

典型工业城市土壤黑碳含量、分布特征及来源分析^① ——以黄石市为例

占长林¹, 万的军², 王 平³, 张家泉¹, 肖文胜¹, 韩永明⁴

(1 湖北理工学院环境科学与工程学院, 矿区环境污染控制与修复湖北省重点实验室, 湖北黄石 435003; 2 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061; 3 海南热带海洋学院热带生态环境保护学院, 海南三亚 572022; 4 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 710061)

摘 要:以黄石市 3 种不同类型土壤(红壤土、潮土、水稻土)为研究对象, 采用热光反射法测定土壤中黑碳、焦炭和烟炱含量, 研究有机碳、黑碳、焦炭和烟炱的空间分布特征, 同时分析黑碳、焦炭、烟炱与有机碳之间的相互关系及黑碳的可能来源。结果表明:黄石市表层土壤中黑碳含量的变化范围为 0.01 ~ 5.79 g/kg, 平均值为 1.06 g/kg。其中水稻土黑碳含量最高, 潮土次之, 红壤最低。黑碳在有机碳中所占比例的变化范围为 0.53% ~ 89.54%, 平均值为 25.29%, 说明黑碳对土壤有机碳库有较大的贡献。不同土壤类型黑碳/总有机碳(BC/TOC)比值存在较大的差异, 红壤 BC/TOC 平均值最大(36.70%), 其次为水稻土(25.25%), 潮土最低(18.25%), 这可能与土壤质地有关。黑碳、焦炭与烟炱含量和 BC/TOC 比值的空间变异性与区域的产业结构及工业布局有关。黑碳、焦炭与烟炱含量之间呈显著正相关, 说明它们可能有共同的来源。焦炭/烟炱比值(char/soot)分析结果表明土壤中的黑碳受人为源的影响很大, 主要来源于化石燃料燃烧(工业燃煤及机动车尾气排放)。

关键词:土壤; 黑碳; 有机碳; 含量; 来源

中图分类号:S153 **文献标识码:**A

黑碳(black carbon, BC)是化石燃料和生物质不完全燃烧的产物, 是富含碳物质的连续统一体, 包括轻微炭化的植物、木炭、焦炭、烟炱以及石墨碳^[1-3]。黑碳广泛分布于土壤、大气、沉积物、冰雪、水体及岩石中^[2]。由于黑碳具有很强的吸光特性, 对全球气候变暖和区域气候变化有重要影响^[4-7]; 黑碳还具有很强的吸附特性, 能够吸附有毒的重金属和有机污染物(如 PAHs), 因此对人体健康有重要影响^[8-9]。黑碳进入土壤以后可以固定土壤有机碳, 减缓土壤温室气体排放^[10], 增加阳离子交换容量^[11], 提高营养物质的可利用性^[12], 提高作物的产量^[13]。因此, 黑碳在全球生物地球化学循环中有重要作用。

据估计, 全球每年黑碳排放 50 ~ 270 Tg, 其中 80% 以上保存在陆地土壤中^[14]。在全球许多地区土壤中都发现了黑碳的踪迹, 如北美大草原^[15-16]、欧洲寒带森林^[17-18]、热带森林^[19]、澳大利亚生态系统^[18,20]以及中国黄土高原^[21]、青海湖流域^[22]、城市杉木林^[23-24]以及城市土壤^[25-26]。城市土壤被认为是重要的碳库,

其中储存有相当数量的黑碳。研究表明, 城市土壤黑碳在有机碳(organic carbon, OC)中占有较大的比重^[26-30]。一项最新研究发现, 英格兰东北部城市地区 1 m 深度土壤中黑碳占有机碳含量最大值可以达到 66.9%, 黑碳对有机碳库的贡献达到 28% ~ 39%^[31]。由于高密度的人口数量, 城市土壤极大程度地受到人为活动的扰动, 例如, 土地利用方式的转变, 道路水泥密封、压实、物理破坏以及污染物排放等创造了独一无二的城市土壤地球化学环境。城市生活中, 交通运输、工业及能源生产、居民取暖及烹饪、生活垃圾及农田秸秆焚烧等人为活动排放了大量的黑碳颗粒物, 这些黑碳最终沉降到地表环境中并逐渐累积。一般认为黑碳具有生物化学惰性, 其在土壤中的平均停留时间约为几十至上千年^[20], 这对于土壤中有机碳的固定有十分重要的现实意义。

目前, 很少有研究针对城市地区不同土壤类型对黑碳含量的影响展开调查。本文以长江中游地区典型工业城市——黄石市土壤为研究对象, 对不同类型土

^①基金项目: 国家自然科学基金项目(41603117)资助。

作者简介: 占长林(1983—), 男, 湖北黄石人, 博士, 讲师, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: chl_zhan@126.com

壤中的黑碳、焦炭和烟炱含量进行测定,旨在了解不同类型土壤黑碳的空间分布特征及黑碳与有机碳含量之间的关系,同时分析黑碳的可能来源,这可为城市生态系统土壤有机碳循环和土壤碳库提供基础数据与规律认识,也为城市黑碳减排提供一定科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

