

城市化过程中黑碳的土壤记录及其环境指示意义

何跃^{1,2}, 张甘霖^{1,2*}, 杨金玲¹, 阮心玲¹, 赵玉国^{1,2}, 龚子同¹

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:以南京市为对象,通过 3 组共计 10 个土壤剖面的采样,用湿化学氧化法分析了土壤有机碳(organic carbon, OC)和黑碳(black carbon, BC)的含量.研究发现,南京城市土壤剖面中黑碳含量的变幅为 0.22 ~ 32.19 g·kg⁻¹,平均值为 4.35 g·kg⁻¹.第 1 组城市土壤剖面中黑碳含量的平均值为 0.91 g·kg⁻¹,第 2 组为 8.62 g·kg⁻¹,第 3 组为 3.72 g·kg⁻¹.城市土壤剖面中 BC/OC 值的变幅为 0.03 ~ 1.59,平均值为 0.29,其中 BC/OC 平均值的大小顺序是:受古代工业活动影响的第 2 组最大,受现代工业和交通人为活动影响的第 3 组次之,受古代居民生活影响的第 1 组最低.研究认为,在城市化过程中,由于工业和交通等人类活动引起的生物物质和矿物燃料(煤、石油等)燃烧产生的 BC 在土壤中都有不同程度的沉积和记录.BC 含量和 BC/OC 值的大小可能在一定程度上反映了不同人为影响过程和城市土壤的污染程度.城市区域 BC 的主要来源是矿物燃料燃烧,其中表层(现代层)主要来自交通车辆(尤其是柴油为动力的机车)排放的颗粒物质,而在古代(文化层)可能与燃烧用煤历史有关.

关键词:城市土壤;有机碳;黑碳;人类活动;记录

中图分类号:X14 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)10-2369-07

Soil Record of Black Carbon During Urbanization and Its Environmental Implications

HE Yue^{1,2}, ZHANG Gan-lin^{1,2}, YANG Jin-ling¹, RUAN Xin-ling¹, ZHAO Yu-guo^{1,2}, GONG Zi-tong¹

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: This investigation selected the city of Nanjing, Jiangsu province of China, as the study area, and analyzed the concentrations of organic carbon (OC) and black carbon (BC) of ten soils profiles in three different groups, by wet chemical oxidation methods. The results showed that the concentration of BC ranged from 0.22 g·kg⁻¹ to 32.19 g·kg⁻¹ in all urban soil profiles, and the average concentration of BC reached 4.35 g·kg⁻¹. The average concentration of BC of the first group from ancient residential areas was 0.91 g·kg⁻¹, and that of the second group affected by ancient industrial activities was 8.62 g·kg⁻¹, the third group influenced by the modern industrial and traffic emission was 3.72 g·kg⁻¹. The ratio of BC/OC ranged from 0.03 to 1.59 in all profiles, and the average was 0.29. The average ratio of BC/OC of three groups appeared in this order: the highest exists in the second group, followed by the third group, and the last is the first group. These data mean that some BC particles produced by local biomass and/or fossil fuel burning due to the industrial and transport activities during urbanization are recorded in soils. In addition, the contents of BC and the ratio of BC/OC may reflect different processes of human activities and pollution intensities of urban soils. It is concluded that the soil BC in urban area is mainly coming from fossil fuel burning, more specifically, BC in surface layer (present layer) is mainly from the exhaust particles of motor vehicles (especially diesel engine), while in ancient layer (cultural layer) it is possibly related to the historical coal use.

Key words: urban soils; organic carbon; black carbon; human activity; record

黑碳(black carbon, BC)是生物物质和矿物燃料(煤、石油等)不完全燃烧形成的一类含碳混合物残体,广泛分布于大气、土壤、沉积物、水体和冰、雪等环境中^[1~8].其来源可分为自然源和人为源 2 种^[1,7,8].自然源排放如火山爆发、森林大火等具有区域性和偶然性,而人为源排放如汽车尾气、工业排放、火力发电等却是长期和持续的.据估算,黑碳每年形成的速度是 50 ~ 200 Tg(1 Tg = 10¹² g),其中大部分(>80%)是在燃烧中产生的^[2,3].在报道中,与黑碳意义一致的形态包括木炭(charcoal)、焦化碳(charred carbon)、烟炱(soot)、元素碳(elemental

carbon)、火成碳(pyrogenic carbon)和惰性有机碳(inert organic carbon)等.

