

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2018.0308

GAO Shaopeng, XU Baiqing, WANG Mo, et al. Measuring black carbon in snow and ice in the Tibetan Plateau by single particle soot photometer [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2020, 42(4): 1384–1390. [高少鹏, 徐柏青, 王茉, 等. 单颗粒黑碳光度计在青藏高原雪冰样品分析中的应用[J]. 冰川冻土, 2020, 42(4): 1384–1390.]

单颗粒黑碳光度计在青藏高原雪冰样品分析中的应用

高少鹏^{1,2}, 徐柏青¹, 王 茉¹, 李久乐¹, 刘大锰², 赵德龙³

(1. 中国科学院 青藏高原环境变化与地表过程重点实验室, 北京 100101; 2. 中国地质大学(北京) 能源学院, 北京 100083; 3. 北京市人工影响天气办公室, 北京 100089)

摘 要: 大气中的黑碳主要由化石燃料以及生物质燃料不完全燃烧产生, 经由传输以及沉降等过程, 可到达并沉积于偏远地区的雪冰表面。相对于洁净的雪表, 较暗的黑碳可吸收更多的太阳辐射, 导致雪表反照率降低, 加速冰雪消融, 进而对区域气候环境产生重要影响。青藏高原的环境脆弱而敏感, 是全球气候变化的驱动力与放大器。根据青藏高原山地冰川雪冰样品矿物杂质多、浓度变化大的特点, 优化了雪冰单颗粒黑碳光度计(Single Particle Soot Photometer, SP2)分析方法, 制定了规范详细的实验步骤, 评估了样品储存和分样、进样方式、样品稀释等过程对测量结果的影响, 并用该方法对研究区域的季节积雪及雪坑样品进行检测。结果表明: 青藏高原雪冰中黑碳浓度在 $0.21\sim 47.96\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 之间, 平均值 $6.69\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。测样过程中连续测定胶体石墨标样, 校正后的回收率在75%以上。因此, 优化的SP2方法能够获得青藏高原雪冰中准确可靠的黑碳含量信息, 对利用雪冰介质重建黑碳的历史变化过程, 进而准确评估其对气候环境的影响程度, 具有重要意义。

关键词: 黑碳; 雪冰; 单颗粒黑碳光度计; 分析方法

中图分类号: P343.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2020)04-1384-07

0 引言

黑碳是由生物质和化石燃料等不完全燃烧产生的含碳物质连续统一体, 广泛存在于大气、土壤、沉积物、水体和冰雪等环境介质中, 大气中的黑碳是仅次于二氧化碳的增温组分, 是全球气候变化评估中最不确定的影响因子之一^[1-2]。黑碳可涉及气候变化、环境影响、碳循环、健康危害等诸多问题, 是当前国内外科研人员关注的热点和前沿^[3]。作为世界上海拔最高的高原——青藏高原, 被称为“世界屋脊”“第三极”。它不仅孕育了亚洲几大河流, 被称为“亚洲水塔”, 也是全球气候变化的放大器。资料显示, 南亚及东亚为大气黑碳高排放区域, 这些区域的黑碳颗粒经干湿沉降到青藏高

原的冰川、雪冰表面, 加速了雪冰的消融过程, 引发了一系列的水资源问题^[4-5]。另外, 利用三极(南极、北极、青藏高原)雪冰沉积记录研究历史时期自然变率及人类活动对大气环境的影响, 是雪冰环境记录研究的重要课题^[6-8]。如何获得更加准确可靠的黑碳含量信息, 重建雪冰介质中黑碳的历史变化过程, 进而评估其对雪冰消融的影响程度, 具有重要意义。Warren等^[9]指出, 由于雪冰环境异常复杂, 仅仅依靠卫星遥感的手段观测并反演雪冰表面的黑碳含量, 难以达到理想效果。因此, 迫切需要准确的实验室实测数据来推动相关研究。

目前用于雪冰样品中黑碳分析的方法主要有三种。第一种是热光法(thermal-optical transmission, TOT)。这种方法是用石英滤膜过滤融化后的

收稿日期: 2018-04-04; 修订日期: 2019-06-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41977397; 41430424; 41771091); 中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目资助

作者简介: 高少鹏(1981—), 男, 山东莱阳人, 高级工程师, 2016年在中国地质大学(北京)获博士学位, 从事环境分析化学研究。

E-mail: gaoshaopeng@itpcas.ac.cn.

