典型排放源黑碳的稳定碳同位素组成研究

陈颖军¹² 蔡伟伟¹³ 黄国培¹³ 李军² 张干²

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所海岸带环境过程重点实验室,烟台 264003; 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. 中国科学院研究生院,北京 100049)

摘要:采集了我国主要的黑碳排放源(生物质燃烧、民用燃煤和机动车尾气)的烟尘样品,分析烟尘中黑碳(BC)和总碳(TC) 与原始燃料的稳定碳同位素组成(δ^{BC}),对比各种 δ^{BC} 值之间的关联性,评估运用 δ^{BC} 技术进行 BC 源解析的潜力.结果表明: ①3 种典型排放源烟尘样品的 δ^{BC}_{BC} 与燃料有较好的一致性,且不同排放源的 δ^{BC}_{BC} 变化范围之间有比较明显的差别:生物质 燃料除玉米秸(C_4 植物 δ^{BC}_{BC} 为 – 13.62%)显著不同外, C_3 植物的 δ^{BC}_{BC} 平均值为 – 26.49% ± 1.17%; 烟煤的平均值为 – 23.46% ± 0.37%; 机动车尾气(包括柴油车和汽油车)的平均值为 – 25.17% ± 0.40% ②各种排放源的 BC 形成过程存在 程度各异的碳同位素分馏, C_4 植物(玉米秸)燃烧过程分馏作用较明显(BC 的 δ^{BC} 相对燃料负偏 1.62%),而 C₃植物和民用 煤燃烧过程的分馏较小(分别正偏 0.63% 和 0.52%).③BC 的纯化手段(CTO-375 方法)对生物质烟尘的 δ^{BC} 有一定的影响 (BC 和 TC 的 δ^{BC} 相差约为 0.50%),对化石燃料烟尘没有影响.上述典型排放源的 δ^{BC} 数据库可为 BC 源解析提供依据. 关键词:黑碳;稳定碳同位素;生物质燃烧;民用燃煤;机动车尾气

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012) 03-0673-06

Stable Carbon Isotope of Black Carbon from Typical Emission Sources in China

CHEN Ying-jun¹², CAI Wei-wei^{1,3}, HUANG Guo-pei^{1,3}, LI Jun², ZHANG Gan²

(1. Key Laboratory of Costal Zone Environment Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Smoke particles from the three typical BC emission sources (biomass burning, household coal combustion, and vehicular exhaust) were collected and analyzed for stable carbon isotopes (δ^{13} C) of black carbon (BC), total carbon (TC), as well as the original fuels. The results show that corn stalk (a typical C₄ plant, -13.62%) has the highest $\delta^{13}C_{BC}$ value, and the average values for C₃ plants, bituminous coals, and vehicle exhaust are -26.49% ± 1.17%, -23.46% ± 0.37%, and -25.17% ± 0.40%, respectively. $\delta^{13}C_{BC}$ values from the three sources are similar to the corresponding fuels, and the ranges of these values are different from each other. Carbon fractionation occurs during the process of BC formation. $\delta^{13}C_{BC}$ for C₄ plant (corn stalk) is lower than that of the fuel by 1.62%, while the values for C₃ plants and coals are higher than that of the fuels by 0.63% and 0.52%, respectively. CTO-375 method, which is used to extract BC from TC, affects the stable carbon isotope of smokes from biomass burning to some extent (the difference between $\delta^{13}C_{BC}$ and $\delta^{13}C_{TC}$ is nearly 0.50%), but has little effect on fossil fuel smokes. This $\delta^{13}C$ database for typical emission sources provides scientific information on BC source apportionment.

Key words: black carbon (BC); stable carbon isotopes (δ^{12} C); biomass burning; household coal combustion; vehicular exhaust

黑碳气溶胶(black carbon, BC) 是当今气候和 环境研究领域共同关注的热点,涉及到全球和区域 气候变化^[1]、环境污染(如大气灰霾)和健康危害 等^[2]诸多问题. BC 主要来源于生物质和化石燃料 的不完全燃烧过程. 我国是 BC 排放大国,约占全球 排放量的20%^[3].大量的 BC 排放不仅对我国的气 候和环境造成了严重的负面影响^[4,5],而且由于跨 境传输使得我国在国际环境争端中备受责难^[6].