土壤是环境变化的历史记录体^[5].在地球表层系统中,不同来源的黑碳很大部分会直接落入土壤,一些研究发现土壤中有一定含量的黑碳存在^[8~12].黑碳在沉积物和冰芯中是记录较大规模火灾历史事件的良好指标^[4,7,13];在现代沉积物中则是大量有机

收稿日期:2006-12-04;修订日期:2007-02-05

基金项目:国家自然科学基金项目(40235054)

作者简介:何跃(1975 ~),男,博士研究生,主要研究方向为土壤发生和土壤地球化学,E-mail: hey@issas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: glzhang@issas.ac.cn

污染物的优良吸附剂^[13,14];在碳、氧的生物地球化学循环及全球气候变化过程中也起着不容忽视的作用^[15].城市化过程中,来自交通、工业、农业等领域的矿物燃料燃烧、垃圾和秸秆焚烧等人为活动已经显著地改变了全球碳循环,最直接的表现是大量温室气体 CO₂ 和黑碳颗粒物的排放^[2,6].

目前,有关黑碳的研究已引起众多领域学者的关注,但国内相关研究报道尚鲜见.本研究以南京市的一些典型土壤剖面为例,目的在于了解不同历史时期以来,城市化过程中人类活动作用下黑碳的土壤记录和分布特征,并试图通过黑碳含量指标来表征城市化过程中受人类活动影响的程度.该研究可为城市土壤有机质的质量评价和有机碳库的研究提供数据支持,对区域/全球碳循环研究提供重要补充;同时对保护城市环境、维护公众健康也具有现实意义^[16].另外,BC 作为土壤有机质的一个组分,BC 含量的高低可能直接影响土壤有机质的组成、质量和物理化学、生物学性质,进而直接影响城市土壤的生态环境功能^[17,18].

1 材料与方法

1.1 样点选择及描述

本研究选取南京市作为研究区域.南京市位于北纬 31°13′~32°37′,东经 118°19′~119°14′,地处长江下游,是我国的六大古都之一,已有 2 400 多年的建城史,具有悠久的历史渊源和深厚的文化底蕴,因此具有一定的代表性.该地区土壤母质主要为黄土、下蜀黄土和冲积物,主要土壤类型为湿润淋溶土^[16].

根据不同的形成背景和地理位置,共计采集了 10 个土壤剖面(图 1),分为 3 组:第 1 组包括 Y1、Y2、Y5、Y15 共计 4 个文化层(cultural layer,文化层的概念见文献[18~20])剖面,分布在明故宫-总统府-大行宫东一带;第 2 组包括 Y131 和 Y133 共 2 个文化层剖面,分布在城南三山街-中山南路一带;第 3 组包括 CH4C、SBC、GJS-1、XZ01 共计 4 个菜地剖面.其中,把文化层土壤剖面样品划分 2 组的依据是第 1 组所处的地理位置为历史上皇宫所在地,是政治、文化和生活中心;第 2 组历史上是商业区和工业区,