雪冰样品,然后将滤膜上的黑碳(元素碳)和有机碳在不同温度和气体环境下灼烧转化成二氧化碳,再转化为甲烷后用火焰离子化检测器(FID)进行检测,通过监测滤膜的透光度,以区分黑碳和有机碳。第二种方法是积分球形黑碳光度计(Integrating Sphere/Integrating Sandwich Spectrophotometer, ISSW)。通过一个多波长发光二极管发射特定波长的光,穿过滤膜样品,通过光的吸收强度来反映黑碳的浓度。第三种是美国DMT公司近年来推出的单颗粒黑碳光度计(Single Particle Soot Photometer, SP2)方法。

TOT法有机碳/元素碳(OC/EC)分析仪在气溶胶^[10]和沉积物黑碳^[11-12]研究领域已经得到广泛应用,例如,Lavanchy等^[13]、Xu等^[14]采用此方法分析了冰芯样品黑碳。然而,OC/EC黑碳分析仪存在难以解决的问题,比如:有机碳和元素碳分割点的确定,以及碳酸盐、滤膜样品均匀性对测量结果的影响等。尤其是对于青藏高原低本底的雪冰样品而言,为了达到检测要求的样品量,通常需要过滤大量的雪冰样品,损失分辨率的同时,也难以获得相对准确的分割点。ISSW则是一种纯粹基于光学原理的仪器,主要由美国华盛顿大学(University of Washington)开发使用^[15-16]。其优点是可以直接评估滤膜样品的光学特性,但因为其原理的限制,测量方法建立在诸多条件假设之上,对黑碳含量的测量准确度偏低。另外,ISSW灵敏度相对较低,且易受影响,如:沙尘中的含铁氧化物、吸光性有机碳(棕碳)等。

2007年,McConnell等^[6]在首次尝试将SP2用于雪冰样品中黑碳浓度测试。区别于传统的TOT和ISSW方法,SP2无需复杂前处理,可直接分辨并测定融化后雪冰样品中的黑碳颗粒,有效避免了滤膜均匀性以及吸光性有机碳、碳酸盐、铁氧化物等对测量结果的干扰,且具有极高的检测效率(90%以上),测量雪冰样品需要的样品量通常小于5 mL,因此可以进行高分辨率冰芯样品分析。Lim等^[17]对比了SP2和TOT法在雪冰样品黑碳分析中的优缺点,相比OC/EC分析仪,SP2更适合雪冰样品分析。而采自青藏高原山地冰川的雪冰样品通常矿物杂质较多,且有大量污化层的存在,导致垂直剖面上黑碳浓度变化较大,传统方法很难获得准确的黑碳浓度。因此迫切需要有针对性的建立SP2黑碳分析方法,能够对青藏高原雪冰黑碳含量进行

准确测定,提高对气候变化评估的准确性^[23]。

1 实验部分

1.1 SP2工作原理

SP2是利用高能激光束持续加热气溶胶粒子,气溶胶粒子快速吸收高能激光能量后,瞬间产生激光诱导燃烧,同时发出白炽光(incandescence)。结合气溶胶粒子的散射信号和白炽光信号来测量黑碳的浓度及混合状态,测量粒径范围约70~500 nm。SP2的核心部件是掺钕钇铝石榴石激光器(Nd:YAG)。激光器发出1 064 nm强光束,入射到光腔内,借助高反射镜片使激光保持一定能量。单纯散射气溶胶粒子(比如盐类颗粒等),通常不会吸收激光,只会产生单一的散射信号。而黑碳粒子会吸收激光能量,瞬间被加热燃烧(约4 200 K),发出特定波长范围的白炽光。SP2配有宽带(broad band, 400~800 nm)和窄带(narrow band, 600~800 nm)两组白炽光检测器,利用宽带和窄带信号的比值来确定白炽光信号是否来自黑碳。

1.2 实验步骤

SP2在大气气溶胶黑碳测量领域应用广泛。然而,与直接测量大气气溶胶样品不同,雪冰样品需要转化为气溶胶才能进入SP2测量。前期研究表明,雪冰样品的储存过程、进样方式等都会影响最终的黑碳测量结果^[18-19]。本研究根据青藏高原雪冰样品的特性,制定了如下实验步骤:

(1) 测量进样速度:蠕动泵泵管长时间使用后会产生疲劳,导致进样速度略微降低,样品测试前后需测试泵速,并假设其连续变化。

(2) 测量雾化效率:采用散射颗粒记录方式测试已知数量浓度的200 nm的聚苯乙烯标准球形颗粒(polystyrene latex, PSL),通过SP2测得的颗粒数量浓度与PSL总的数量浓度的比值来求得雾化效率。