黄石市位于长江中游南岸、湖北省东南部,地跨 $114^{\circ}31' \sim 115^{\circ}30' E$, $29^{\circ}30' \sim 30^{\circ}15' N$,是我国中部地区重要的原材料工业基地和长江港口城市,也是全国资源枯竭转型试点城市,被誉为“青铜古都”、“钢铁摇篮”、“水泥故乡”。全市已形成黑色金属、有色金属、机械制造、建材、能源、食品饮料、纺织服装、化工医药等八大产业集群。金属冶炼和机械制造行业在黄石市国民生产总值中占有较大的比重。众多金属

冶炼、能源开采、机械加工等行业的发展也极大地影响了黄石市的大气、水和土壤环境质量。本研究采样区域主要包括黄石市、大冶市及阳新县部分地区。

1.2 样品采集及处理

研究区内采集3种不同类型(红壤、潮土和水稻土)的表层土壤(0~20 cm)样品。每个土壤样品进行多点取样,混合制样。按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166-2004)的相关规定进行土壤样品的采集和保存。本研究共采集表层土壤样品60个,其中水稻土34个、红壤土16个、潮土10个。采集的土壤样品经自然风干后,磨碎过2 mm尼龙筛去除植物根系和砾石等杂物。取适量风干后的土壤样品过60目(<0.25 mm)筛后备用,以用于有机碳含量的测定。另取适量样品,经玛瑙研钵磨细过100目(<0.15 mm)筛后备用,以用于黑碳含量的测定。采样点空间分布情况见图1。

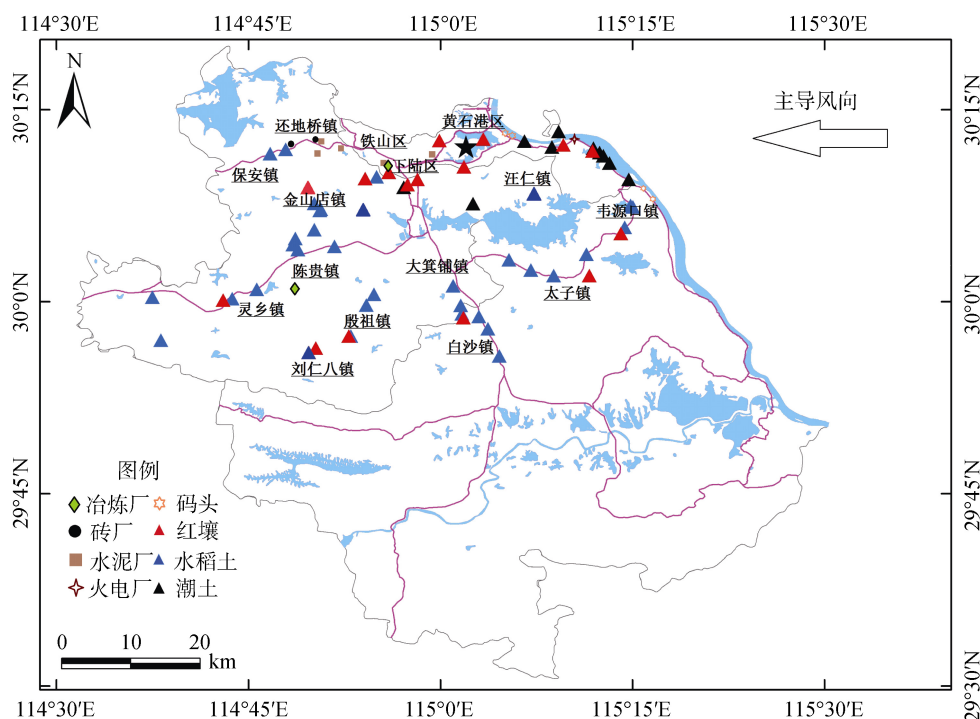


图1 采样点分布图

Fig. 1 Location of sampling sites

1.3 实验方法

1.3.1 总有机碳含量测定 所有采集的土壤样品均进行总有机碳(total organic carbon, TOC)含量分析,测定分析方法参考《土壤有机碳的测定重铬酸钾氧化-分光光度法》(HJ615-2011)。

1.3.2 黑碳含量测定 土壤黑碳含量的测定采用Han等^[32-33]报道的方法。其实验前处理操作步骤如下:①取0.3~0.5 g土壤样品放入50 ml聚乙烯试管,

加入2 mol/L HCl反应24 h去除碳酸盐;②加氢氟酸(>45%)和6 mol/L HCl混合酸反应24 h去除硅酸盐以及一些难溶金属氧化物;③加2 mol/L HCl反应24 h去除上一步操作中可能生成的氟化物(CaF_2)。每次酸处理后都要加去离子水进行水洗,经过数次离心,去除上清液,直至pH接近中性。然后将试管中的残留物均匀过滤到47 mm直径的石英滤膜(Whatman, 直径47 mm)上,烘箱中40℃烘干保存。