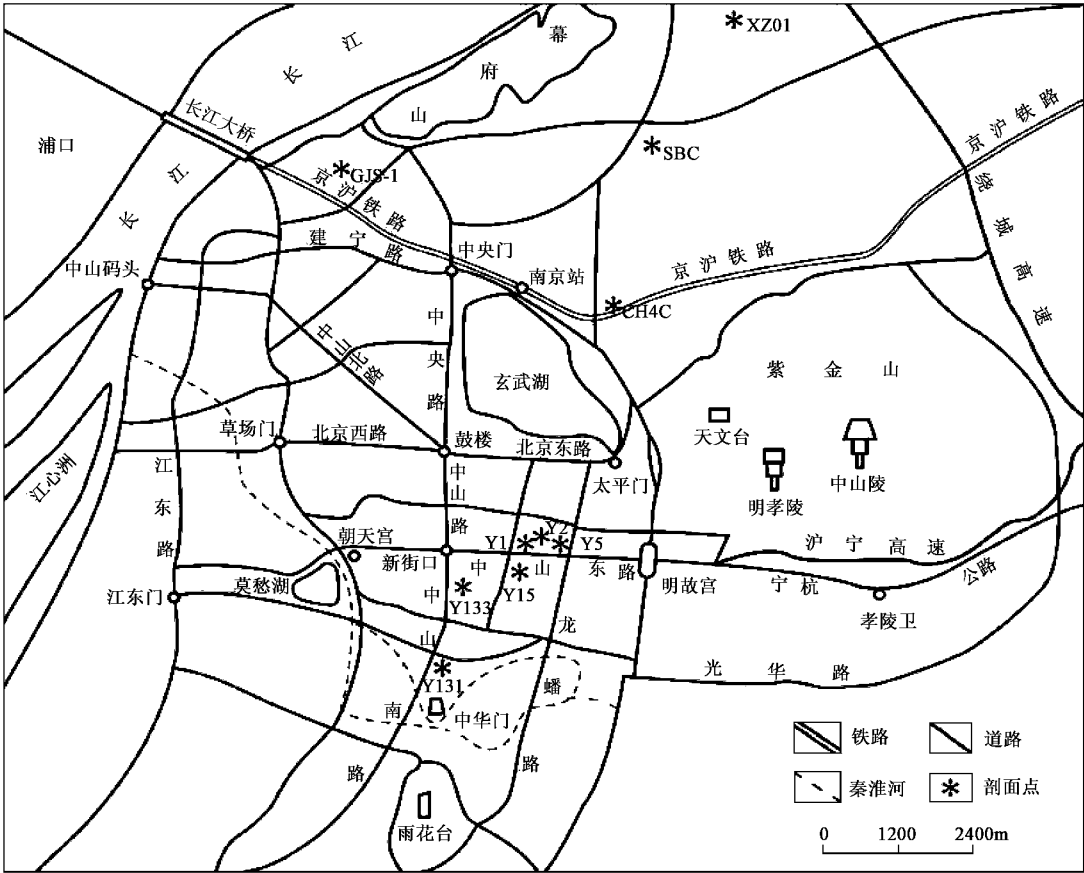


图 1 城市土壤剖面分布
Fig.1 Sketch map of soil profiles in Nanjing

这些区域可能记录了不同历史时期和背景下人类活动的信息和污染历史^[18,20];而 4 个菜地土壤剖面反映的是近现代人为活动作用的结果.剖面的一般深度在 1~4 m,最深达 6 m,共计 91 个土壤样品.

1.2 样品分析方法

土壤样品经自然晾干后,剔除大的石块、砖块、树根、草根、杂物等,用木棒碾压粉碎,在玛瑙碾钵内碾磨,分别过 10 目、60 目和 100 目尼龙筛后备用.采用重铬酸钾-硫酸消化法测定土壤中有机碳含量^[21],消化温度严格控制在 170~180℃之间.

土壤中黑碳含量的测定采用 Lim 等^[9,10]介绍的方法,但略有改进^[16].其测定过程主要包括:①称取 3 g 左右过 100 目的烘干土样;②加入 15 mL 3 mol·L⁻¹ HCl 除去碳酸盐,反应 24 h;③加入 15 mL 10 mol·L⁻¹ HF:1 mol·L⁻¹ HCl 除去硅酸盐,反应 24 h;④加入 15 mL 10 mol·L⁻¹ HCl 反应,除去可能生成的 CaF₂,反应 24 h;⑤加入 15 mL 0.1 mol·L⁻¹ K₂Cr₂O₇:2 mol·L⁻¹ H₂SO₄,在(55±1)℃下除去有机碳,反应 60 h;⑥得到的剩余物即为黑碳样品,离心、烘干后直接用 CHN 元素分析仪(PE2400 Series II,美国)测定黑碳含量.

1.3 数据处理和分析

数据分析方法主要采用 SPSS 10.0、EXCEL、DPS V3.01 等分析软件进行相关分析、统计分析和数据处理.

2 结果与讨论

2.1 不同剖面中黑碳的含量特征

根据黑碳在土壤中的含量范围,将土壤黑碳分成 5 级,依次为(g·kg⁻¹): >15、10~15、5~10、1~5、<1.统计表明(图 2),土壤黑碳含量频率分布为:4 级和 5 级的含量最多,分别是 46 和 20 个样本,占总样本的 50.5%和 22%,1 级、2 级、3 级占总样本数的百分比依次为 9.9%、4.4%、13.2%.其中,黑碳含量高于 1 g·kg⁻¹(1~4 级)占总样本数的 49.5%.同样说明在大多数城市土壤剖面中,黑碳组分的存在可能会改变土壤有机质的组成特征^[22,23].