(3) 数据采集方式:雪冰样品中绝大部分颗粒为散射颗粒,如果同时记录散射信号将导致巨大的数据量,因此,PSL测试完成后,仪器转换为单纯黑碳记录方式(散射颗粒采集但不记录)。

(4) 数据质量控制:通过测量超纯水监测仪器本底,用10 ng·mL⁻¹胶体石墨(Aquadag)标准样品^[20-21]作为质控样,保证数据质量。

(5) 雪冰样品测试:融化的雪冰样品超声处理后上机测试,根据实际样品浓度情况确定黑碳颗

粒的采集数量。

(6)重复实验步骤:样品测试完成后,依次重复步骤(4)、(2)、(1)。

(7)样品数据处理:将进样速度、PSL雾化效率以及样品号、文件ID等数据输入PSI软件(瑞士Paul Scherrer Institute研究所研究人员Gysel开发并无偿开放使用)中的冰芯(Ice Core)模块,可计算出样品中的黑碳浓度。

2 结果与分析

水汽会对SP2的散射检测器产生严重损害,雪冰样品中的黑碳等颗粒必须经过雾化、去溶等过程,转变成干燥的气溶胶粒子后才能上机测试。因此,雾化装置是雪冰SP2测试系统中的关键部件之一,如何获取准确的雾化效率是能否测准雪冰黑碳浓度的关键步骤^[19]。同时,前期研究表明,雪冰样品储存过程、进样方式等都可能影响黑碳测量结果^[18-21]。本研究讨论了雾化效率及样品保存、进样方式等对测量结果的影响。

2.1 雾化效率校正

本研究使用美国CETAC公司5000AT+型超声雾化器对融化后的雪冰样品进行雾化进样。Kaspari等^[18]曾尝试用同类型雾化器的废液产生效率来计算雾化效率,求得雾化效率约为50%。然而其他研究发现,并没有证据表明未成功雾化的黑碳颗粒会在三种废液中规律分布^[17],通过废液产率计算的雾化效率偏高,导致得到的黑碳浓度结果偏低。因此,本研究采用数量浓度可以计算的PSL标准球形颗粒溶液来校正雾化效率。根据球形体积公式,溶液中PSL微球的数量浓度可用式(1)表示:

$$C = 1.91 \times 10^{12} S / [(-0.05S + 105) \times D^3] \quad (1)$$

式中: C 为PSL微球的数量浓度(个·mL⁻¹); S 为PSL微球质量分数(%); D 为PSL微球的直径(μm)。

根据SP2线性范围和实际样品的粒径分布,选取200 nm的PSL微球溶液,并将其数量浓度稀释到5×10⁶个·mL⁻¹左右。而样品测试过程中,由于换能器、雾化室状态等原因,雾化效率可能会发生变化^[19],因此,本研究在测样前后均测试同样的PSL溶液,假定测样过程中雾化效率的变化是连续的,从而获得单个样品相对准确的雾化效率。假设雾化成功的PSL微球均能够被SP2捕获,SP2实际检测到的PSL数量浓度应该与其溶液中的数量浓度以及泵速、雾化效率成正比,因此,真实的雾化效

率可用式(2)来表示:

$$F \times \frac{Qp}{Qa} = \frac{Ca}{C1} \rightarrow F = \frac{Ca}{C1} \times \frac{Qa}{Qp} \quad (2)$$

式中: F 为雾化效率; Qp 为蠕动泵泵速(mL·s⁻¹); Qa 为雾化气流速(mL·s⁻¹); Ca 为SP2实测数量浓度(个·mL⁻¹); $C1$ 为PSL溶液的数量浓度(个·mL⁻¹)。