为了研究 BC 的环境行为(如大气传输过程)和 控制减排措施 ,需要定性和定量地解析 BC 的来源. 然而目前针对 BC 的源解析方法非常少见^[7 8].稳定 碳同位素技术(δ¹³C) 作为一种很有潜力的源解析手 段在近年来受到了越来越多的重视^[9~13].例如,Cao 等^[9]对我国 14 个城市大气细粒子(PM_{2.5})中 BC 和 有机碳(OC)的 δ¹C 进行了分析,证实民用燃煤是北 方城市冬季大气中 BC 的重要来源;同时,该研究也 指出,为了更准确地研究碳质气溶胶和 BC 的来源, 需要尽快建立各种 BC 排放源的 δ¹³C 数据库.本研 究通过构建我国典型排放源烟尘样品及其原始燃料 的 δ¹³C 数据库,为评估 δ¹³C 技术作为 BC 源解析研

收稿日期: 2011-04-20; 修订日期: 2011-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(41073064); 中国科学院知识创 新工程重要方向项目(KZCX2-YW-QN210); 有机地球化 学国家重点实验室开放基金项目(OGL-200804)

作者简介: 陈颖军(1971~),男,研究员,主要研究方向为环境地 球化学,E-mail: yjchen@yic.ac.cn

究提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 典型排放源的选择

根据现有的我国黑碳排放清单^[3,14~18],民用煤 和生物质燃烧是最大的 BC 排放源,各占排放总量 的 43%^[15];机动车尾气的贡献约为 10%(以柴油 车为主)^[14].这 3 类排放源构成了我国 BC 排放的 主体.此外,民用燃煤的 BC 排放因子受煤种的地质 成熟度的影响显著,差异可达 3 个数量级以 上^[19~22];我国生物质燃烧量的 90%来自农作物秸 秆和木材^[23] 其中,稻秆、麦秆和玉米秆占秸秆总量 的 80% 以上^[24].

因此,本文选择了3类BC排放源:①8种生物 质:稻秆、麦秆、玉米秆、豆秆、棉秆、杨木、柳木和松 木;②4种民用煤:陕西榆林(YL)高挥发份烟煤、 河北磁县(CX)和山西中阳(ZY)中挥发份烟煤、山 西长治(CZ)低挥发份烟煤;③机动车尾气:不同功 率的柴油车(农用三轮车、公交车、大型播种机、重 型卡车等)和汽油车(桑塔纳2000型).

1.2 烟尘样品的采集和 BC 的分离纯化

各种生物质和煤块在普通民用炉灶内分别燃烧,收集烟囱内壁吸附的烟尘样品.更换燃料时将烟 囱内壁清扫干净,防止相互污染.机动车烟尘样品直 接从尾气管内壁采集,同种车型采集3~5辆进行混 合.样品采集后密封于棕色玻璃瓶内冷冻保存.共采 集17个烟尘样品.

采用化学热氧化法(CTO-375)作为烟尘样品中 BC的分离纯化手段^[26],步骤如下:取一定量的冻干 磨匀的烟尘样品,薄铺于干净的玻璃皿中,置入管式 加热炉,保持洁净空气流通,逐步升温到375℃± 1℃,灼烧24 h,去除烟尘中的OC,得到纯化的BC 样品.

1.3 稳定碳同位素测定

样品的稳定碳同位素分析在同济大学海洋地质 国家重点实验室的稳定同位素质谱仪(Finnigan Delta plus XP)上完成.采用 Peedee Belemnite(PDB) 国际标准. 经 5 次重复测量,该仪器的分析误差 $\leq 0.3\%$.采用下列公式计算各样品的稳定碳同位素 组成(δ^{1} C):

 $δ^{13}C = (R_{sample}/R_{standard} - 1) \times 1000\%$ 式中 , R_{sample} 和 $R_{standard}$ 分别代表样品和标准物质中 的¹³C/¹²C 比值. 测定 δ¹³C 的样品包括: 12 个经过粉 碎磨匀的生物质和煤的原样(δ¹³C_{Fuel})、17 个烟尘样 品($\delta^{13}C_{TC}$)、17 个 BC 样品($\delta^{13}C_{BC}$).7 个重复样的分 析结果表明数据具有良好的平行性(相对标准偏差 <0.77%).