由表 1 统计数据可知,南京城市土壤剖面的黑碳含量的变幅为 0.22~32.19 g·kg⁻¹,平均值为 4.35 g·kg⁻¹.其中黑碳含量的最大值 32.19 g·kg⁻¹出现在 Y133 的 25~50 cm 处,可能与这一层含有大量的黑色粉煤灰渣有关. Lorenz 等^[23]在德国斯图加特的城市土壤研究中发现,一些剖面由于富含煤渣、木炭和煤等燃烧物质时其黑碳含量往往较高,其中一个剖

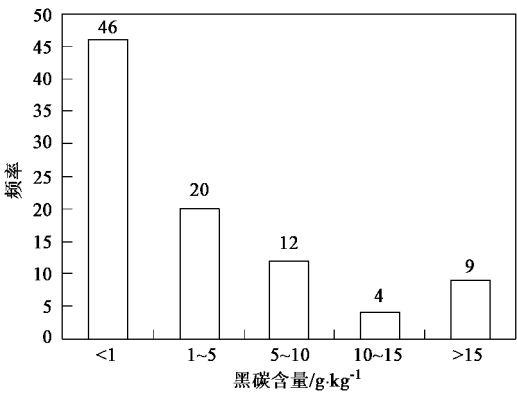


图 2 城市土壤剖面中黑碳含量的频率分布
Fig.2 Frequency of BC content of urban soil profiles

面黑碳含量的最大值达到 294 g·kg⁻¹.在德国的一些其它城市土壤有机质的组成研究中,也发现有一定比例的黑碳组分存在^[8,22].

2.2 黑碳的剖面分布特征和来源分析

由表 1 的统计数据可以看出:第 1 组城市土壤剖面中黑碳含量的平均值为 0.91 g·kg⁻¹;第 2 组为 8.62 g·kg⁻¹;第 3 组为 3.72 g·kg⁻¹,明显看出第 2 组土壤剖面中黑碳含量较高,分别是第 1 组的 2.5 倍和第 3 组的 1.8 倍.在 95%和 99%置信水平下,第 1 组和第 2 组剖面的黑碳含量均存在显著性差异;第 1 组和第 3 组剖面之间差异不显著;第 2 组与第 3 组剖面之间差异也不显著.这种差异性特征说明了黑碳的地域分布特征和土壤所受人活动的不同.其中,文化层土壤剖面反映的是古代城市不同功能区的情况:第 1 组所处的地理位置为历史上皇宫所在地,是政治、文化和生活中心,属于生活区,主要受到城市居民活动的影响,而直接受工业活动的影响较小;第 2 组历史上是商业区和工业区,这些区域记录了不同历史时期和背景下人类活动的信息和污染历史,如大规模的冶炼活动所引起的燃煤消耗、炉渣排放等^[18,20].而 4 个菜地土壤剖面反映的是近段时间以来人为活动作用的结果.

由图 3~5 可以看出土壤黑碳的剖面分布特征.第 1 组的 4 个文化层剖面 Y1、Y2、Y5、Y15 中,黑碳含量在土壤剖面中总体上表现出与有机碳类似的分布规律,即自上而下含量有逐渐减少的趋势.但是,各个剖面在一些层位上也出现波动,可能是受人活动影响的结果.如在 Y1 剖面中第 5~7 出现异常,先有所升高然后又逐层减少;Y2 剖面中在第 8 层和最后一层出现波动;Y5 剖面中在第 3 层和最后一层出现异常;Y15 剖面中第 2 层和第 6 层比各自

表 1 各城市土壤剖面中有机碳和黑碳的含量统计¹⁾/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 1 OC and BC contents of urban soils in different profiles/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