2.2 雪冰样品保存和处理方式

雪冰样品的采集、运输、保存方式一直是影响雪冰中环境记录保真度的重要问题,对于雪冰中的黑碳测试,相关影响更为突出^[18]。Wendl等^[21]研究发现,雪冰样品每经历一次冻融,都可使SP2测得的黑碳浓度显著降低。同时,相对于聚丙烯(PP)瓶,玻璃瓶更适合于长时间冷藏存放雪冰样品。然而,考虑到在高海拔的青藏高原采集雪冰样品的困难程度,携带大量玻璃瓶进行取样和分样显然是不现实的。Kaspari等^[18]曾尝试在融化后的雪冰样品中添加一定量的硝酸或者分散剂偏磷酸钠来抑制瓶壁对黑碳的吸附,防止黑碳颗粒团聚。但后续的研究对此提出了质疑,加酸可能会破坏黑碳的原始赋存状态,改变其粒度分布^[19],甚至有时反而会降低黑碳测量回收率^[21]。本研究通过实测,进一步证实加酸对提升黑碳回收率没有明显效果,而且长时间测量酸性样品,酸雾等进入SP2还会对仪器的金属部件产生腐蚀,从而损伤仪器。添加偏磷酸钠则会导致更为严重的后果,雾化、去溶后形成的大量固体粉末,进入SP2后会对光腔和反光镜片产生严重污染。

2.2.1 不同进样前处理方式下黑碳浓度变化

本研究选用常见的低本底聚对苯二甲酸乙二酯(PET)塑料样品瓶存放雪冰样品,测试其在不同进样前处理方式对黑碳浓度的影响。Lim等^[17]研究发现,样品瓶的表面积/体积比值(surface/volume, S/V)对雪冰中黑碳浓度的保真度有一定影响, S/V值越小,样品越难吸附在瓶壁上,得到较高的回收率。本研究采用的PET材质样品瓶内壁光滑,具有较小的比表面积,比较适合雪冰黑碳样品的短期存放。实验选用了两个来自青藏高原24K(嘎隆拉)冰川和纳木错(NMC)地区的雪冰样品,以及一个胶体石墨 Aquadag 标样(10 ng·mL⁻¹)来进行条件实验,每组样品各取3份至PET样品瓶中,4℃冷藏存放,每天固定时间按照特定的前处理方式进行SP2测试,实验共持续10天。

第一组样品未做任何处理,始终保持静置状态。从图1(a)可见,24K和NMC两个实际样品的

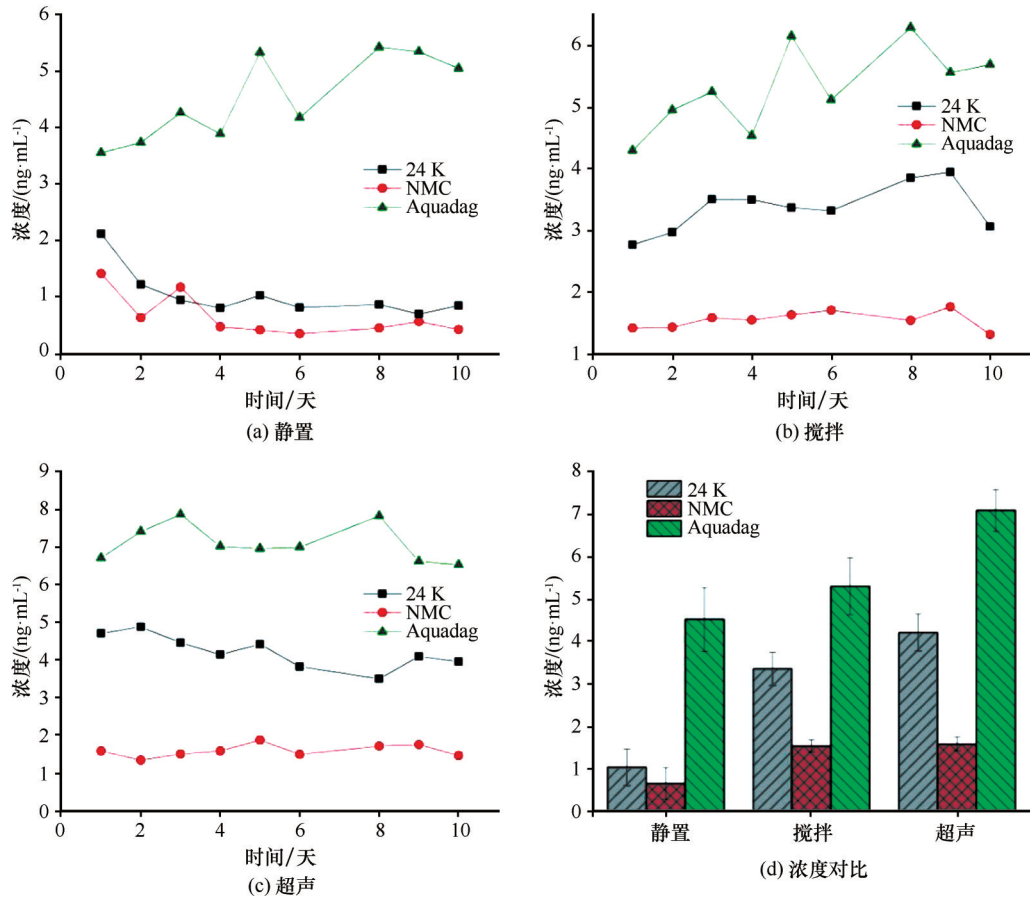


图1 不同进样前处理方式下黑碳浓度变化

Fig. 1 Change of black carbon concentrations under different sampling pretreatment methods: standing (a), stirring (b), ultrasonic (c) and concentration comparison (d)