黑碳的分析使用 DRI Model 2001 热/光碳分析仪进行测定,采用 IMPROVE_A 协议。由于黑碳不具有挥发性,在纯 He 通入的情况下,温度阶段性上升到 140℃、280℃、480℃、580℃,生成 4 个有机碳组分(OC1、OC2、OC3、OC4);然后通入 2% O₂/98% He 的混合气体,温度阶段性上升到 580℃、740℃、840℃、生成 3 个元素碳组分(EC1、EC2、EC3)。在纯 He 的情况下加热温度,伴随着有机物的氧化和碳化,反射光不断降低,而当 O₂通入的时候,随着碳的氧化,反射光不断增强,当反射光回到起始值时,本研究将这一点定义为有机碳和黑碳的分界点,定义 EC1 的前面这一部分为热解碳(POC)。定义有机碳(OC)为 OC1+OC2+OC3+OC4+POC,总的黑碳(BC)为 EC1+EC2+EC3-POC。另外,根据 Han 等^[33]定义,焦炭(char)为 EC1-POC,烟炱(soot)为 EC2+EC3。所有样品黑碳含量测定分析工作均在中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室完成。每次测量前都用已知

量的标准 CH₄/CO₂ 进行气检,两次气检的偏差均应在 5% 以内。气检完毕后,使用推荐的已知含量标准样品检测仪器的稳定性,标准样品的总碳(total carbon, TC)变化范围小于 5%,OC 或 EC 变化范围小于 10%。OC 和 EC 的检测限低于 0.1 μg/cm²。

1.4 数据处理与分析

采用 SPSS 19.0、Surfer 11.0 和 Origin 8.5 进行数据处理分析及作图。

2 结果与讨论

2.1 土壤中总有机碳、黑碳、焦炭及烟炱的含量
黄石市土壤总有机碳、黑碳、焦炭以及烟炱含量的统计结果见表 1。从表 1 可以看出,土壤总有机碳含量的变化范围为 0.31 ~ 14.79 g/kg,平均值为 3.97 g/kg,中位数为 3.69 g/kg,变异系数为 60.60%,属中等变异。其中,水稻土总有机碳平均含量最高,潮土次之,红壤最低(图 2)。

表 1 土壤总有机碳、黑碳、焦炭和烟炱含量及黑碳/总有机碳和焦炭/烟炱比值统计
Table 1 Statistical characteristics of total organic carbon (TOC), black carbon (BC), char, and soot concentrations, and the ratios of BC/TOC and char/soot

统计值	总有机碳 (g/kg)	黑碳 (g/kg)	焦炭 (g/kg)	烟炱 (g/kg)	黑碳/总有机碳 (%)	焦炭/烟炱
范围	0.31 ~ 14.79	0.01 ~ 4.09	0.01 ~ 2.70	0.005 ~ 2.74	0.53 ~ 89.54	0.04 ~ 11.71
平均值	3.97	1.01	0.60	0.41	25.29	1.96
中位数	3.69	0.67	0.38	0.28	17.01	1.21
标准偏差	2.41	0.94	0.63	0.49	20.91	2.45
变异系数(%)	60.60	93.36	105.85	118.52	82.66	124.82

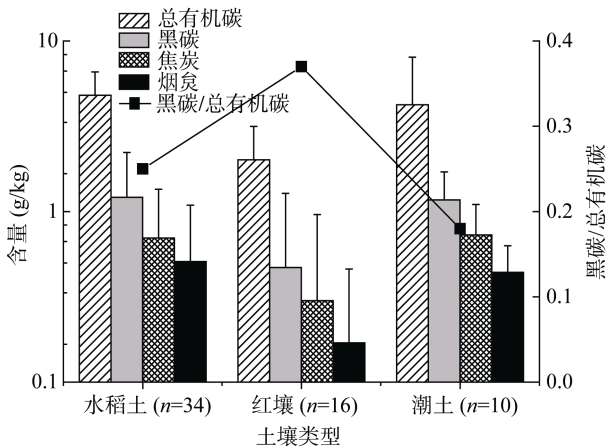


图 2 不同类型土壤总有机碳、黑碳、焦炭、烟炱平均含量及黑碳/总有机碳比值

Fig. 2 Average concentrations of TOC, BC, char and soot and BC/TOC ratios in different soil types

黑碳、焦炭和烟炱含量的变化范围分别为 0.01 ~ 4.09、0.01 ~ 2.70、0.005 ~ 2.74 g/kg,平均值分别为 1.01、0.60、0.41 g/kg,变异系数分别为 93.36%,

105.85% 和 118.52%(表 1)。土壤黑碳、焦炭和烟炱含量变化差异都很大,最大值与最小值之间相差达两个数量级以上。水稻土中黑碳和焦炭含量与潮土相当,但都高于红壤;烟炱含量的大小顺序是:水稻土>潮土>红壤(图 2)。本研究中黑碳含量平均值要明显低于北京^[27]、上海^[26]、南京^[34]城市土壤,也低于德国斯图加特城市公园土壤^[28],与西安^[33]和印度新德里^[29]城市土壤黑碳含量相当,但明显高于美国凤凰城^[30]城市土壤(表 2)。不同地区黑碳含量存在差异的原因有几个方面:一是黑碳测量方法存在差异,例如, Schmidt 等^[35]和 Hammes 等^[36]通过对比试验发现同一个样品采用不同的测量方法得到的黑碳含量差异可以达到两个数量级以上。二是土地利用方式不同,例如,徐福银等^[26]研究发现不同土地利用方式对上海市绿地土壤黑碳含量影响很大;Hamilton 和 Hartnett^[30]认为土地利用方式会改变土壤中黑碳的输入和输出。三是可能与燃烧排放源的贡献有关。一般来说,距离排放源越近,土壤中黑碳含量越高。例如,王俊霞等^[37]