组别	剖面	层数	OC			BC			BC/OC	
			变幅	均值	标准差	变幅	均值	标准差	变幅	均值
第 1 组	Y1	10	1.37 ~ 14.25	6.79	4.02	0.37 ~ 3.14	1.03	0.98	0.06 ~ 0.41	0.16
	Y2	12	1.37 ~ 18.27	7.87	4.59	0.49 ~ 4.30	1.26	1.23	0.08 ~ 0.64	0.17
	Y5	7	1.88 ~ 7.05	4.52	1.83	0.41 ~ 0.74	0.53	0.13	0.07 ~ 0.32	0.15
	Y15	7	2.38 ~ 12.95	6.77	3.69	0.38 ~ 2.20	0.83	0.64	0.08 ~ 0.17	0.12
	平均($n = 36$)		1.37 ~ 18.27	6.49bB	1.41	0.37 ~ 4.30	0.91bB	0.31	0.06 ~ 0.64	0.15
第 2 组	Y131	16	10.98 ~ 33.56	16.46	5.60	3.63 ~ 20.20	7.93	4.75	0.28 ~ 0.71	0.46
	Y133	17	3.17 ~ 48.92	15.63	11.82	0.42 ~ 32.19	9.30	10.71	0.10 ~ 1.29	0.42
	平均($n = 33$)		3.17 ~ 48.92	16.05aA	0.59	0.42 ~ 32.19	8.62aA	0.97	0.10 ~ 1.29	0.44
第 3 组	CH4C	6	2.87 ~ 13.50	6.36	4.25	0.28 ~ 5.62	1.29	2.14	0.06 ~ 0.42	0.14
	SBC	5	5.61 ~ 14.04	10.13	3.23	0.25 ~ 3.83	1.35	1.47	0.03 ~ 0.27	0.12
	GJS-1	5	1.35 ~ 14.73	5.88	5.57	0.22 ~ 6.23	2.60	3.15	0.05 ~ 1.59	0.48
	XZ01	6	4.66 ~ 24.40	13.47	9.13	0.33 ~ 22.36	8.11	9.65	0.05 ~ 0.92	0.40
	平均($n = 22$)		1.35 ~ 24.40	8.96bAB	5.53	0.22 ~ 22.36	3.72abAB	3.40	0.03 ~ 1.59	0.32
总计($n = 91$)			1.35 ~ 48.92	10.65	7.96	0.22 ~ 32.19	4.35	6.64	0.03 ~ 1.59	0.29

1)同一列中小写字母表示 $p = 0.05$ 显著水平,大写字母表示 $p = 0.01$ 显著水平

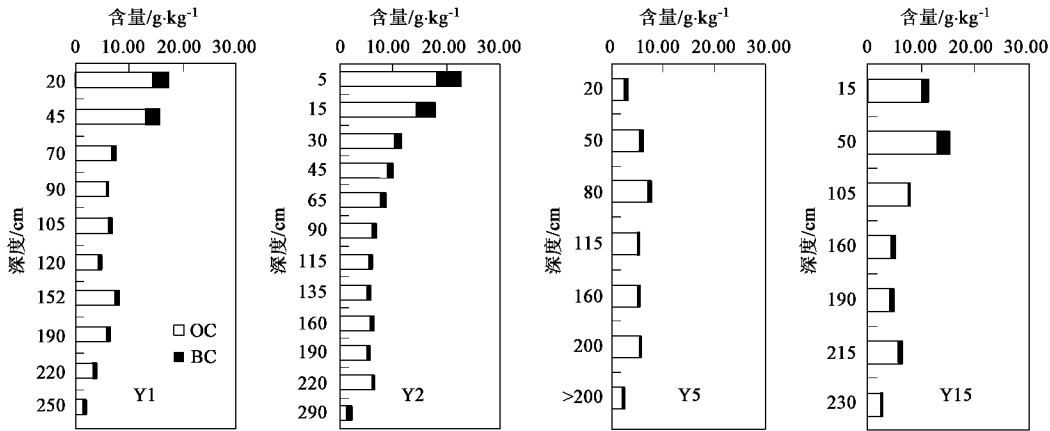


图 3 第 1 组土壤有机碳和黑碳的剖面分布特征

Fig.3 Distribution of OC and BC contents in the first group of soil profiles

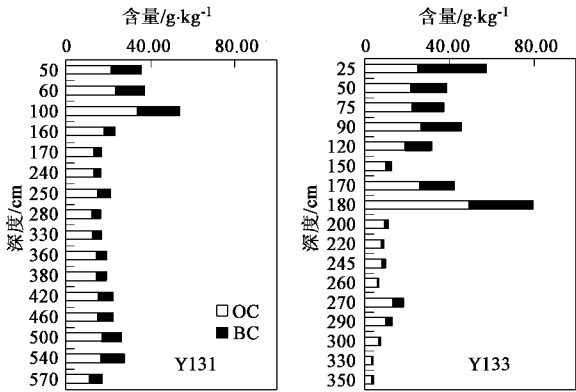


图 4 第 2 组土壤有机碳和黑碳的剖面分布特征

Fig.4 Distribution of OC and BC contents in the second group of soil profiles

的上一层略高以外,其它各层仍然表现出依次减少的特征。

第 2 组的 Y131 和 Y133 2 个文化层剖面由于受到人为活动的剧烈影响,黑碳剖面分布在不同层次之间和不同剖面之间变异性较大,并没有规律可言。由于人为堆积、添加的作用,这 2 个剖面比较深厚,分别达 6 m 和 3.5 m. 黑碳的剖面含量范围较宽 ($0.42 \sim 32.19 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$),其中 Y131 有机碳含量在 5.8 m 处还高达 $6.13 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其最大值出现在表层,达 $14.25 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$;在 Y133 剖面中有机碳含量在 $1.8 \sim 2.0 \text{ m}$ 处还高达 $30.52 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其剖面的最大值出现在表层,达 $32.20 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 说明了城市土壤黑碳的来源不仅与现在(表层含量高)有关,而且还与过去(文化层中含量高)的历史有关。