黑碳浓度在实验开始次日即出现明显降低,后面下降速度趋缓,下降幅度与 Wendl 等^[21]的实验结果相当(采用 PP 材质样品瓶)。而胶体石墨标样的浓度变化趋势则与实际样品明显不同,开始几日浓度不降反升。说明相对于实际样品而言,标样在水溶液中具有更好的稳定性,即使标样测量浓度稳定也并不能完全反映实际样品的情况。实际样品基质相对复杂,各种粒子的相互作用可能加速黑碳颗粒的团聚,导致测量值迅速降低。第二组样品采用搅拌的方式进样(15 min),从图 1(b)可以看出,搅拌方式下,三组样品的黑碳浓度在 10 天的实验周期内保持相对稳定,说明 PET 样品瓶用于保存雪冰黑碳样品效果良好。第三组样品采用超声方式进样(15 min),从图 1(c)可见,超声方式下,三组样品的黑碳浓度在实验周期内同样相对稳定。黑碳吸附到瓶壁上通常很难超声解吸^[17],而搅拌和超声两种方式下黑碳浓度稳定,说明样品存放过程中黑碳颗粒并没有明显的吸附。导致浓度降低的主要原

因可能是黑碳团聚作用,而搅拌和超声能够在一定程度上破坏发生团聚的黑碳大颗粒,转变为能够雾化且 SP2 可测的小颗粒。

虽然搅拌和超声两种进样方式下三组样品的测量值相对稳定,但从图 1(d)中可以看出,超声方式下,以胶体石墨标样计算,三个样品的测量值比静置方式高 35% 左右,比搅拌方式高 25% 左右。Kaspari 等^[20]和 Wendl 等^[21]采用超声后搅拌的方式进样,本研究发现,超声后是否采取搅拌的方式进样对结果影响并不大,尤其是对于青藏高原冰芯中某些污化层的样品,搅拌操作会将大量粗颗粒搅动起来带入雾化器,极易污染进样管路、超声换能器、雾化室等进样部件,影响测量稳定性。因此,考虑到 SP2 黑碳 70~500 nm 的测量范围,本研究仅采用超声的方式进样,同时,对于肉眼可见浑浊的样品,超声后静置 1 h 再上机测试,防止仪器污染。值得注意的是,超声的重要性不仅体现在进样方式上,分样时的超声操作也至关重要,尤其是在分取

已经冻融过的雪冰样品时。从图2可见,虽然同一积雪样品直接分样和超声后分样得到的黑碳浓度变化趋势仍保持一致,但在数值上有数量级的差异。

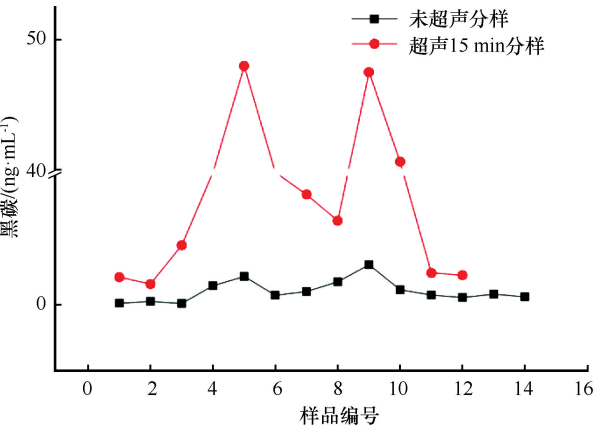


图2 分样方式对黑碳测试结果的影响

Fig. 2 Comparison of the black carbon concentrations with or without ultrasonic treatment during separating samples