2 结果与讨论

2.1 典型排放源烟尘中 BC 和 TC 及燃料的稳定碳 同位素组成

图 1 给出了本实验涉及的 17 个烟尘样品的黑 碳(BC)、总碳(TC)和原始燃料(Fuel)的稳定碳同 位素组成(δ^{12} C)的分析结果.可以看出,生物质燃料 和民用煤燃烧烟尘中的 BC 和 TC 的 δ^{12} C值($llol^{12}C_{BC}$ 和 $\delta^{12}C_{TC}$)对其原始燃料的 $\delta^{12}C_{Fuel}$ 均有较好的继承性 (此次没有对机动车燃用的柴油和汽油的 $\delta^{12}C_{Fuel}$ 进 行分析),而且三类烟尘样品的 $\delta^{12}C_{BC}$ 和 $\delta^{12}C_{TC}$ 均有相 对较小的变化范围,可以通过 $\delta^{13}C$ 较好地区分来 源. 具体情况如下.



H=1~+ 刀加有农用二轮丰、公文丰、里型、丰和八型面种f图 1 典型排放源烟尘样品中 BC、TC 及原始燃料的 δ^{13} C

Fig. 1 δ^{13} C values of BC and TC in smokes from typical

emission sources and their original fuels

在生物质燃料中,玉米秸(典型 C₄ 植物)的 $\delta^{13}C_{Fuel}为-12.00\%;$ 其余7种生物质都属于 C₃ 植 物 $\delta^{13}C_{Fuel}$ 的变化范围为 – 28.34‰ ~ – 24.49‰,平 均为 – 27.12‰.这种由于光合作用途径的不同所导 致的 C₃和 C₄ 植物间 $\delta^{13}C$ 的显著差异与文献 [27] 的结果一致.在生物质燃烧烟尘中,玉米秸产生 BC 和 TC 的 $\delta^{13}C$ 值(即 $\delta^{13}C_{BC}$ 和 $\delta^{13}C_{TC}$)分别为 – 13.62‰ 和 – 13.09‰; 而7种 C₃ 类型生物质燃烧产物的 $\delta^{13}C_{BC}$ 和 $\delta^{13}C_{TC}$ 平均值(±标准偏差)分别为 – 26.49‰ ± 1.17‰和 – 26.99‰ ± 1.11‰,表现出 对各自 $\delta^{13}C_{Fuel}$ 的继承性.值得注意的是:松木(本实 验为落叶松、红松和白松的平均值)及其燃烧烟尘 的 $\delta^{13}C_{Fuel}$ 、 $\delta^{13}C_{Fuel}$ 比其它 6 种 C_3 植物的平均值分别高 3.07‰、 2.74‰和 2.38‰. Stuiver 等^[28] 在研究各种乔木的 δ^{13} C 值与纬度的相关性时,曾报道针叶植物的 δ^{13} C 比裸子植物平均高 3.0‰^[28],与本研究的数据 相符.

从图 1 还可以看出,与各种生物质之间 δ^{13} C 变 化较大的情况相比,不同功率的机动车类型和不同 成熟度的煤种之间 $\delta^{13}C_{Fuel}$ 、 $\delta^{13}C_{BC}$ 和 $\delta^{13}C_{TC}$ 均具有较 小的变化范围.柴油车尾气(4 种平均)的 $\delta^{13}C_{BC}$ 和 $\delta^{13}C_{TC}$ 值分别为 – 25. 10% ± 0. 42% 和 – 25. 23% ± 0. 35% ,汽油车尾气则分别为 – 25. 45% 和 – 25. 41% ,比柴油车尾气略微偏轻(但差异不显 著);因此本研究的机动车尾气 BC 和 TC 的 $\delta^{13}C$ 平 均值分别为 – 25. 17% ± 0. 40% 和 – 25. 27% ± 0. 32% 4 种烟煤的 $\delta^{12}C_{Fuel}$ 、 $\delta^{13}C_{BC}$ 和 $\delta^{13}C_{TC}$ 平均值分 别为 – 23. 97% ± 0. 62% – 23. 46% ± 0. 37% 和 – 23. 63% ± 0. 44% 此外,三类烟尘的 $\delta^{13}C$ 呈现逐 渐增高的趋势(图 1).以 $\delta^{13}C_{BC}$ 为例,民用燃煤烟尘 比机动车尾气高 1. 71% ,比 C₃ 生物质燃烧烟尘高 3. 03%.