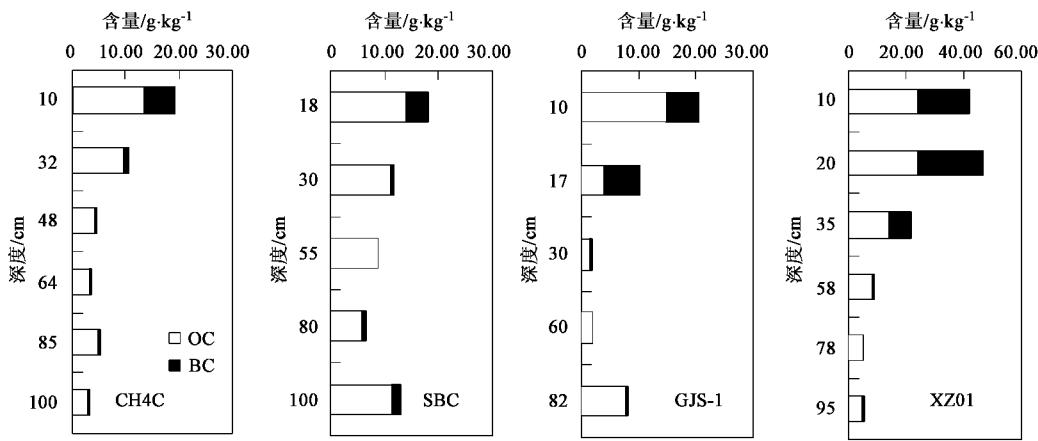


图5 第3组土壤有机碳和黑碳的剖面分布特征

Fig.5 Distribution of OC and BC contents in the third group of soil profiles

第3组的CH4C、SBC、GJS-1、XZ01菜地剖面中黑碳含量的剖面分布基本上是表层较高,而后呈现出逐层减少的趋势,但是由于人为扰动的结果使得SBC、XZ01和GJS-1剖面的最后一层分别比其倒数第2层还高的反常分布.由于人为施加有机物质等因素的作用,这类菜地剖面表层和亚表层黑碳有富集趋势.

以上分析统计表明,在城市化过程中,大量生物物质(如木头等)和矿物燃料(煤、石油等)的使用过程中产生的黑碳物质保留在土壤中.从现有数据来看,城市土壤黑碳在剖面分布上还是表现出表层(现代层)较高的特征,但也有变异.由于黑碳的生物、化学惰性,使得黑碳在文化层土壤剖面中能够被固定和保存下来.作为土壤有机质的一个组分存在,黑碳含量的高低可能直接决定土壤有机质的质量和生物化学性质^[8, 16, 22, 23].

2.3 城市土壤剖面的BC/OC值及其指示意义

已有研究表明土壤BC/OC值的大小可能与一定的人类污染活动强度有关,或者说是反映了不同燃烧活动的物质来源^[16, 24~26].

由图6可以看出,不同城市土壤BC/OC值的剖面分布特征不一样,其中第2组的Y131和Y133文化层剖面的BC/OC值分布明显与其它剖面不一样,这与前面的显著性统计结果一致.同时,根据表1的数据,对3组的BC/OC值进行显著性统计发现,在95%置信水平下,第1组和第2组剖面的BC/OC值存在显著差异,而第1组和第3组之间,以及第2组与第3组之间剖面BC/OC值差异不显著;在99%置信水平下,3组之间都不存在显著差异.

表1的统计结果还显示,整个城市土壤剖面的BC/OC平均值为0.29,其中BC/OC平均值的大小顺序是第2组>第3组>第1组,与黑碳的变化顺序一致.这可能由于受到不同的人为活动的影响,城市土壤受到了一定程度的污染.由图6可知,城市土壤表层的BC/OC值一般较高,与文献[16]在功能区的研究结果一致,反映了黑碳在现代土壤表层有富集趋势.与其它土壤剖面相比,第2组的Y131和Y133文化层剖面的BC/OC值的平均值、黑碳含量和有机碳都较高,可能与这2个土壤剖面有机碳和黑碳的不同输入和来源有关.