对南京市禄口机场高速公路沿线附近的土壤进行调查研究发现,土壤黑碳含量高低与距高速公路距离远近呈负相关。四是不同土壤类型的差异,例如,Zhan 等^[21-22]发现我国黄土高原以及青海湖流域不同类型土壤中黑碳含量差异很大。此外,土壤质地^[38]和基本理化性质^[39]、气候差异^[15]以及黑碳本身的初始性质^[40]都可能会对土壤中的黑碳含量产生一定影响,因为这些因素会影响土壤中黑碳的矿化分解速率。

黄石市土壤黑碳/总有碳比值(BC/TOC)变化差异较大,变化范围为 0.53% ~ 89.54%,平均值为 25.29%(表 1)。这说明黑碳是土壤有机碳的重要组成部分,也从侧面反映出城市地区土壤黑碳受人为源的影响较大。BC/TOC 最大值与其他一些研究报道,如上海^[26]、北京^[27]和美国菲尼克斯^[30]城市土壤 BC/TOC 最大值相当(表 2)。本研究区域较高的 BC/TOC 比值可以

解释为黑碳输入量大或者是由于土壤本身有机碳含量低导致的。研究发现,黑碳输入量的大小会影响土壤中原有机碳的分解速率^[41-42],这可能也是导致 BC/TOC 比值存在较大差异的原因。不同土壤类型对 BC/TOC 比值有一定影响(图 2),其中红壤 BC/TOC 平均值(36.70%)最大,其次为水稻土(25.25%),潮土最低(18.25%)。虽然农业耕作会导致土壤中有机碳含量的降低,间接提高 BC/TOC 比值,但有机肥的施用以及植物凋落物的输入会增加表层土壤有机碳的含量,使 BC/TOC 比值降低。这也从一方面解释了水稻土 BC/TOC 值比红壤低的可能原因。另一方面,土壤质地也可能是导致 BC/TOC 比值存在差异的原因。Edmondson 等^[43]对英国东北部城市土壤的调查研究发现,黑碳对土壤有机碳库的贡献为 28% ~ 39%,认为这可能与土壤质地(黏粒含量)有关。

表 2 本研究与世界其他城市土壤总有机碳、黑碳含量及黑碳/总有机碳比值的比较
Table 2 Comparison of TOC and BC concentrations and BC/TOC ratios in studied soils and in soils of cities in other countries

采样地点	测量方法	总有机碳(g/kg)	黑碳(g/kg)	黑碳/总有机碳	参考文献
黄石,城市土壤	热光反射法	0.31 ~ 14.79	0.01 ~ 4.09	0.01 ~ 0.90	本研究
西安,城市土壤	热光反射法	—	0.17 ~ 2.11	—	[33]
上海,城市绿地土壤	重铬酸钾氧化法	6.93 ~ 120.23	0.29 ~ 86.07	0.02 ~ 0.88	[26]
南京,城市林业土壤	重铬酸钾氧化法	—	0.77 ~ 21.27	0.16 ~ 0.57	[34]
北京,城市土壤	热化学氧化法	3.70 ~ 32.2	0.98 ~ 12.7	0.09 ~ 0.88	[27]
德国斯图加特,公园土壤	热化学氧化法	10.7 ~ 112.6	3.9 ~ 71.9	0.18 ~ 0.73	[28]
印度新德里,城市土壤	热化学氧化法	3 ~ 25	0.58 ~ 2.05	0.06 ~ 0.22	[29]
美国菲尼克斯,城市土壤	热化学氧化法	2.6 ~ 34.2	0.004 ~ 0.054	0.02 ~ 0.89	[30]

2.2 土壤中黑碳、焦炭、烟炱及黑碳/总有机碳比的空间分布特征

从图 3 可以看出,黄石地区东部(韦源口镇)、中北部(下陆区、保安镇)及南部(太子镇、白沙镇以及殷祖镇)地区黑碳含量较高,而西部地区黑碳含量较低,最高值出现在北部(保安镇)附近。土壤焦炭含量与黑碳有相似的空间分布特征。烟炱含量的高值出现在保安镇和韦源口镇,黄石港区土壤中也有较高的烟炱含量,但白沙镇、太子镇及殷祖镇附近采样点烟炱含量较低。BC/TOC 比值的空间分布与土壤黑碳含量相似。

黑碳、焦炭、烟炱含量的空间分布特征与黄石地区的工业布局有密切关系。保安镇及还地桥镇分布有多家水泥厂和砖厂;下陆区有一家大型有色金属冶炼厂;韦源口镇煤炭资源丰富,有两个煤炭工业区,还拥有大型水泥厂和一个轮渡码头;殷祖镇、白沙镇和太子镇土壤采样点分别位于 G45 大广高速、国道 316、省道 315 公路沿线,可能受机动车尾气的影响较大;黄石港区道路交通密集,而且还分布有一家

