤碳的生物和化学应用性(Schmidt and Noack, 2000) .

大气中的黑碳吸收太阳辐射,加热大气,其产生的直接辐射强度已超过甲烷气体,成为仅次于二氧化碳引起全球增温的最重要组分之一(Jacobson, 2000)。Xu et al(2009)发现黑碳对青藏高原冰川消融有很大的贡献作用。由于黑碳难降解的性质,在土壤和水体沉积物中的黑碳提供了可靠的天然火历史记录;研究表明把黑碳看做一种超级溶剂来吸附土壤或沉积物中的疏水性持久有机污染物如 PAHs、PCBs等,会导致污染物的生物有效性降低,进而对其潜在的毒性产生影响(Koelmans, 2006)。黑碳作为把大气一生物短期碳循环转化为大气生物地质长期循环的载体,对于稳定大气 CO₂的浓度具有很好的作用,同时为我们更深刻的认识碳循环提供帮助。

尽管经过几十年的发展,黑碳的研究领域得到了很大的扩展,但对于中国区域表层土壤中的黑碳含量和分布报道都很少(刘东生,1985;何跃和张甘霖,2006;王俊霞等,2006;刘兆云和章明奎,2009;尹云锋等,2009),尚未见到关于中国黄土高原地区的报道。本文的主要目的是:1)分析黄土黑碳、焦炭、烟炱的含量差异及原因;2)通过黑碳中的焦炭和烟炱含量变化来揭示其主要来源与指示意义。

1 材料和方法

1.1 采样地点及描述

黄土高原, 东起太行山, 西至乌鞘岭, 南连秦

岭,北抵长城,面积 40 多万平方公里,占世界黄土分布 70%,是世界最大的黄土堆积区;水平分布分为粘黄土、黄土、砂黄土三类区,Cao et al (2008)详尽地叙述了三类黄土的具体划分。本文采用便携式 GPS 定位黄土高原地区的采样点,每一类黄土分别采集 10 个总共 30 个样品作为本次研究对象,具体采样点见图 1。采样时将上层枯枝落叶层去除,用不锈钢的钢铲采集表层 0~20 cm 的土壤。样品自然风干,剔除大于 2 mm 的石子、根茎等杂物。

1.2 实验方法

使用元素分析仪(Vario EL III German)测定样品有机碳,具体方法是取一定量的烘干土样加入盐酸去除碳酸盐,静置 24 h,倒掉上清液加蒸馏水冲洗使溶液至中性,烘干碾磨后,用锡舟包一定量碾磨后的土样进行测量。黑碳含量的测定是采用遵守 IMPROVE-A 协议(Chow et al, 2007)的热光碳分析仪(TOR)方法确定的,方法的详细描述见 Han et al(2007)。 Han et al(2007)定义焦炭Char — EC=EC1 — POC,Soot — EC=EC2+EC3,EC=EC1+EC2+EC3 — POC。

碳分析仪每天都用已知的 CH_4 气体进行校准 (Chow et al, 1993),每 10 个样品做 1 个重复,重 复样品之间的差异对于 BC、Char-EC 和 Soot-EC 都 小于 10%。

2 讨论

2.1 有机碳和黑碳的含量和空间分布

图 2 主要描述三类黄土有机碳和黑碳的含量特征,由图可知黄土(粘黄土、黄土、砂黄土)总有机碳平均值为 4.59 g·kg·¹,变化范围在0.31~12.78 g·kg·¹, Zhao et al(2008)测得永寿和周至的有机碳含量分别为 10.2 mg·g·¹和 8.9 mg·g·¹,Wang et al(2010)测得羊圈沟地区不同土壤深度(0~30 cm)有机碳含量范围是 3.01~6.96 mg·g·¹,Fu et al(2010)测得陕西神木县不同植被类型表土有机碳变化范围是 1.23~2.11 mg·g·¹,这些有机碳的结果都在我们所测得的黄土高原表土有机碳含量变化范围内。

不同类型黄土有机碳含量依次为: 粘黄土 7.41 g·kg⁻¹、黄土 5.19 g·kg⁻¹和砂黄土 1.17 g·kg⁻¹,变化特征为: 粘黄土 > 黄土 > 砂黄土; 有机碳差异 达显著水平(p>98%),砂黄土有机碳含量与 Fu et al(2010)测得土壤有机碳含量(1.62 g·kg⁻¹)相当,这可能是与土壤侵蚀,低降雨量导致低生物质的生产力和土壤保水能力低有关。