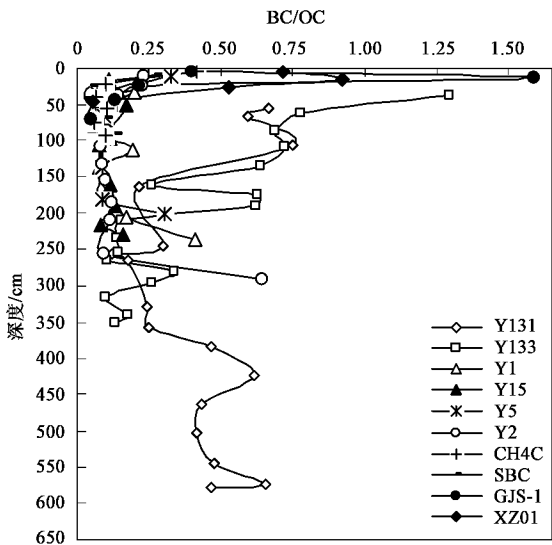


图6 城市土壤中BC/OC值的剖面分布

Fig.6 Distribution of BC/OC ratio in urban soil profiles

初步研究发现认为^[16],如果土壤中BC/OC值在 0.11 ± 0.03 之间,黑碳的主要来源是生物质的燃烧;如果在0.5左右,则黑碳的主要来源是矿物燃料的

燃烧,而对城市土壤剖面中 BC/OC 值是否也反映了黑碳的这种不同来源,值得进一步讨论和分析。

根据目前的数据,得到的结果与上述假设非常吻合。第 2 组的 Y131 和 Y133 文化层土壤剖面的 BC/OC 值的平均值分别为 0.46 和 0.42,说明其黑碳的主要来源可能是矿物燃料(如煤等)的燃烧;第 1 组文化层土壤剖面的 BC/OC 值的平均值为 0.15,比较接近 0.11 值,说明其黑碳的主要来源可能是生物质的燃烧;第 3 组剖面 BC/OC 值的平均值为 0.29,其值介于 0.11 ~ 0.5 之间,说明其黑碳来源的复杂性,反映了生物质和矿物燃料燃烧共同作用的结果。

2.4 剖面中土壤有机碳和黑碳的含量关系

从图 7 所示可知剖面 OC 和 BC 的含量之间具有显著的相关性($R^2 = 0.7606$, $p < 0.01$)。城市土壤中 BC 含量较高以及与 OC 良好的相关性表明,城市土壤有机碳的固定过程中黑碳可能扮演着重要作用,或者说与黑碳组分的存在直接相关,但是有关的固定和影响机制还不清楚,值得研究。

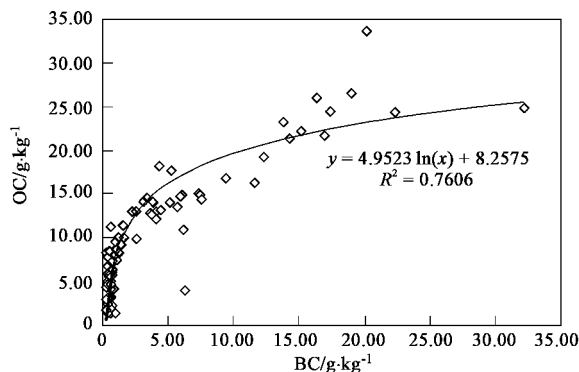


图 7 城市土壤剖面中 OC 和 BC 的相关性($n = 91$)

Fig.7 Correlation of OC and BC contents in urban soil profiles ($n = 91$)

3 结论

(1)南京城市土壤剖面中黑碳含量的变幅为 $0.22 \sim 32.19 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值为 $4.35 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。受古代居民生活影响的第 1 组城市土壤剖面中黑碳含量的平均值为 $0.91 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;受古代工业活动影响的第 2 组为 $8.62 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;受现代工业和交通人为活动影响的第 3 组为 $3.72 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,第 2 组土壤剖面中黑碳含量较高,其平均值分别是第 1 组的 2.5 倍和第 3 组的 1.8 倍。

(2)城市土壤剖面中 BC/OC 值的变幅为 0.03 ~ 1.59,平均值为 0.29,其中 BC/OC 平均值的大小顺序是:第 2 组 > 第 3 组 > 第 1 组。