Widory^[29]对巴黎的 5 种煤及其相应的取暖锅炉 燃煤烟尘进行碳同位素分析,结果表明:煤的 $\delta^{13}C_{Fuel}$ 值(平均为 – 23.6% ±0.7%)与本研究中 4 种烟煤的 平均值(-23.97% ±0.62%)一致 但烟气的 $\delta^{13}C_{TC}$ 值 (-25% ~ -24%)略低于本研究数据(-23.63% ± 0.44%),可能与燃烧温度有关.Cao等^[9]最近对我国 14 个主要城市(北方和南方各7 个)的大气 PM_{2.5}进行 碳同位素分析,发现长春市和西安市冬季 PM_{2.5}中 $\delta^{13}C_{BC}$ 分别为 -23.27%和 -23.61% 与本研究燃煤数 据(-23.46% ±0.37%) 一致,而北方城市冬季平均 $\delta^{13}C_{BC}$ 值为 -24.26% 介于本研究燃煤和机动车尾气 之间,证实民用燃煤烟气对这些城市冬季大气污染的 直接贡献^[31].

对于机动车尾气,现有的文献数据表现出一定 的区域性差异;而且从图1可以看出,柴油车功率 对尾气烟尘的 δ^{13} C也存在一定的影响:从小型三轮 车到大型播种机 *A* 种柴油车的 δ^{13} C_{BC}从 - 24.51‰ 逐渐降低至 - 25.63‰. Widory^[29] 对巴黎的机动车 尾气烟尘进行碳同位素分析,发现汽油车的 δ^{13} C_{TC} (平均为 - 24.8‰ ± 0.1‰)略高于本研究的数据, 而柴油车的数值(-27.1‰ ± 0.21‰)显著偏低;加 拿大某隧道内机动车尾气混合烟尘的 δ^{13} C_{BC} (-27.5‰~-26.5‰)^[13]和杭州市机动车尾气数 据(柴油车和汽油车的 $\delta^{13}C_{BC}$ 分别为 – 26.5‰ 和 -25.8‰) ^[30]也不同程度地低于本文数据. 然而,对 Cao 等^[9]报道的 14 个城市大气 PM_{2.5}中 $\delta^{13}C_{BC}$ 进一 步考察,发现北方城市夏季大气(平均 – 25.98‰) 以及南方城市冬夏两季(平均值分别为 – 25.63‰ 和 – 25.92‰) 均与本文数据很接近;考虑到周边地 区生物质燃烧(如农田秸秆焚烧) 对城市空气质量 的影响^[32]可能造成 $\delta^{13}C_{BC}$ 略微偏负,这些数据说明 本研究得到的机动车尾气的 $\delta^{13}C_{BC}$ 数据具有良好的 代表性和适用性.

2.2 黑碳形成过程中的碳同位素分馏

BC 是生物质和化石燃料在不完全燃烧条件下 形成的产物,因而能在较大程度上继承原始燃料 的碳同位素组成;燃烧烟尘中的 TC(即 BC 和 OC 的总和)也具有类似情况(图 1).然而,有机质在 燃烧过程中会经历挥发和氧化阶段,这 2 个阶段 都会产生一定程度的碳同位素分馏,而且燃烧温 度越高同位素分馏越明显^[33].一般而言,秸秆的燃 烧温度在 200℃以下,木材的燃烧温度为 280 ~ 500℃,而化石燃料的燃烧温度可高达1 100℃.因 此,不同排放源的烟尘中 BC 和 TC 与原始燃料之 间可能具有程度各异的碳同位素分馏.对这方面 的考察将有助于更加准确地运用 δ¹³C 技术进行 BC 和 TC 的源解析.