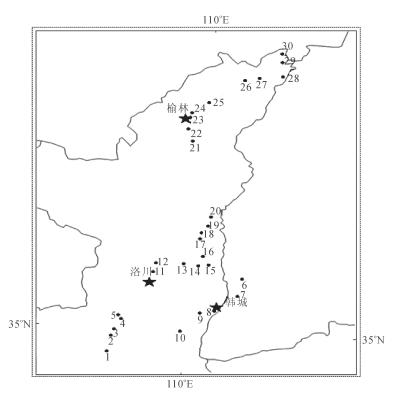


图 1 黄土高原采样点的分布

Fig.1 Sampling sites on Loess Plateau

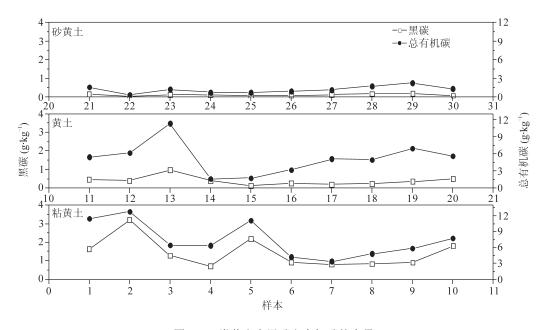


图 2 三类黄土中黑碳和有机碳的含量

Fig.2 The contents of organic carbon and black carbon in three kinds of loess

图 3 反映黄土黑碳和有机碳的空间分布,由图可知,在三类黄土中,有机碳含量随着纬度的增加而减小,粘黄土中有机碳含量最高,砂黄土最低,这主要与气候条件、降雨量和土壤类型有关,砂黄土主要靠近北边榆林一带,植被比较稀少,气候干燥,降雨量低,土壤侵蚀比较严重,表层有机质残

体很少,致使向土壤输送的有机质少,同时砂粒对有机质的吸收作用较少(Han et al, 2009),而在粘土区,植被较多,降雨量增加以及粘粒的吸附作用使得土壤有机质增加。

由图 2 中可以看出不同类型的黄土黑碳含量 是不一样的,三类黄土黑碳的差异达显著水平

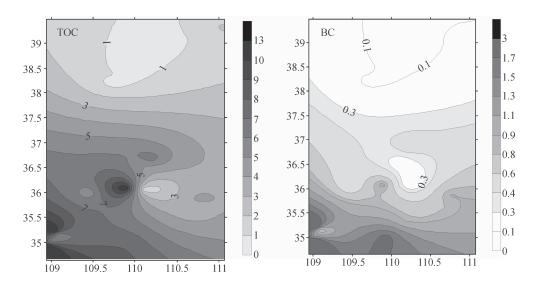


图 3 黄土有机碳和黑碳的空间分布 Fig.3 Spatial distribution of TOC and BC in loess

(*p*>99%); 黑碳的平均值为 0.64 g·kg⁻¹, 变化范围是 0.018~3.12 g·kg⁻¹, 比西安 (0.90 g·kg⁻¹) (Han et al, 2009) 和香港城市土壤 (4.81 g·kg⁻¹) (Ho et al, 2003)低,这与大城市有较多的工业活动和汽车排放有关; 比香港非城市土壤 (0.33 g·kg⁻¹) (Ho et al, 2003)高。粘黄土黑碳为黄土的 3.6 倍,为砂黄土的 14 倍。