(3)城市区域黑碳的主要来源是矿物燃料燃烧,其中在表层(现代层)主要是来自交通车辆排放的颗粒物,而在古代(文化层)可能与燃烧用煤有关,黑碳含量和 BC/OC 值的大小能在一定程度上指示城市土壤的污染程度。

(4)城市土壤中 BC 含量较高以及与 OC 良好的相关性表明,城市土壤有机碳的固定过程中黑碳可能起着重要作用,但其机制还不清楚。

参考文献:

- [1] Goldberg E D. Black Carbon in the Environment[M]. New York: John Wiley & Sons, 1985.1 ~ 146.
- [2] Kuhlbusch T A J. Black carbon and the Carbon Cycle[J]. Science, 1998, **280**: 1903 ~ 1904.
- [3] Masiello C A, Druffel E M. Black carbon in deep-sea sediment[J]. Science, 1998, **280**: 1911 ~ 1913.
- [4] Dickens A F, Gelin Y, Masiello C A, *et al.* Reburial of fossil organic carbon in marine sediments[J]. Nature, 2004, **427**: 336 ~ 339.
- [5] 龚子同. 土壤环境变化[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992.3 ~ 128.
- [6] Jacobsen M Z. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming[J]. Journal Geophysical Research, 2002, **107**: 4410 ~ 4431.
- [7] Koelmans A A, Jonker M T O, Cornelissen G, *et al.* Black carbon: The reverse of its dark side[J]. Chemosphere, 2006, **63**(3): 365 ~ 377.
- [8] Wu Q, Blume H P, Beyer L, *et al.* Method for characterization of inert organic carbon in urbic anthrosols[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1999, **30**(9/10): 1497 ~ 1506.
- [9] Lim B, Cachier H. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays[J]. Chemical Geology, 1996, **131**(1-4): 143 ~ 154.
- [10] Song J Z, Peng P A, Huang W L. Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**(18): 3960 ~ 3967.
- [11] Glaser B, Balashov E, Haumaier L, *et al.* Black Carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region[J]. Organic Geochemistry, 2000, **31**(7/8): 669 ~ 678.
- [12] Oen A M P, Cornelissen G, Breedveld G D. Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments[J]. Environmental Pollution, 2006, **141**(2): 370 ~ 380.
- [13] Hedges J I, Eglinton G, Hatche P G, *et al.* The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments[J]. Organic Geochemistry, 2000, **31**: 945 ~ 958.
- [14] Bucheli T D, Blum F, Desauls A, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland[J]. Chemosphere, 2004, **56**: 1061 ~ 1076.

[15] 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**: 491 ~ 501.

[16] 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.

[17] He Y, Zhang G L. Comments on “Biochemical characterization of urban soil profiles from Stuttgart, Germany” by Klaus Lorenz and Ellen Kandeler[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, **38**: 413 ~ 414.

[18] Zhang G L, Yang F G, Zhao Y G, *et al.* Historical change of heavy metals in urban soils of Nanjing, China during the past 20 centuries [J]. *Environmental International*, 2005, **31**(6): 913 ~ 919.

[19] Alexandrovskaya E I, Alexandrovskiy A L. History of the cultural layer in Moscow and accumulation of anthropogenic substances in it [J]. *Catena*, 2000, **41**: 249 ~ 259.

[20] 杨风根,张甘霖,龚子同,等.南京历史文化层中土壤重金属元素的分布规律初探[J].*第四纪研究*,2004,**24**(2):203 ~ 212.

[21] 文启孝.土壤有机质研究法[M].北京:农业出版社,1984.19 ~ 38.

[22] Beyer L, Kahle P, Kretschmer H, *et al.* Soil organic matter composition of man-impacted urban sites in North Germany [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2001, **164**(4): 359 ~ 364.

[23] Lorenz K, Kandeler E. Biochemical characterization of urban soil profiles from Stuttgart, Germany[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, **37**: 1373 ~ 1385.

[24] Gatari M J, Boman J. Black carbon and total carbon measurements at urban and rural sites in Kenya, East Africa[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(8): 1149 ~ 1154.

[25] Viidanoja J, Sillanpaa M, Laakia J, *et al.* Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 3183 ~ 3193.

[26] Muri G, Cermelj B, Faganeli J, *et al.* Black carbon in Slovenian alpine lacustrine sediments[J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(8): 1225 ~ 1234.