武汉城市快速路区域空气 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的季节变化

刘钲楠[1],张锦丽[2],胡 辉[1],陈 楠[3],张晓勇[1],黄 浩[1]
1. 华中科技大学环境科学与工程学院,湖北 武汉 430074
2. 武汉市东西湖区生态环境监测站,湖北 武汉 430040
3. 湖北省生态环境监测中心站,湖北 武汉 430072

摘 要:当前,机动车排放已成为影响城市环境空气质量的重要因素,机动车排放控制受到广泛关注。依据武汉市三环线城市快速路细颗粒物($PM_{2.5}$)、臭氧(O_3)、有机碳(Organic Carbon,OC)、元素碳(Elemental Carbon,EC)浓度和交通流量等数据,借助 EC 示踪法和反向传播(BP)神经网络,开展了三环线空气 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的四季变化特征研究。研究发现,季节性气象因素和机动车排放使 OC 和 EC 浓度具有明显的时间变化特征。春、秋、冬季 $PM_{2.5}$ 中,OC 和 EC 之间呈现出极强的正相关性;一次有机碳(Primary Organic Carbon,POC)浓度明显大于夏季,且其主要来源于机动车尾气排放。夏季 $PM_{2.5}$ 中,二次有机碳(Secondary Organic Carbon,SOC)浓度大于 POC 浓度,二次生成为 OC 的主要来源。POC 与 SOC 浓度随机动车总流量的变化而变化。SOC 浓度峰值的季节变化特征明显,在夏季出现于昼间,在冬季则出现于夜间,并且夏季的 SOC 与 OC 浓度比值(SOC/OC=0.46)大于其他季节(0.29~0.41)。同时,SOC/OC 值与机动车流量之间呈现非线性关系。除冬季外,其他季节的 SOC/OC 值随机动车流量的增加呈现出先增大后下降的变化趋势。

关键词:城市快速路;机动车;有机碳(OC);元素碳(EC);二次有机碳(SOC)
中图分类号:X831 **文献标志码**:A **文章编号**:1002-6002(2025)01-0099-12
DOI:10.19316/j.issn.1002-6002.2025.01.11

Seasonal Variation Characteristics of Carbonaceous Fraction in $PM_{2.5}$ of Urban Expressways Area in Wuhan City

LIU Zhengnan[1],ZHANG Jinli[2],HU Hui[1],CHEN Nan[3],ZHANG Xiaoyong[1],HUANG Hao[1]
1. College of Environmental Science and Engineering,Huazhong University of Science & Technology,Wuhan 430074,China
2. Wuhan Dongxihu District Ecological Environment Monitoring Station,Wuhan 430040,China
3. Hubei Environmental Monitoring Center Station,Wuhan 430072,China

Abstract:Currently,vehicle emissions have emerged as a crucial factor influencing urban ambient air quality,and the control of vehicle emissions has received extensive attention. Based on the data on $PM_{2.5}$,O_3,Organic Carbon (OC),Elemental Carbon (EC),and traffic flow from Wuhan's Third Ring Road urban expressway,this study employed the EC tracer method and Back Propagation (BP) neural network to investigate the seasonal variations in carbonaceous components within the $PM_{2.5}$ of the Third Ring Road. The research revealed that both seasonal meteorological conditions and motor vehicle emissions induce pronounced temporal fluctuations in OC and EC concentrations. In spring,autumn,and winter,a strong positive correlation was observed between OC and EC in $PM_{2.5}$,with primary organic carbon (POC) concentrations significantly higher during these seasons compared to summer. The POC is predominantly derived from motor vehicle exhaust emissions. Conversely,during the summer,the concentration of secondary organic carbon (SOC) exceeded that of POC,with secondary formation becoming the predominant source of OC. The concentrations of POC and SOC fluctuated in tandem with the total volume of motor vehicle traffic,with SOC concentrations exhibiting particularly marked variations. SOC concentrations were observed during daytime in summer and nighttime in winter,resulting in a SOC/OC concentration ratio of 0.46 during summer,which was notably higher than in other seasons (ranging from 0.29 to 0.41). Additionally,a non-linear relationship was discerned between SOC/OC values and motor vehicle traffic,with the exception of winter,where SOC/OC values generally increased with the rise in motor vehicle flow,except for a trend of initially increasing and then decreasing in other seasons.