由图 3 可知,黄土高原表土黑碳的空间分布趋势与有机碳相似,从图中可以看出黑碳由北往南有增加的趋势,这主要与人为活动密集,大量化石燃料和生物质燃烧产生黑碳有关。

2.2 焦炭和烟炱的含量及来源分析

图 4 列出了不同类型黄土中焦炭和烟炱的含量和变化范围。黄土焦炭和烟炱的平均浓度分别为0.51 g·kg⁻¹和0.19 g·kg⁻¹,两者最大值和最小值分别

出现在粘黄土和砂黄土中,焦炭最大和最小值分别为:为 2.06 g·kg⁻¹和 0.0029 g·kg⁻¹;烟炱最大和最小值分别为:1.21 g·kg⁻¹和 0.015 g·kg⁻¹;两者的分布特征与有机碳相似,都是粘黄土 > 黄土 > 砂黄土。粘黄土焦炭是黄土的 4.7 倍,是砂黄土的 21.1 倍,含量分别占黑碳的 70%,60.5%,51.9%。相比焦炭,烟炱在不同地区的含量变化相对较低,特别是在砂黄土地区最低,三类黄土烟炱的平均浓度分别为 0.41 g·kg⁻¹,0.13 g·kg⁻¹和 0.043 g·kg⁻¹,总体变化幅度从 0.015 g·kg⁻¹到 1.21 g·kg⁻¹,焦炭和烟炱的差异性主要与其形成机制及来源有关。

粘黄土分布靠近西安一带,每年冬季燃煤,以及生物质(秸秆)燃烧产生大量的焦炭,同时这一地区受到强烈的人为活动干扰;黄土和砂黄土焦炭可能是生物质燃烧和少量的燃煤产生,靠近北边气候干燥,受人为因素影响逐渐减小,焦炭主要是人

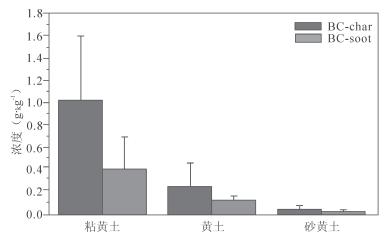


图 4 不同黄土焦炭和烟炱的平均浓度

Fig.4 The average concentration of BC-char and BC-soot in different loess

们日常做饭和取暖产生的。焦炭含量与使用相同方法测得的西安土壤焦炭含量相当(0.51 gkg⁻¹)(Han et al, 2009),这说明黄土高原焦炭主要来自于生物质燃烧和少量燃煤。烟炱的变化趋势与焦炭相似,它主要是来自于气体浓缩后的产物经大气运动沉降下来的。烟炱含量相对变化较小,这主要与亚微米的烟炱在区域和全球尺度的分布有关;其在大气中停留较长的时间,导致大气黑碳的浓度升高,对全球气候变化产生重要影响。此外,化石燃料的燃烧产生很少量的焦炭而产生更多的烟炱。所以,人类活动的影响可能是导致黄土烟炱差异的主要原因。三类黄土平均值低于使用相同方法测定的西安土壤中烟炱含量(0.39 g·kg⁻¹)(Han et al, 2009),这可能与西安强烈的人类活动有关。

2.3 BC 与 OC 的相关性和比值

三类黄土 BC、OC、char-EC 和 soot-EC 的相关性分别列于表 1 中,从表中可以看出 BC 与 OC 的相关性在三类土壤中均大于 0.80,说明黑碳是有机碳的重要组成成分,焦炭和黑碳的相关性,均大于 0.93,说明焦炭和黑碳具有共同的来源,与 Han et al (2009)的研究结果相一致,焦炭主要是局地来源,

包括生物质和少量的煤燃烧, 表明黄土高原黑碳的 主要来源是生物质(秸秆)燃烧,这与黄土高原地 处西北,主要燃料是生物质和煤相一致;相比于焦 炭与黑碳,烟炱与黑碳的相关性要小,同样与 Han et al (2009) 的结果相一致, 主要是与焦炭和烟炱 不同的形成机制有关。烟炱与焦炭的相关性在砂黄 土中最好, 在粘黄土中最差, 这与各类黄土所处气 候环境和受人类活动影响有关。在砂黄土地区,烟 炱与焦炭的相关性为0.812,从图5中我们可以知道, 焦炭和烟炱在黑碳中的比例接近1:1,说明焦炭和 烟炱有共同来源,所以砂黄土中焦炭和烟炱可能是 生物质燃烧和燃煤产生的;往南依次经过黄土和粘 黄土,人类活动逐步增强,烟炱与焦炭的相关性在 粘黄土中仅为0.431,通过图5同样可知在粘黄土中, 焦炭和烟炱在占黑碳的比例分别为70%和30%, 说明它们的来源不同,这主要与它们不同的形成模 式相关; 焦炭和烟炱的相关性不好, 主要是因为粘 黄土地区机动车尾气排放的增加, 各种工业活动集 中造成的。