200 MW 大型火力发电厂及两个轮渡码头。这些工业、企业或交通干线密集地区,土壤中有大量黑碳累积,说明工业及交通运输排放可能对土壤中黑碳输入的有较大影响。Zhan 等^[44]对黄石地区大气降尘黑碳的研究也发现了相似的结论。

2.3 土壤中黑碳与焦炭、烟炱及黑碳/总有机碳比的相关性

由图 4 可以看出,黑碳与总有机碳含量之间呈显著正相关,这与其他一些研究结果相一致。例如,北美草原土壤有机碳与黑碳含量存在显著正相关关系($r=0.89$, $P<0.001$)^[15],南京市土壤有机碳与黑碳呈对数显著相关($R^2=0.80$)^[45]。说明生物质或化石燃料不完全燃烧产生的黑碳对土壤有机碳库有重要贡献。另一方面,黑碳有良好的吸附能力,可能吸附土壤中的高分子有机物及其他有机污染物,起到稳定有机碳的作用。黑碳与焦炭和烟炱含量均呈显著正相关性,说明焦炭和烟炱是黑碳的重要组成部分。但黑碳与焦炭相关性系数($r=0.88$, $P<0.01$)大于烟炱($r=0.79$, $P<0.01$),这也与前述焦炭在黑碳中占有较大比重相一致。