2.2.2 样品稀释对测量结果的影响

虽然采自青藏高原的雪冰样品总体非常干净,但一些季节性积雪以及冰芯污染层样品中仍然存在大量的悬浮颗粒,且黑碳浓度相对较高,直接进样可能会造成仪器污染, Kaspari 等^[18]的研究中也建议当黑碳浓度较高时(>10 ng·mL⁻¹)需要对样品进行适当稀释。本研究评估了样品稀释对测量结果的影响。选取一个青藏高原雪冰样品(DML, 德木拉冰川, 8.99 ng·mL⁻¹)和北京降雪样品(BJ, 75.4 ng·mL⁻¹)进行多次稀释后重复测定。从图3可

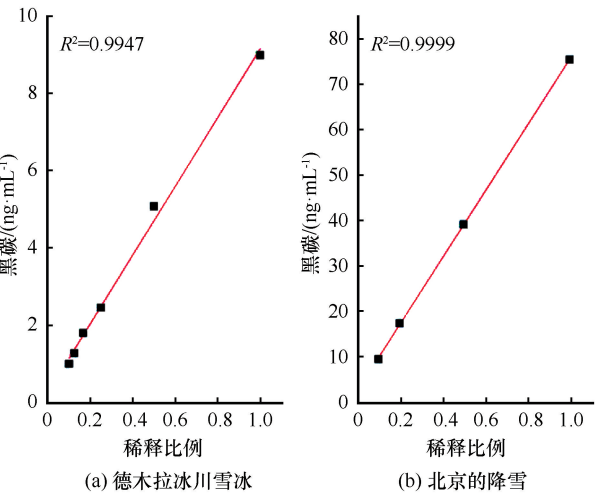


图3 样品稀释对黑碳测量值的影响

Fig. 3 Influence of sample dilution to the measurement of black carbon

以看出,两个样品均稀释2~10倍的情况下,测量结果线性关系良好($R^2>0.99$),稀释前高浓度的散射颗粒未对黑碳测试结果产生明显影响,说明雪冰样品黑碳浓度区间在1~80 ng·mL⁻¹内,样品稀释后的测试结果准确可靠。

2.3 雪冰样品分析

2.3.1 回收率

实际样品测试前后均测试胶体石墨质控标样(10 ng·mL⁻¹),用于评估仪器的长期稳定性。前期试验中,质控标样由DMT公司提供的块装胶体石墨样品准确称量后,置于玻璃瓶中,用超纯水定容,然后超声震荡、逐级稀释后得到。然而上机测试后发现回收率很低(约30%)。分析原因,可能是胶体石墨样品虽然经过超声分散,仍然可能有较大的黑碳颗粒存在,超出SP2的测量范围。因此,再次配制标样前,尝试对胶体石墨样品进行粒径分选。先将块状胶体石墨样品在超纯水中进行超声分散,静置5天后(根据Stokes公式,500 nm颗粒5天可沉降约10 cm),抽取上层悬浮液,冷冻干燥后再称取适量样品配制质控标样。结果如表1所示,胶体石墨经过分选后,回收率达到配制浓度的60%左右。此外,研究人员曾用热光法测量胶体石墨中黑碳的绝对含量,分别得到87%^[17]、76%^[21]和71%^[22]的数值,三者平均78%左右。因此,本方法获得的黑碳校正回收率可达76%,进一步证明本研究建立的雪冰黑碳SP2分析方法准确可靠。

表1 10 ng·mL⁻¹胶体石墨标样回收率

Table 1 Recovery test using 10 ng·mL⁻¹ aquadag

处理方法	标样测量(n=20)		
	测量值/(ng·mL ⁻¹)	校正回收率/%	相对标准偏差 RSD/(%)
未分选	2.9	39	8.8
分选后	5.8	76	8.2

2.3.2 分析结果

Kaspari 等^[18]曾用SP2对采自青藏高原珠峰地区的冰芯样品进行黑碳浓度测定,结果显示,1975 - 2000年珠峰冰芯中黑碳浓度平均值为0.69 ng·mL⁻¹。而根据Lim等^[17]的测定结果,喜马拉雅地区积雪中黑碳浓度平均值为7.2 ng·mL⁻¹。本研究对采自青藏高原扎当冰川、老虎沟12号冰川、德木拉冰川、珠峰冰川的系列雪坑样品,以及青藏高原季节性积雪样品进行分析,结果如表2所示。扎当冰川、老虎沟冰川、德木拉冰川、珠峰冰川的

表2 青藏高原和其他高海拔地区雪冰样品黑碳浓度结果对比

Table 2 Comparison of black carbon concentration in snow and ice in the Tibetan Plateau and other high altitude areas