Keywords:urban expressway;motor vehicle;organic carbon (OC);elemental carbon (EC);secondary organic carbon (SOC)

收稿日期:2023-07-21;**修订日期**:2024-08-13
基金项目:武汉市细颗粒物和臭氧污染协同防控"一市一策"驻点跟踪研究项目(HBT-16222022-222668)
第一作者简介:刘钲楠(1999-),男,湖南株洲人,在读硕士研究生。
通讯作者:陈 楠

当前,机动车已经成为现代城市交通体系的重要组成部分。随着城市规模的不断扩大,机动车保有量大幅提高,其在行驶过程中排放的污染物已经成为影响城市空气质量的主要因子[1],尤其是在超大城市、特大城市和Ⅰ型大城市。统计结果显示,近年来机动车排放对城市大气细颗粒物($PM_{2.5}$)和氮氧化物(NO_x)的贡献率分别达到了 18.9%~39.8%和 35.4%~59.2%[2-3];城市 $PM_{2.5}$ 中,来自机动车的有机碳(Organic Carbon,OC)和元素碳(Elemental Carbon,EC)占 $PM_{2.5}$ 总含量的比例分别达到了 9.8%~38.0%和 2.4%~10.0%[4-5]。以上结果表明,机动车排放的 OC 和 EC 已成为城市环境空气中 $PM_{2.5}$ 的关键组成部分,并对其浓度存在重要影响。此外,OC 能通过燃油车尾气直接排放到大气中,或在大气中以低蒸气压化合物气溶胶的形式存在[6-7];部分 OC 具有一定的溶解度以及氧化潜力,对人体健康具有不利影响[8-9]。EC 由于其光学特性,是一种高效气候致暖剂[10],同时也可作为多种毒性成分的载体[4]。因此,若不对 OC 和 EC 污染加以控制,将影响居民健康,导致极端天气气候事件和复合型污染事件的发生概率和频率大大增加。虽然 OC 和 EC 主要来源于生物质和化石燃料的燃烧[11],但不同污染源的 OC 和 EC 排放因子存在明显差异。例如,汽油机动车的 OC、EC 排放因子分别为 70.78~2 370.00、18.72~838.66 μg/km,而柴油机动车的 OC、EC 排放因子分别为 1 440.74~15 531.26、295.14~10 442.67 μg/km[12-13]。据此计算得到的武汉市 2020 年机动车 OC、EC 排放量分别达到 160、419 t,而根据《武汉市大气污染源排放清单编制技术指南》计算出的当年移动源 $PM_{2.5}$ 排放总量为 949.41 t。由此可知,机动车 OC、EC 排放量分别占当年移动源 $PM_{2.5}$ 排放总量的 16.2%、42.5%。如此多的含碳气溶胶进入到空气中,必将对区域环境空气质量产生重要影响,尤其是 $PM_{2.5}$ 浓度。此外,受大气氧化作用的影响,空气中的部分 VOCs 会被氧化生成二次有机碳(Secondary Organic Carbon,SOC)[14]。因此,$PM_{2.5}$ 中的 OC 除了一次有机碳(Primary Organic Carbon,POC)来源外,还存在二次生成来源,其浓度是 POC 与 SOC 浓度之和。

近年来,我国为了持续改善环境空气质量,采取了诸多大气污染防治措施,城市机动车排放控制即是其中的重要内容之一。武汉近年来的机动车保有量呈现快速增长态势,加之公共交通分布不够均衡,使得局部拥堵导致的部分区域污染物浓度超标事件频发。为此,武汉相继在部分主干道附近设置了交通空气质量自动监测系统,用以评估机动车排放对区域空气质量的影响。目前,已有众多基于 TAPM 模型[15]、神经网络深度学习方法[16]、便携式排放检测系统(PEMS),开展机动车尾气短期排放对区域空气中 NO_x、碳氢化合物(HC)和一氧化碳(CO)等污染物浓度的贡献的研究报道[17-18]。同时,研究显示,2017 年中国大气环境中约有 78 万 t 二次有机气溶胶来自汽油机动车排放[19-20],而柴油机动车排放则显著促进了城市区域本地化二次有机气溶胶的产生[21]。为此,本文基于武汉市城市快速路区域交通空气质量和车流量自动监测数据,开展了城市快速路区域 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的四季变化特征研究,并利用 EC 示踪法和反向传播(BP)深度学习方法,探讨了 $PM_{2.5}$ 中 SOC 浓度的变化特征,以及碳质组分与臭氧(O_3)、$PM_{2.5}$ 浓度及快速路机动车流量之间的关系,以期为武汉市机动车污染防治及排放量估算提供依据。