三类黄土中 BC/TOC 总均值为 12.03%, 分别 是粘黄土 19%, 黄土 8.5%, 砂黄土 8.6%, 黄土中 的范围是 4%~25%, 与其他地方相吻合(见表 2),

表 1 三类黄土焦炭、烟炱、黑碳和有机碳的相关性 Table 1 Correlation of BC-char, BC-soot, black carbon and organic carbon in three kinds of loess

粘黄土相关性				黄土相关性					砂黄土相关性				
n=10 char	soot	BC	OC	n=10	char	soot	BC	OC	n=10	char	soot	BC	OC
char 1	0.431	0.938**	0.888**	char	1	0.739*	0.996**	0.821**	char	1	0.812**	0.973**	0.784**
soot	1	0.717*	0.507	soot		1	0.799**	0.552	soot		1	0.925**	0.935**
BC		1	0.881**	BC			1	0.810**	BC			1	0.881**
OC			1	OC				1	OC				1

^{*}表示显著性水平为 0.05 (双尾检验), **表示显著性水平为 0.01 (双尾检验)。

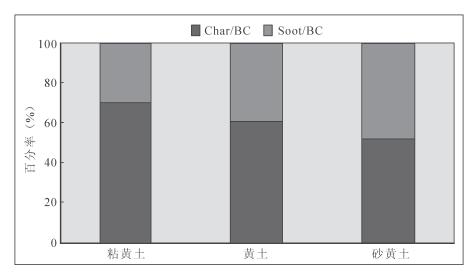


图 5 焦炭和烟炱在三类土壤黑碳中所占比例

Fig.5 The percent of Char and Soot in the black carbon of three kinds of soils

地方	含量 (%)	方法	文献
法国森林耕作土	0.008~0.016	CTO-375℃ /24h/ 空气	Quénéa K et al, 2006
欧洲黑盖土/软土	15~35	高能紫外辐射氧化	Schmidt et al, 2002
美国南部大草原土	5~9	苯多环羧酸作为分子标志物	Dai et al, 2005
德国黑土	11.9~13.2	苯多环羧酸作为分子标志物	Brodowski et al, 2007
瑞士土壤	1~6	375℃ /24h/ 空气	Bucheli et al, 2004
中国黄土	4~25	热光反射法 (TOR)	本文
西伯利亚森林土	1.6~4.5	测量法	Czimczik et al, 2003

表 2 各地 BC/TOC 的比值 Table 2 BC/TOC ratios in other places

说明黑碳在有机质的构成中占有重要作用;粘黄土中 BC/TOC 的值是其他两类的 2.2 倍,主要是粘黄土受到人为因素的影响,导致黑碳含量升高,间接说明粘黄土已经受到人类活动产生的影响,后两类黄土 BC/TOC 的值相当,这主要是因为砂黄土中黑碳和有机碳的含量都比较低,导致两者之比与黄土中相当。

由于气候环境、人类活动影响的不同,黄土有机碳和黑碳的含量会有所差异,有机碳在粘黄土区分别是黄土和砂黄土的 1.4 和 6.3 倍,三类黄土的黑碳含量分别是粘黄土 1.42 gkg¹,黄土 0.39 gkg¹,砂黄土 0.1 g·kg¹,这种情况可能与人为因素、气候环境及土壤类型有关。通过对比焦炭和烟炱的含量和相关性,可以看出,砂黄土区焦炭和烟炱的主要来源是生物质(秸秆)和煤燃烧,在粘黄土区由于受到人为扰动(汽车尾气和各种工业活动),消耗大量化石燃料,表现为烟炱含量急剧增加。

参考文献

- 何 跃,张甘霖.2006.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,43:177-182.
- 刘东生 .1985. 黄土与环境 [M]. 北京: 科学出版社 .
- 刘兆云,章明奎. 2009. 林地土壤中黑碳的出现及分布特点 [J]. 浙江林学院学报, 26(3): 341-345.
- 王俊霞, 俞元春, 张雪莲. 2009. 高速公路沿线土壤黑碳含量特征 [J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 33: 155-157.
- 尹云锋,杨玉盛,高 人,等.2009. 皆伐火烧对杉木人工林 土壤有机碳和黑碳的影响 [J]. 土壤学报,46:352-355.
- Liu T S. 1985. Loess and the Environment [M]. Beijing: China Ocean Press, 1-251.
- Brodowski S, Amelung W, Haumaier L, et al. 2007. Black carbon contribution to stable humus in German arable