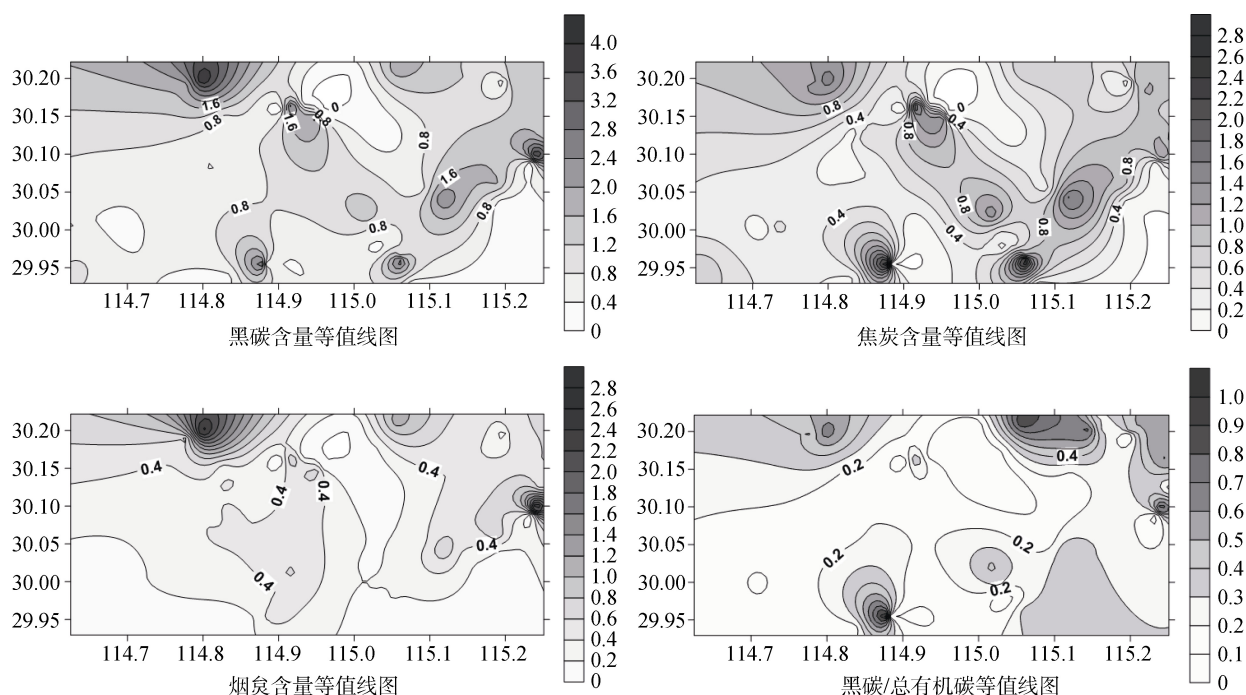


图 3 黑碳、焦炭、烟炱含量及黑碳/总有机碳比值的空间分布等值线图

Fig. 3 Contour plots of BC, char and soot concentrations and BC/TOC ratios

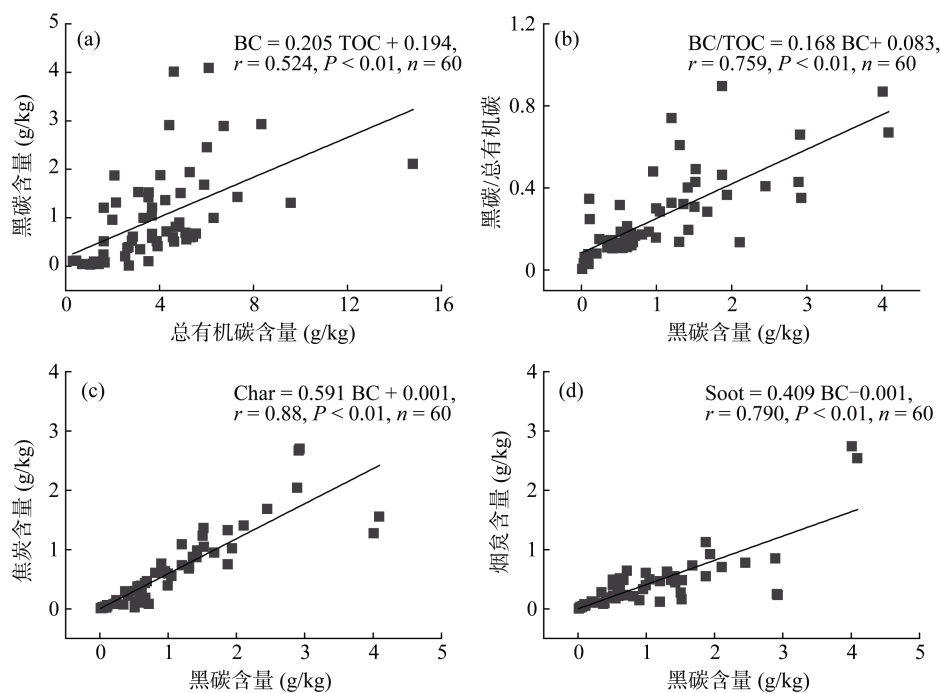


图 4 黑碳与总有机碳、焦炭、烟炱含量、黑碳/总有机碳比值之间的相关性分析

Fig. 4 Correlation between concentrations of BC and TOC, char and soot and BC/TOC ratios

2.4 土壤中黑碳的来源

黑碳是化石燃料和生物质不完全燃烧产生的。生物质不完全燃烧多形成焦炭,并且保留原始燃料的结构特征;而化石燃料燃烧多生成高度浓缩的芳香程度更高的烟炱。据估算,全球排放的黑碳气溶胶大约 20% 来源于生物燃料燃烧, 38% 来源于化石燃料燃

烧, 剩余 42% 来源于生物质燃烧。对于城市地区而言, 工业源(钢铁冶炼、水泥制造等)、火力发电和机动车尾气是黑碳排放的重要贡献来源^[46], 还有部分黑碳来源于城郊农田或农村生物质燃烧的排放。

目前, 国内应用较多的方法是通过 BC/TOC 或焦炭/烟炱(char/soot)比值来分析土壤中黑碳的

来源^[22,27,33,45,47]，但这些方法分析得到的结果存在一定的不确定性和局限性。例如，一般地，如果土壤中 BC/TOC 比值在 0.11 左右，认为黑碳主要来源是生物质的燃烧；如果比值在 0.5 左右，则认为黑碳主要来源于化石燃料燃烧^[45]。而 Schmidt 等^[48]研究发现，德国黑钙土中 BC/TOC 比值高达 0.45 以上，这么高含量的黑碳被认为主要是来源于天然火，而并非来源于化石燃料的燃烧。由此可见，依靠该方法得到的土壤黑碳来源的结论并不一定准确。根据前人的研究，机动车排放和草本植物燃烧会产生较小的 char/soot 比值，而木本植物在低温下燃烧会产生较高的 char/soot 比值^[49]。Cao 等^[50]在西安地区研究发现，char/soot 比值为 1.9 指示煤燃烧，比值为 11.6 指示生物质燃烧。Han 等^[33]的研究结果显示，西安市道路尘中 char/soot 比值为 1.66，指示黑碳主要来源于煤和机动车排放；而较高的 char/soot 比值(>2.6)则主要与郊区农田的露天燃烧和居民薪柴燃烧有关。因此，本研究使用 char/soot 比值对土壤中黑碳的可能来源进行分析。

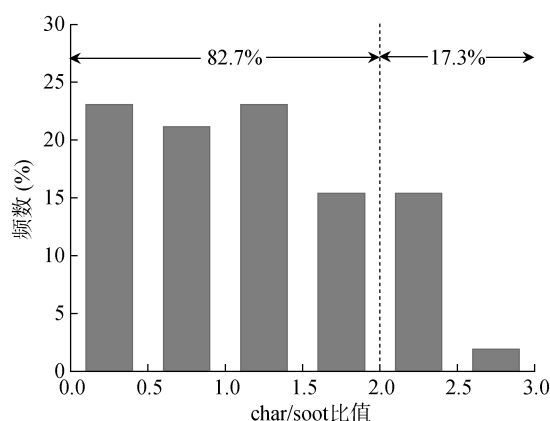


图5 研究区土壤 char/soot 比值频数分布直方图

Fig. 5 Frequency histograms of char/soot ratio in soil of study area

由图5可以看出，研究区土壤 char/soot 比值均小于 3.0，低于 2.0 的土壤占总样品数的 82.7%，大于 2.0 的仅占 17.3%。说明黄石地区土壤黑碳主要来源于化石燃料燃烧，如工业燃煤及机动车尾气排放。这与上述土壤黑碳含量的空间变异性与工业布局及道路运输有关的结论相一致。黄石市是以煤为主要能源的高耗能原材料工业城市，煤炭消耗量占全市能耗总量的 74.57%^[45]。因此，黄石地区大气污染以煤烟型为主，这很可能是导致土壤中黑碳大量累积的一个重要原因。此外，道路交通扬尘也可能是土壤中黑碳的重要贡献源，因为道路尘中有大量黑碳累积，且主要来源于机动车化石燃料燃烧排放^[51]。黑碳稳定碳同位素分析结果也表明道路绿化带土壤中黑碳主要来源于机