1 数据与方法

1.1 研究区域及数据来源

本研究涉及的数据来源于武汉市三环线交通空气质量自动监测站(以下简称道边站),包括二氧化氮(NO_2)、一氧化氮(NO)、$PM_{2.5}$、O_3、OC 和 EC 等大气污染物浓度数据以及气象数据。此外,利用智能道路动态车流量交通监控系统识别了大型和小型机动车(小型机动车主要是指蓝牌车,载重≤4.5 t,燃料以汽油为主;大型机动车主要是指黄牌车,载重>4.5 t,燃料为柴油;武汉市新能源汽车在 2021 年末的占比为 3.26%,对整体排放量影响较小,故本研究不作区分)在指定区域内的驶入和驶出数量。研究数据对应的时间范围为 2021 年 1 月 31 日至 2022 年 2 月 1 日。在此期间,研究区域的温度范围为-2~37 ℃,平均风速为 1.5 m/s,风速范围为 0.1~7.6 m/s,平均相对湿度为 76%,平均气压为 101.17 kPa。

武汉市三环线属于城市快速路,双向 8 车道,限速 80 km/h,道路交通负荷度较大,交通流量变化显著。该道边站四周无明显的固定污染源,北临黄龙山公园,南距路肩约 5 m,东西方向是平行

于三环线的宽 20 m 的绿化带。道边站区域春季主导风向是东南风(SE);夏、秋、冬季主导风向是南东南风(SSE),其次是东南风(SE)和西北西风(WNW)。因此,道边站在大部分时间处于三环线下风向。综上,该道边站监测到的典型污染物浓度数据可用以反映三环线机动车在行驶过程中的碳质气溶胶排放特征,具有一定的代表性。

1.2 $PM_{2.5}$ 中 POC、SOC 浓度的估算方法

尽管 OC 质量占 $PM_{2.5}$ 质量的很大一部分,但直接测定 $PM_{2.5}$ 中 SOC 的含量是不现实的[22-23],主要是因为无法量化 OC 中 POC 和 SOC 的贡献占比。通常,通过间接计算方法对其进行计算。EC 示踪法是用以估算 $PM_{2.5}$ 中 POC 和 SOC 浓度的一种常用方法。其认为,EC 直接来源于不完全燃烧,具有良好的稳定性,因而可将 EC 视为一次示踪元素。该方法的基本假设是 EC 与 POC 基本来自同一种污染源,一定时间、特定区域内的 POC 和 EC 呈比较稳定的线性关系,因此,环境空气中的 OC 可以分为由一次燃烧源排放的 POC 与由二次反应产生的 SOC。其基本原理见公式(1)和公式(2)。

$$POC = (OC/EC)_{pri} \times EC + N \quad (1)$$

$$SOC = OC - POC \quad (2)$$

式中:$(OC/EC)_{pri}$ 为一次碳比率估算值,对于特定的燃烧源,其代表的是燃烧过程中直接排放的 OC 与 EC 的比值;$(OC/EC)_{pri} \times EC$ 为一次燃烧源排放的 EC 的伴生 OC;N 是常数项,表示一次非燃烧源排放的 OC,例如制动器、橡胶轮胎磨损等过程。

通常认为,不同季节 OC 中的 SOC 含量存在明显差别[19]。EC 示踪法的不足之处是 OC、EC 的排放浓度因源而异,且在监测点测得的初级 OC/EC 值受气象条件、昼夜等多种因素的影响。本文为了评估这种差异性变化和弥补上述不足,获取最能反映道路移动源含碳气溶胶污染情况的道边站数据,尽可能减少其他源的贡献,对特定条件下的高时间分辨率监测数据进行筛选处理,利用 BP 神经网络模型模拟人脑神经元之间的相互作用,实现信息处理和学习,从而较好地捕捉气象要素与大气污染物之间的内在规律[20],削弱季节和时段对样品 SOC 估算的影响。模型构建数据的筛选条件包括:①所选取的数据类型为小时值,以快速、准确反映含碳组分的浓度变化。②所选取的小时值数据对应的当天空气质量为优,以保证所采集数据中的 SOC 在 OC 中的占比极低,此时利用 EC 示踪法计算得到的 $(OC/EC)_{pri}$ 更具科学性。③所选取的小时值数据组中的 OC、EC 浓度之间具有强相关性($r>0.80$),以减少非道路移动源排放的影响。