表1列出了本实验中各种排放源的燃料及烟尘 中 BC 和 TC 的 δ^{13} C 值之间的差异. 可以看出,对于 生物质而言,C₄和C₃植物之间再次表现出显著不 同的同位素分馏效应: 玉米秆燃烧后 烟尘中 BC 和 TC 比原始燃料进一步贫化¹³C,δ¹³C_{BC}和δ¹³C_{TC}比 δ¹³C_{Fuel}分别负偏 1.62‰和 1.09‰;而不同 C₃植物 的燃烧烟尘相对于燃料虽然存在正偏和负偏2种情 况 但总体上变化不大或略微正偏 其 δ¹³C_{BC}和δ¹³C_{TC} 比δ¹³C_{Fuel}平均正偏 0.63‰和 0.13‰. 这与文献结果 一致^[27,34,35]. 例如, Turekian 等^[34] 通过实验室模拟 研究 C_4 和 C_3 植物在明火和焖烧状况下的同位素分 馏效应 发现 C₃ 植物的燃烧烟尘 δ¹³C_{τc}比燃料平均 正偏 0.5‰ C, 植物则负偏达 3.5‰. Das 等^[27]的研 究则进一步证实燃烧过程对 C。植物的碳同位素分 馏影响很小(甚至可以忽略),但对 C₄ 植物的影响 较大,且与C₄植物种类和燃烧温度相关.

民用燃煤的碳同位素分馏情况相对简单,表现 为烟尘 $\delta^{13}C($ 包括 $\delta^{13}C_{BC}$ 和 $\delta^{13}C_{TC})$ 比原煤 $\delta^{13}C$ 略微 升高,分别正偏 0.52‰和 0.34‰(表 1).同时,从表 1 还可以看出燃烧温度对民用燃煤的碳同位素分馏 的影响. 例如 在 4 种烟煤中长治(CZ) 煤所含的挥 发份最低 因此在民用燃烧条件下自然燃烧温度最 高 这与本实验观察到的 CZ 煤燃烧过程中碳同位 素分馏最为显著($\delta^{13}C_{BC}$ 和 $\delta^{13}C_{TC}$ 分别比 $\delta^{13}C_{Fuel}$ 高 0.93‰和0.71‰) 一致.

表 1 还列出了各种排放源烟尘中 BC 和 TC 的 同位素组成的差异(即 $\Delta^{13}C_{BC+TC}$).民用燃煤和机动 车尾气烟尘中 BC 和 TC 之间的 $\delta^{13}C$ 差异很小,分别 为 0. 18‰和 0. 10‰,可以忽略不计;但是,生物质 燃烧烟尘的 $\Delta^{13}C_{BC-TC}$ 差异较明显,而且 C₄ 植物(玉 米秸)表现出与 C₃ 植物相反的变化趋势:前者烟尘 中 BC 的 δ^{13} C 比 TC 偏轻 0.53%,而后者平均偏重 0.50%. BC 的纯化手段(CTO-375 方法)可以较好 地解释生物质比化石燃料具有更大的 $\Delta^{13}C_{BC-TC}$ 差 异,因为该方法采用 375[°]C 的灼烧温度高于大多数 生物质烟尘(BC 和 TC)的形成温度,可能导致烟尘 中稳定碳同位素的进一步分馏.而对于 C₄ 和 C₃ 植 物之间的不同表现,目前还没有合理的解释,有待更 深入的研究.

₹ I	各种燃料及其烟尘甲	TC 和 BC 的 & C 值之间的	」左弁

Table 1 Differences among δ^{13} C values of TC and BC in various smokes and their original fuels					
排放源(燃料)	稳定碳同位素分馏/%。				
	$TC-Fuel^{(1)}$	BC-Fuel ²⁾	BC-TC ³⁾	田/工	
玉米秆	- 1. 09	- 1. 62	-0.53	C ₄ 植物	
稻秆	0.30	0. 81	0.50	C3 植物	
麦秆	-0.49	-0.01	0.48	C3 植物	
豆秆	0. 84	1.42	0. 58	C3 植物	
棉秆	0.47	0.62	0.15	C3 植物	
杨木	-0.19	0.39	0. 57	C3 植物	
柳木	0.43	0.82	0.39	C3 植物	
松木	-0.45	0.35	0. 81	C3 植物	
平均	0.13	0.63	0. 50		
YL 煤	0. 19	0.36	0. 17	高挥发份烟煤	
ZY 煤	0.13	0. 19	0.06	中挥发份烟煤	
CX 煤	0.32	0. 58	0.26	中挥发份烟煤	
CZ 煤	0.71	0.93	0. 22	低挥发份烟煤	
平均	0.34	0. 52	0.18		
柴油车1			0.35	农用三轮车	
柴油车2			0.01	公交车	
柴油车3			0.06	重型卡车	
柴油车4			0. 10	大型播种机	
汽油车			-0.04	桑塔纳 2000 型	
平均			0.10		