动车的尾气排放和化石燃料的燃烧^[34]。这些说明城市道路交通污染排放对土壤黑碳积累产生强烈影响。除化石燃料燃烧以外，生物质燃烧可能对部分地区土壤黑碳有一定贡献，但贡献率不大。总体而言，城市地区土壤黑碳受到人为活动的极大影响。

3 结论

1) 黄石市土壤黑碳、焦炭以及烟炱含量变化范围分别为 0.01 ~ 4.09、0.01 ~ 2.70、0.005 ~ 2.74 g/kg，平均值分别为 1.01、0.60、0.41 g/kg。土壤 BC/TOC 比值变化差异较大，变化范围为 0.01 ~ 0.90，平均值为 0.25。不同类型土壤中黑碳、焦炭、烟炱含量及 BC/TOC 比值存在一定的差异。

2) 土壤黑碳、焦炭、烟炱的空间分布特征与黄石地区的工业分布特点有密切关系，一般靠近工业企业或交通干线沿线附近土壤中黑碳较高富集。

3) 黑碳与总有机碳、焦炭、烟炱含量之间存在显著的正相关关系，一方面说明黑碳在土壤有机碳积累过程中可能发挥重要的作用，另一方面也说明焦炭与烟炱是黑碳的重要组成部分。

4) 焦炭/烟炱比值分析结果表明，黄石地区土壤中黑碳受人为活动的影响较大，主要来源于化石燃料燃烧，如工业燃煤及机动车尾气排放。

参考文献：

- [1] Masiello C A. New directions in black carbon organic geochemistry[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 92(1/2/3/4): 201-213
- [2] 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
- [3] Goldberg E D. Black carbon in the environment[J]. New York: John Wiley and Sons, 1985
- [4] McConnell J, Edwards R, Kok G, et al. 20th-century industrial black carbon emissions altered arctic climate forcing[J]. *Science*, 2007, 317(5843): 1381-1384
- [5] 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
- [6] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon[J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1(4): 221-227
- [7] Jacobson M. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols[J]. *Nature*, 2001, 409(6821): 695-697
- [8] Janssen N, Hoek G, Simic-Lawson M, et al. Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM₁₀ and PM_{2.5}[J].

- Environmental Health Perspectives, 2011, 119(12): 1691–1699
- [9] Janssen N A, Gerlofs-Nijland M E, Lanki T, et al. Health effects of black carbon[M]. WHO Regional Office for Europe Copenhagen, 2012
- [10] Woolf D, Amonette J E, Street-Perrott F A, et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change[J]. Nature Communications, 2010, 1: 56
- [11] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2006, 70(5): 1719–1730
- [12] Rondon M A, Lehmann J, Ramírez J, et al. Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions[J]. Biology and Fertility of Soils, 2007, 43(6): 699–708
- [13] Atkinson C J, Fitzgerald J D, Hipps N A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review[J]. Plant and Soil, 2010, 337(1/2): 1–18
- [14] 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
- [15] Glaser B, Amelung W. Pyrogenic carbon in native grassland soils along a climosequence in North America[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2003, 17(2): 1064. doi:10.1029/2002GB002019
- [16] Dai X, Boutton T W, Glaser B, et al. Black carbon in a temperate mixed-grass savanna[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2005, 37(10): 1879–1881
- [17] Czimeczik 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. doi:10.1029/2002GB001956
- [18] Ohlson M, Dahlberg B, Økland T, et al. The charcoal carbon pool in boreal forest soils[J]. Nature Geoscience, 2009, 2(10): 692–695
- [19] Lorenz K, Lal R, Jiménez J J. Characterization of soil organic matter and black carbon in dry tropical forests of Costa Rica[J]. Geoderma, 2010, 158(3/4): 315–321
- [20] Lehmann J, Skjemstad J O, Sohi S, et al. Australian climate—carbon cycle feedback reduced by soil black carbon[J]. Nature Geoscience, 2008, 1(12): 832–835
- [21] Zhan C, Cao J, Han Y, et al. Spatial distributions and sequestrations of organic carbon and black carbon in soils from the Chinese loess plateau[J]. Science of the Total Environment, 2013, 465: 255–266
- [22] Zhan C, Cao J, Han Y, et al. Spatial patterns, storages and sources of black carbon in soils from the catchment of Qinghai Lake, China[J]. European Journal of Soil Science, 2015, 66(3): 525–534
- [23] 尹云锋, 杨玉盛, 高人, 等. 黑碳在杉木人工林土壤不同组分中的分配规律研究[J]. 土壤, 2009, 41(4): 625–629
- [24] 尹云锋, 杨玉盛, 高人, 等. 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, 2009, 46(2): 352–355
- [25] 何跃, 张甘霖. 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
- [26] 徐福银, 包兵, 方海兰. 上海市城市绿地土壤中黑碳分布特征[J]. 土壤通报, 2014, 45(2): 457–461
- [27] Liu S, Xia X, Zhai Y, et al. Black carbon (BC) in urban and surrounding rural soils of Beijing, China: Spatial distribution and relationship with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. Chemosphere, 2011, 82 (2): 223–228
- [28] Lorenz K, Preston C M, Kandeler E. Soil organic matter in urban soils: Estimation of elemental carbon by thermal oxidation and characterization of organic matter by solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy[J]. Geoderma, 2006, 130(3/4): 312–323
- [29] Agarwal T, Bucheli T D. Is black carbon a better predictor of polycyclic aromatic hydrocarbon distribution in soils than total organic carbon?[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(1): 64–70
- [30] Hamilton G A, Hartnett H E. Soot black carbon concentration and isotopic composition in soils from an arid urban ecosystem[J]. Organic Geochemistry, 2013, 59: 87–94
- [31] Edmondson J L, Stott I, Potter J, et al. Black carbon contribution to organic carbon stocks in urban soil[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(14): 8339–8346
- [32] 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
- [33] Han Y M, Cao J J, Chow J C, et al. Elemental carbon in urban soils and road dusts in Xi'an, China and its implication for air pollution[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(15): 2464–2470
- [34] 王曦, 杨靖宇, 俞元春, 等. 不同功能区城市林业土壤黑碳含量及来源—以南京市为例[J]. 生态学报, 2015, 36(3): 837–843
- [35] Schmidt M W I, Skjemstad J O, Czimeczik C I, et al. Comparative analysis of black carbon in soils[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2001, 15(1): 163–167
- [36] 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: GB3016. doi:10.1029/2006GB002914
- [37] 王俊霞, 俞元春, 张雪莲. 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), 2009, 33(1): 155–157
- [38] Czimeczik C I, Masiello C A. Controls on black carbon storage in soils[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2007, 21: GB3005. doi:10.1029/2006GB002798