选取满足上述条件且 OC/EC 值最小的 5 个样本,用其 OC 和 EC 浓度值作线性回归分析。以该回归方程的斜率为 $(OC/EC)_{pri}$,截距为 N,代入公式(1)即可计算得到 POC 浓度。在此基础上,以小时值对应的影响因素(风向、温度、风速、相对湿度[24],大型和小型机动车流量,$PM_{2.5}$ 和 O_3 浓度[25])为输入数据,POC 浓度为输出数据,经数据归一化处理和变量筛选后,构建 BP 神经网络模型,利用 OC=POC+SOC 计算得到与 POC 浓度相对应的 SOC 小时浓度,以及 SOC 在 OC 中的占比。

2 结果与讨论

2.1 $PM_{2.5}$ 及其碳质组分浓度的时间变化特征

2.1.1 $PM_{2.5}$、OC 和 EC 浓度的时序变化特征

图 1 展示了武汉市三环线快速路道边站环境空气中的 $PM_{2.5}$ 浓度,以及 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 浓度的日、月和季节变化趋势。从图 1 可知,OC 和 $PM_{2.5}$ 的日均浓度均具有明显的季节变化特征,呈现为夏季(6—8 月)与秋季(9—11 月)偏低,冬季(12 月及 1—2 月)与春季(3—5 月)偏高。相比 OC 日均浓度,EC 日均浓度在四季的变化特征并不十分明显。OC 和 EC 日均浓度在全年的变化范围分别为 1.51~18.81 μg/m³ 和 0.33~6.35 μg/m³。

从图 1(a)可知,研究期间,OC 和 EC 浓度的变化趋势与 $PM_{2.5}$ 浓度的变化趋势基本一致,这表明 OC 和 EC 总体上与 $PM_{2.5}$ 具有相同的来源。同时,OC 浓度大于 EC 浓度,EC 浓度变化相对平缓,这与化石燃料燃烧的 OC 和 EC 排放特征一致[23]。从图 1(b)和图 1(c)可知,OC、EC、$PM_{2.5}$ 浓度在冬季均出现了最大值,分别为 18.81、6.35、201.00 μg/m³,这可能与冬季气温较低,导致凝结在 $PM_{2.5}$ 上的 OC 物质不易挥发和燃烧不充分有关[23,26]。而夏季频繁降雨带来的清除作用和良好的大气扩散条件,导致污染物浓度整体较低。然而,OC 与 EC 浓度在各季节的变化幅度并不一样,这表明道边站环境空气中 OC 和 EC 的来源可能并不完全相同。