1) 为 $\delta^{13}C_{TC}$ 与 $\delta^{13}C_{Fuel}$ 之差; 2) 为 $\delta^{13}C_{BC}$ 与 $\delta^{13}C_{Fuel}$ 之差; 3) 为 $\delta^{13}C_{BC}$ 和 $\delta^{13}C_{TC}$ 之差

3 结论

(1) 我国 3 种典型的 BC 排放源(生物质燃烧、 民用燃煤和机动车尾气) 烟尘样品的 $\delta^{12}C$ (包括 $\delta^{12}C_{BC}$ 和 $\delta^{12}C_{TC}$) 对原始燃料($\delta^{12}C_{Fuel}$) 均有较好的继 承性,且有相对清晰的变化范围,因而可作为 BC 和 TC 源解析的依据: 生物质燃料中除玉米秸(C_4 植物) 显著不同外, C_3 植物燃烧烟尘中 $\delta^{12}C_{BC}$ 和 δ¹³C_{TC}的平均值分别为 - 26.49‰和 - 26.99‰; 民 用烟煤烟尘的平均值分别为 - 23.46‰和 - 23.63‰; 机动车尾气的平均值则分别为 - 25.17‰和 - 25.27‰.

(2) 不同排放源 BC 形成过程中的稳定碳同位 素分馏程度与燃料类型和燃烧温度有关: C_4 植物 (玉米秸) 的燃烧烟尘相比原始燃料进一步贫化 δ^{12} C ($\delta^{12}C_{BC}$ 和 $\delta^{12}C_{TC}$ 比 $\delta^{12}C_{Fuel}$ 分别负偏 1.62‰ 和 1.09‰) 而 C_3 植物总体上轻微正偏($\delta^{13}C_{BC} \pi \delta^{13}C_{TC}$ 比 $\delta^{13}C_{Fuel}$ 平均正偏 0.63‰和 0.13‰); 民用煤的平 均情 况 与 C_3 植 物 相 似(分 别 正 偏 0.52‰ 和 0.34‰) 但不同煤种之间有一定差异(例如,低挥 发份烟煤的 $\delta^{13}C_{BC} \pi \delta^{13}C_{TC}$ 比 $\delta^{13}C_{Fuel}$ 分别高 0.93‰ 和 0.71‰),应引起重视.

(3) BC 的纯化手段(CTO-375 方法) 对生物质 燃烧烟尘的 $\delta^{13}C_{BC}$ 和 $\delta^{13}C_{TC}$ 有一定的影响($\Delta^{13}C_{BC-TC}$ ≥0.5‰) 但对化石燃料烟尘的影响可以忽略.

致谢:本研究在样品分析过程中得到同济大学 海洋地质国家重点实验室的李丽副教授和王慧老师 的帮助,在此表示感谢.

参考文献:

- [1] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon [J]. Nature Geoscience, 2008, 1 (4): 221–227.
- [2] Chameides W L, Bergin M. Soot takes center stage [J]. Science, 2002, 297(5590): 2214–2215.
- [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, 2004, 109: D14203.
- [4] 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.
- [5] Chameides W L , Yu H , Liu S C , et al. Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: an opportunity to enhance crop yields in China through emission controls? [J]. Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America , 1999 , 96(24): 13623-13633.
- [6] Akimoto H. Global air quality and pollution [J]. Science ,2003 , 302(5651): 1716–1719.
- [7] Gustafsson Ö, Kurså M, Zencak Z, et al. Brown clouds over South Asia: biomass or fossil fuel combustion? [J]. Science, 2009, 323(5913): 495-498.
- [8] Cao J J, Wu F, Chow J 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(11): 3127-3137.
- [9] Cao J J, Chow J C, Tao J, et al. Stable carbon isotopes in aerosols from Chinese cities: influence of fossil fuels [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(6): 1359–1363.
- [10] Fisseha R , Saurer M , Jäggi M , et al. Determination of primary and secondary sources of organic acids and carbonaceous aerosols using stable carbon isotopes [J]. Atmospheric Environment, 2009 , 43(2): 431-437.
- [11] Liu G , Zhang X X , Teng W L , et al. Isotopic composition of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in Hangzhou , China [J]. Chinese Science Bulletin , 2007 , 52 (17): 2435– 2437.