采样点	地理区位	黑碳/(ng·mL ⁻¹)		
		Lim 等 ^[17]	Kaspari 等 ^[18]	本研究(平均值)
珠峰冰川	28°02′ N, 86°57′ E		0.69	1.65~4.03(2.66)
阿尔卑斯山	45°50′ N, 6°50′ E	3.8~24.2		
高加索	43°20′ N, 42°25′ E	6.5~24.9		
喜马拉雅地区	—	1.8~19.7		
扎当冰川	30°29′ N, 90°39′ E			0.79~15.04(6.86)
老虎沟12号冰川	39°25′ N, 96°33′ E			0.40~7.48(3.30)
德木拉冰川	29°21′ N, 97°01′ E			0.21~7.98(4.31)
青藏高原季节性积雪	—			1.59~47.96

黑碳浓度平均值分别为 6.86 ng·mL⁻¹、3.30 ng·mL⁻¹、4.31 ng·mL⁻¹和 2.66 ng·mL⁻¹，青藏高原大范围季节性积雪样品黑碳浓度在 1.59~47.96 ng·mL⁻¹范围内^[23]。由此可见，本研究给出的青藏高原雪冰中的黑碳浓度与 Lim 等^[17]的结果相当，但显著高于 Kaspari 等^[18]珠峰冰芯的结果，雾化效率计算方式的不同可能是导致结果差异的主要原因。

3 结论

(1) 总结了单颗粒黑碳光度计直接测定雪冰样品中黑碳的分析方法，制定了规范详细的实验步骤，该方法具有直接进样、灵敏度高、选择性强等特点，用样量通常少于 5 mL，非常适合青藏高原雪冰尤其是高分辨率冰芯样品中的痕量黑碳浓度分析。

(2) 相比较通过废液比率计算雾化效率，实测 PSL 微球数量浓度得到的雾化效率更贴近实际。分样时和上机前均需对融化后的雪冰样品进行超声操作，避免黑碳颗粒团聚对结果的影响。雪冰样品黑碳浓度区间在 1~80 ng·mL⁻¹内，样品稀释后的测试结果准确可靠。测样前后连续测定胶体石墨质控标样，回收率(校正后)在 75% 以上，进一步证明本研究建立的雪冰黑碳 SP2 分析方法准确可靠。

(3) 对采自青藏高原四个典型冰川的雪坑样品、以及季节性积雪样品进行分析，结果显示：扎当冰川、老虎沟冰川、德木拉冰川、珠峰冰川的黑碳浓度平均值分别为 6.86 ng·mL⁻¹、3.30 ng·mL⁻¹、4.31 ng·mL⁻¹和 2.66 ng·mL⁻¹，青藏高原大范围季节性积雪样品黑碳浓度在 1.59~47.96 ng·mL⁻¹范围内。

参考文献(References)：

[1] 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: Atmospheres, 2004, 109(D14203): 1–42.

[2] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon [J]. Nature geoscience, 2008, 1(4): 221–227.

[3] Ming Jing, Qin Dahe, Xiao Cunde. Black carbon in snow and ice: a review [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2005, 27(4): 540–543. [明镜, 秦大河, 效存德. 雪冰中的黑碳记录研究的历史回顾[J]. 冰川冻土, 2005, 27(4): 540–543.]

[4] Yao Tandong, Thompson L, Yang Wei, et al. Different glacier status with atmospheric circulations in Tibetan Plateau and surroundings [J]. Nature Climate Change, 2012, 2(9): 663–667.

[5] Wang M, Xu B, Cao J, et al. Carbonaceous aerosols recorded in a southeastern Tibetan glacier: analysis of temporal variations and model estimates of sources and radiative forcing [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15(3): 1191–1204.

[6] McConnell J R, Edwards R, Kok G L, et al. 20th-century industrial black carbon emissions altered arctic climate forcing [J]. Science, 2007, 317(5843): 1381–1384.

[7] Kang Shichang, Mayewski P A, Qin Dahe, et al. Twentieth century increase of atmospheric ammonia recorded in Mount Everest ice core [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012), 2002, 107(D21): 4595.

[8] Liu Yajun, Zhang Yulan, Kang Shichang, et al. Characteristics of heavy metal elements deposited on glaciers in the southeastern Tibetan Plateau [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2017, 39(6): 1200–1211. [刘亚军, 张玉兰, 康世昌, 等. 青藏高原东南部冰川雪冰重金属元素特征[J]. 冰川冻土, 2017, 39(6): 1200–1211.]