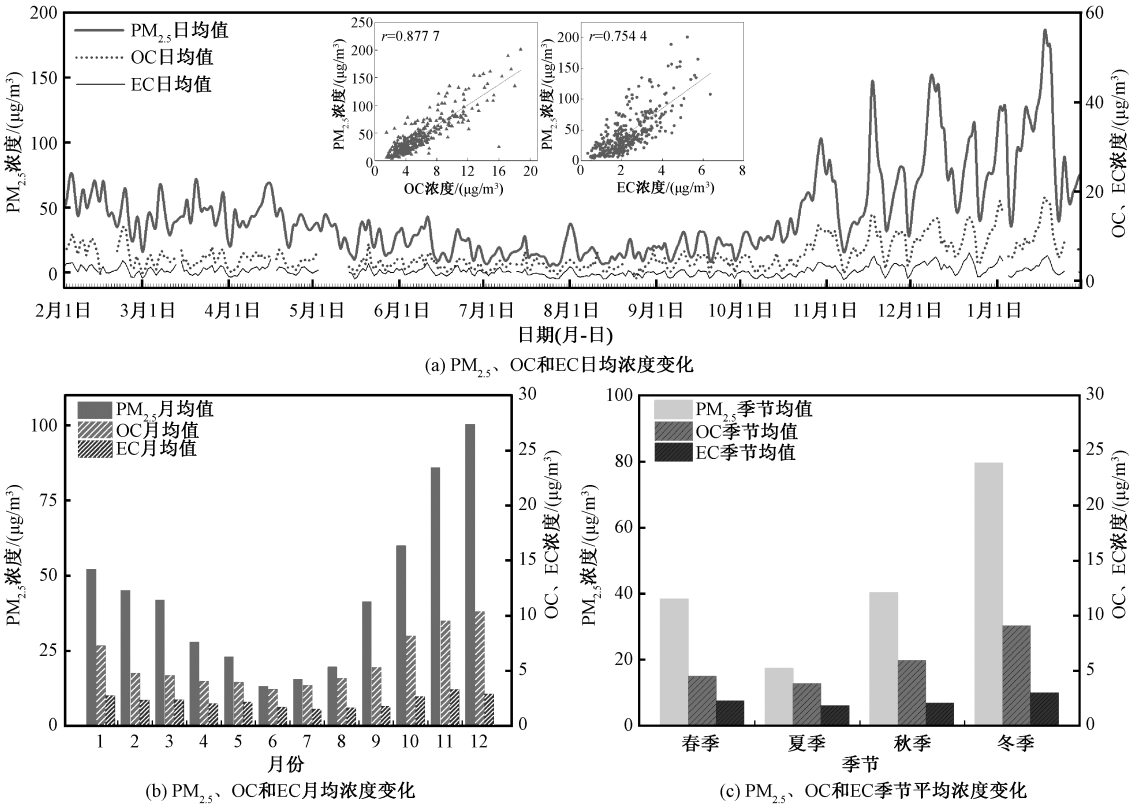

图 1 道边站 $PM_{2.5}$、OC 和 EC 浓度的时间序列变化

Fig. 1 Time series variations of $PM_{2.5}$, OC and EC concentrations at roadside stations

2.1.2 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 组分的季节相关性

为解释 OC 和 EC 浓度四季变化不一样的现象,开展了道边站不同季节 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 浓度间的 Pearson 相关性分析,以及 P 值在 0.01 水平上的显著性检验,借此初步判断其来源的相似性。若 OC 与 EC 的相关性很强,表明两者拥有相似的排放源[23,27]。同时,结合公式(1)和公式(2),得到如公式(3)所示的 OC 与 EC 间的回归分析方程,即:

$$\begin{aligned} OC &= POC + SOC \\ &= (OC/EC)_{pri} \times EC + N + SOC \\ &= a \times EC + b \end{aligned} \quad (3)$$

式中:a 是回归分析方程的斜率,表示不同燃烧源一次排放对 OC 的贡献,反映了污染源类型的不同[23],其值与瞬时燃烧条件(包括燃料类型、燃烧温度和工作模式)密切相关;b 是常数,其绝对值越大,说明非燃烧源(如橡胶轮胎的磨损、SOC 的形成等)对 OC 的贡献越大。因此,可根据 a 和 b 的相对大小来判断 $PM_{2.5}$ 中碳质气溶胶的来源。

图 2 是 OC 和 EC 在 4 个季节的相关性分析结果。由图 2 可知,OC 和 EC 浓度在不同季节的相关性存在明显差异,尤其是夏季和秋季。其中,秋季 OC 和 EC 间的相关性最强,相关系数 r = 0.965 1,两者间呈现出极强的正相关性,表明 OC 和 EC 的来源很相似。此时,其拟合程度达到了 0.931 5。春季、冬季 OC 和 EC 间的相关系数分别为 0.884 0、0.901 7,表明春季、冬季 OC 和 EC 间也呈现出极强的正相关性。此外,其拟合程度分别为 0.781 5 和 0.813 2,比秋季的拟合程度低 13% ~ 16%。夏季 OC 和 EC 间的相关系数为 0.652 5,尽管也呈现出强的正相关性,但两者间的拟合程度只有 0.425 8。因此,从春、夏、秋、冬四季 OC 和 EC 间的相关系数数值大小来看,道边站 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的主要来源相似,尤其是在春季、秋季和冬季。这表明 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的主要来源均是道路机动车尾气排放。同时,从决定系数(R^2)数值大小来看,秋季 OC 和 EC 的主要来源几乎一致;夏季 OC 和 EC 除了有与秋季相同的来源外,还存在另外一个主要来源;春季和冬季也存在另一个主要来源,尤其是 OC。由此推断,大气氧化作用生成 SOC 可能是道边站大气 $PM_{2.5}$ 中 OC 的另一个主要来源,这可能也是夏季决定系数明显小于其他季节的重要原因,或许与武汉夏季强烈的大气光化学反应有关[28]。