- [12] Ho K F , Lee S C , Cao J J , et al. Variability of organic and elemental carbon , water soluble organic carbon , and isotopes in Hong Kong [J]. Atmospheric Chemistry and Physics , 2006 , 6 (12): 4569-4576.
- [13] 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 [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40 (15): 2690–2705.
- [14] 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.
- [15] Ohara T , Akimoto H , Kurokawa J , et al. An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980– 2020 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics , 2007 , 7 (16) : 4419-4444.
- [16] Cao G L , Zhang X Y , Zheng F C. Inventory of black carbon and organic carbon emissions from China [J]. Atmospheric Environment , 2006 , 40(34): 6516-6527.
- [17] Streets D G , Bond T C , Carmichael G R , et al. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000
 [J]. Journal of Geophysical Research , 2003 , 108 (D21): 8809.
- [18] Streets D G , Gupta S , Waldhoff S T , et al. Black carbon emissions in China [J]. Atmospheric Environment , 2001 , 35 (25): 4281-4296.
- [19] Chen Y J, Sheng G Y, Bi X H, et al. Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in China [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(6): 1861–1867.
- [20] Chen Y J , Zhi G R , Feng Y L , et al. Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential rawcoal combustion in China [J]. Geophysical Research Letters , 2006 , 33: L20815.
- [21] Zhi G R , Chen Y J , Feng Y L , et al. Emission characteristics of carbonaceous particles from various residential coal-stoves in China [J]. Environmental Science & Technology ,2008 ,42(9): 3310-3315.
- [22] Chen Y J , Zhi G R , Feng Y L , et al. Measurements of black and organic carbon emission factors for household coal combustion in China: implication for emission reduction [J]. Environmental Science & Technology , 2009 , 43(24): 9495–9500.
- [23] Yan X Y, Ohara T, Akimoto H. Bottom-up estimate of biomass burning in mainland China [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(27): 5262-5273.
- [24] Liu H , Jiang G M , Zhuang H Y , et al. Distribution , utilization structure and potential of biomass resources in rural China: with special references of crop residues [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews , 2008 , 12(5): 1402–1418.
- [25] Chow J C , Watson J G , Pritchett L C , et al. The dri thermal/ optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in US Air quality studies [J].

Atmospheric Environment, 1993, 27A(8): 1185-1201.

- [26] Elmquist M, Gustafsson O, Andersson P. Quantification of sedimentary black carbon using the chemothermal oxidation method: an evaluation of ex situ pretreatments and standard additions approaches [J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2004, 2: 417–427.
- [27] Das O, Wang Y, Hsieh Y P. Chemical and carbon isotopic characteristics of ash and smoke derived from burning of C₃ and C₄ grasses[J]. Organic Geochemistry ,2010 ,41(3): 263–269.
- [28] Stuiver M , Braziunas T F. Tree cellulose ¹³C/¹²C isotope ratios and climatic change[J]. Nature , 1987 , 328(6125): 58-60.
- [29] Widory D. Combustibles, fuels and their combustion products: a view through carbon isotopes [J]. Combustion Theory and Modelling, 2006, 10(5): 831-841.
- [30] 刘刚,姚祁芳,杨辉. 汽车尾气烟尘中有机碳和元素碳的稳 定同位素组成[J]. 环境与健康杂志,2008,25(9):822-823.

- [31] Cao J J, Lee S C, Chow J C, et al. Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China [J]. Journal of Geophysical Research, 2007, 112: D22S11.
- [32] Ye B M , Ji X L , Yang H Z , et al. Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period [J]. Atmospheric Environment , 2003 , 37(4): 499-510.
- [33] Poole I , van Bergen P F , Kool J , et al. Molecular isotopic heterogeneity of fossil organic matter: implications for $\delta^{13}C_{\text{biomass}}$ and $\delta^{13}C_{\text{palaeoatmosphere}}$ proxies [J]. Organic Geochemistry , 2004 , 35(11–12): 1261–1274.
- [34] Turekian V C, Macko S, Ballentine D, et al. Causes of bulk carbon and nitrogen isotopic fractionations in the products of vegetation burns: laboratory studies [J]. Chemical Geology, 1998, 152(1-2): 181-192.
- [35] Krull E S , Skjemstad J O , Graetz D , et al. ¹³C-depleted charcoal from C₄ grasses and the role of occluded carbon in phytoliths [J]. Organic Geochemistry , 2003 , 34(9) : 1337–1352.