[9] Warren S G. Can black carbon in snow be detected by remote sensing? [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, 118(2): 779–786.

[10] Cao J, Wu F, Chow J, 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.

[11] Han Y, Cao J, Jin Z, et al. Comparison of char and soot variations in sediments from lakes Daihai and Taihu [J]. Quat. Sci, 2010, 30(3): 550–558.

[12] Cong Zhiyuan, Kang Shichang, Gao Shaopeng, et al. Historical trends of atmospheric black carbon on Tibetan Plateau as reconstructed from a 150-year lake sediment record [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(6): 2579–2586.

- [13] Lavanchy V M H, Gaggeler H W, Nyeki S, et al. Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33 (17): 2759 – 2769.
- [14] Xu Baiqing, Cao Junji, Hansen J, et al. Black soot and the survival of Tibetan glaciers[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(52): 22114 – 22118.
- [15] Doherty S J, Warren S G, Grenfell T C, et al. Light-absorbing impurities in Arctic snow [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(23): 11647 – 11680.
- [16] Wang Xin, Doherty S J, Huang Jianping. Black carbon and other light-absorbing impurities in snow across Northern China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 118(3): 1471 – 1492.
- [17] Lim S, Fain X, Zanatta M, et al. Refractory black carbon mass concentrations in snow and ice: method evaluation and inter-comparison with elemental carbon measurement[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014, 7(10): 3307 – 3324.
- [18] Kaspari S D, Schwikowski M, Gysel M, et al. Recent increase in black carbon concentrations from a Mt. Everest ice core spanning 1860 – 2000 AD[J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(L04703): 1 – 6.
- [19] Schwarz J P, Doherty S J, Li F, et al. Assessing single particle soot photometer and integrating sphere/integrating sandwich spectrophotometer measurement techniques for quantifying black carbon concentration in snow[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012, 5(11): 2581 – 2592.
- [20] Kaspari S D, Painter T H, Gysel M, et al. Seasonal and elevational variations of black carbon and dust in snow and ice in the Solu-Khumbu, Nepal and estimated radiative forcings[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14 (15): 8089 – 8103.
- [21] Wendl I A, Menking J A, Faerber R, et al. Optimized method for black carbon analysis in ice and snow using the Single Particle Soot Photometer [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014, 7(8): 2667 – 2681.
- [22] Gysel M, Laborde M, Olfert J S, et al. Effective density of Aquadag and fullerene soot black carbon reference materials used for SP2 calibration[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2011, 4(12): 2851 – 2858.
- [23] Gao Shaopeng. The tracers of combustion emission in snow of Tibetan Plateau and their environmental implications[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016: 39 – 40. [高少鹏. 青藏高原雪冰中的燃烧排放指示物及其环境意义[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016: 39 – 40.]

Measuring black carbon in snow and ice in the Tibetan Plateau by single particle soot photometer

GAO Shaopeng^{1,2}, XU Baiqing¹, WANG Mo¹, LI Jiule¹, LIU Dameng², ZHAO Delong³

(1. Key Laboratory of Tibetan Environment Changes and Land Surface Processes, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. Beijing Weather Modification Office, Beijing 100089, China)

Abstract: Black carbon (BC) in the atmosphere is mainly produced by incomplete combustion of fossil fuels and biomass fuels. It can reach and deposit on the surface of snow and ice in remote areas through transmission and deposition processes. Compared with clean snow surface, darker BC can absorb more solar radiation, resulting in lower snow surface albedo, accelerating snow and ice melting, and thus has a great influence on regional climate and environment. The environment of Tibetan Plateau (TP) is fragile and sensitive. It is the driver and amplifier of global climate change. There are many mineral impurities in the snow and ice samples from the TP, and the concentration of BC varies a lot. According to the characteristics of such sample, a new BC analysis method based on SP2 was established, detailed experimental procedures were developed and the ways of storage, sampling method and influence of sample dilution were evaluated. The results showed that the BC concentration in the snow and ice of TP ranged from 0.21 ng·mL⁻¹ to 47.96 ng·mL⁻¹, with an average value of 6.69 ng·mL⁻¹. The aquadag was continuously measured during the testing process, and the revised online recovery was higher than 75%. Therefore, it is of great significance to obtain accurate and reliable BC content information in snow and ice of TP to reconstruct the historical trend of BC, and then to accurately assess its impact on the climate and environment.

Key words: black carbon; snow and ice; single particle soot photometer; analysis method

(责任编辑: 康世昌; 编辑: 周成林)