- soils[J]. Geoderma, 139(1-2): 220-228.
- Bucheli T D, Blum F, Desaules A, et al. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland[J]. *Chemosphere*, 56: 1061-1076.
- Cao J J, Chow J C, Watson J G, et al. 2008. Size-differentiated source profiles for fugitive dust in the Chinese Loess Plateau[J]. *Atmosphere Environment*, 42: 2261-2275.
- Chow J C, Watson J G, Pritchett L C, et al. 1993. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies[J]. *Atmos Environ*, 27: 1185-1201.
- Chow J C, Watson J G, Chen L-W A, et al. 2007. The IMPROVE_A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis: maintaining consistency with a long-term database[J]. *Air Waste Manage Assoc*, 57:1014-1023.
- Czimczik C I, Preston C M, Schmidt M W I. 2003. 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*, 17(1): 1956-1977.
- Dai X, Bouttona T W, Glaser B, et al. 2005. Black carbon in a temperate mixed-gras savanna[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 37: 1879-1881.
- Fu X L, Shao M A, Wei X R, et al. 2010. Soil organic carbon and total nitrogen as affected by vegetation types in Northern Loess Plateau of China[J]. *Geoderma*, 155:31-35.
- Goldberg E D. 1985.Black Carbon in the Environment: Properties and Distribution[M]. NewYork: John Wiley.
- Han Y M. Cao J J, Chow J C, et al. 2007. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC[J]. *Chemosphere*, 69:569-574.
- Han Y M, CaoJ J, Chow J C, et al. 2009. Elemental carbon

- in urban soils and road dusts in Xi'an, China and its implication for air pollution[J]. *Atmospheric Environment*, 43: 2464-2470.
- Ho K F, Lee S C, J C Chow, et al. 2003. Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} source profiles for fugitive dust in Hong Kong[J]. *Atoms Environ*, 37:1023-1032.
- Jacobson M Z. 2001. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols[J]. *Nature*, 409: 695-697.
- Koelmans A A, Jonker M T, Cornelissen G, et al. 2006. Black carbon: The reverse of its dark side[J]. *Chemosphere*, 63:365-377.
- Kuhlbusch T A J. 1998. Black carbon and the carbon cycle[J]. *Science*, 280:1903-1904.
- Masiello C A. 2004. New directions in black carbon organic geochemistry[J]. *Marine Chemistry*, 92:201-213.
- Preston C M, Schmidt M W I. 2006. Black (pyrogenic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions[J]. *Biogeosciences*, 23(4): 397-420.
- Quénéa K, Derenne S, Rumpel C, et al. 2006. Black carbon yields and types in forest and cultivated sandy soils (Landes de Gascogne, France) as determined with different methods: Influence of change in land use[J]. *Organic*

- Geochemistry, 37:1185-118.
- Schmidt M W I, Noack A G. 2000. Black carbon in soils and sediments: Analysis, Distribution, implication, and current challenges[J]. *Global biogeochemical cycles*, 14(3):777-793.
- Schmidt M W I, Skjemstad J O, Czimczik C I, et al. 2001. Comparative analysis of black carbon in soils[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 15 (1): 163-167.
- Schmidt M W I, Skjemstad J O, Jäger C, et al. 2002. Carbon isotope geochemistry and nanomorphology of soil black carbon: Black chernozemic soils in central Europe originate from ancient biomass burning[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4): 1123, doi: 10.1029/2002GB001939.
- Xu B Q, Cao J J, Hansen J, et al. 2009. Black soot and the survival of Tibetan glaciers[J]. *PNAS*, 1-5.
- Wang Y F, Fu B J, Lü Y H, et al. 2010. Local-scale spatial variability of soil organic carbon and its stock in the hilly area of the Loess Plateau[J]. *Quaternary Research*, 73:70-76.
- Zhao M X, Zhou J B, Kalbitz K, et al. 2008. Carbon mineralization and properties of water-extractable organic carbon in soils of the south Loess Plateau in China[J]. *European Journal of Soilbiology*, 44: 158-165.