- [39] Cusack D F, Chadwick O A, Hockaday W C, et al. Mineralogical controls on soil black carbon preservation[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, 26: GB2019. doi:10.1029/2011GB004109
- [40] Spokas K A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O: C molar ratios[J]. *Carbon Management*, 2010, 1(2): 289–303
- [41] 李淑香, 尹云锋, 杨玉盛, 等. 黑碳添加对土壤活性有机碳和原有机碳的影响[J]. *土壤*, 2013, 45(1): 79–83
- [42] Luo Y, Durenkamp M, De Nobili M, et al. Short term soil priming effects and the mineralisation of biochar following its incorporation to soils of different pH[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(11): 2304–2314
- [43] José M, Martins J M, Soares A M, et al. Assessment of distribution and sources of pyrogenic carbon in the lower course of the Guadiana River (SW Iberian Peninsula)[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15(4): 759–768
- [44] Zhan C, Zhang J, Cao J, et al. Characteristics and sources of black carbon in atmospheric dustfall particles from Huangshi, China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2016, 16(9): 2096–2106
- [45] He Y, Zhang G. Historical record of black carbon in urban soils and its environmental implications[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(10): 2684–2688
- [46] Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, et al. Asian emissions in 2006 for the NASA INTEx-B mission[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(14): 5131–5153
- [47] 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[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 47: 36–43
- [48] Schmidt M W I, Skjemstad J O, Gehrt E, et al. Charred organic carbon in German chernozemic soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 1999, 50(2): 351–365
- [49] 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(2): 595–607
- [50] Cao J J, Chow J C, Lee S C, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5(3): 3127–3137
- [51] 黄佳鸣, 王晓旭, 王阳, 等. 地表灰尘中黑碳含量的研究[J]. *浙江大学学报 (农业与生命科学版)*, 2012, 38(1): 91–96

Concentration, Distribution and Potential Sources of Black Carbon in Soils from a Typical Industrial City —A Case Study of Huangshi, China

ZHAN Changlin¹, WAN Dejun², WANG Ping³, ZHANG Jiaquan¹, XIAO Wensheng¹, HAN Yongming⁴

(1 *School of Environmental Science and Engineering, Hubei Key Laboratory of Mine Environmental Pollution Control and Remediation, Hubei Polytechnic University, Huangshi, Hubei 435003, China*; 2 *Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China*; 3 *School of Tropical Eco-environment Protection, Hainan Tropical Ocean University, Sanya, Hainan 572022, China*; 4 *State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China*)

Abstract: Distribution and potential sources of black carbon (BC) and correlation with total organic carbon (TOC), char and soot were determined in three different soil types (paddy soil, red soil, and fluvo-aquic soil) from Huangshi, a typical industrial city of Hubei Province in central China. Results showed that the concentrations of BC in soils varied significantly, from 0.01 to 5.79 g/kg with a mean of 1.06 g/kg. BC content was highest in paddy soil while lowest in red soil. The ratios of BC to TOC were ranged from 0.53% to 89.54% with an average of 25.29%, and highest in red soil while lowest in fluvo-aquic soil. The spatial variations of BC, char and soot concentrations and BC/TOC were related to regional industrial structure and layout. BC concentration was positively correlated with those of char, soot, and TOC, suggesting a same source. Analyses of char/soot ratios indicated the major impacts were from anthropogenic activities, especially combustion of fossil fuels, such as motor vehicle emissions and coal combustion.

Key words: Soil; Black carbon; Organic carbon; Concentration; Source