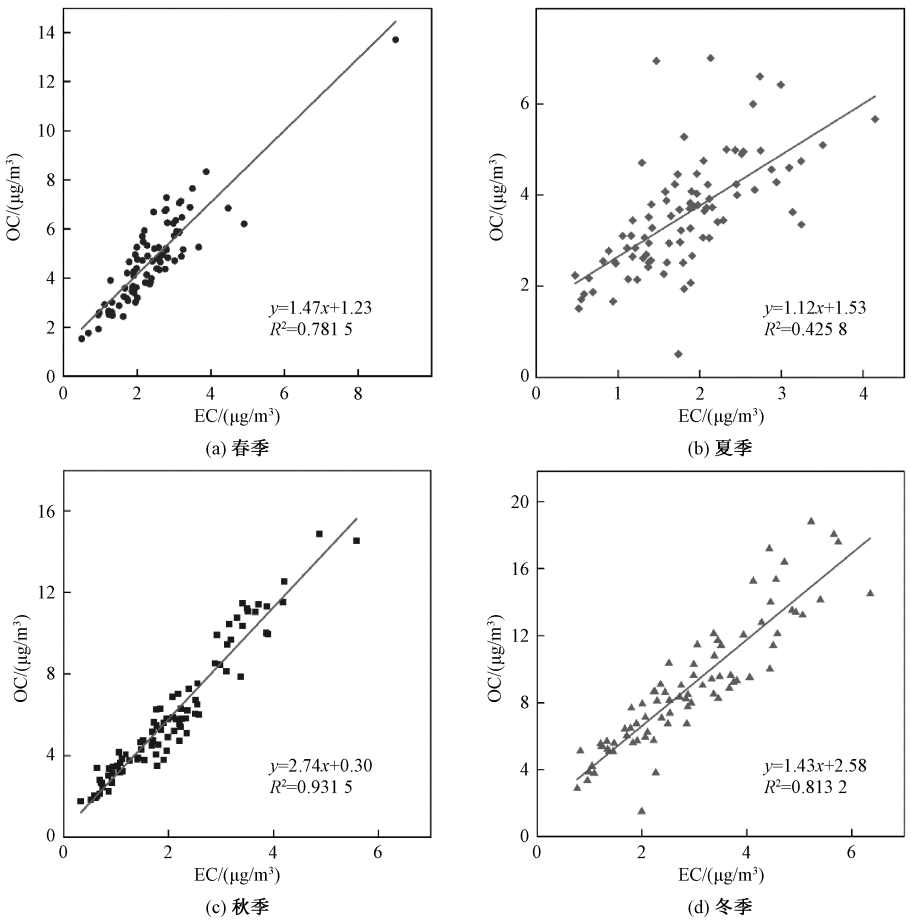

图 2 道边站四季 OC、EC 间的相关关系散点图

Fig. 2 Scatter plot of correlation between OC and EC in four seasons

对比图 2 所示回归方程中 a 和 b 的大小可知,a 的最大值和 b 的最小值均出现在秋季,分别是 2.74 和 0.30,表明道边站区域秋季 $PM_{2.5}$ 中的 OC 主要来源于一次排放,非燃烧源对 OC 的贡献很小。然而,夏季的 a 值为 1.12,虽在四季中最小,但 b 值显著大于秋季和春季,表明夏季 $PM_{2.5}$ 中 OC 的来源与秋季、春季存在明显不同,除了一次来源外,还存在二次来源,推测是经大气光化学氧化作用生成。春季和冬季的 a 值虽然接近,分别为 1.47 和 1.43,但 b 值差异较大,分别为 1.23 和 2.58,表明春季和冬季虽然均以燃烧源的贡献为主,但非燃烧源对冬季 OC 的贡献比春季大。对此,可以从道边站春季和冬季 $PM_{2.5}$ 与 PM_{10} 浓度比值($PM_{2.5}/PM_{10}$)的不同(分别为 0.44 和 0.66)进行解释。武汉市冬季较为寒冷,平均温度为 8.2 ℃。较低的气温有利于冷凝形成二次气溶胶[28],使得冬季颗粒物以 $PM_{2.5}$ 为主。同时,武汉市冬季日平均相对湿度为 73.67%,风速在 0~1.5 m/s 范围的占比高达 88.5%。这种气象条件不利于污染物的扩散,使得冬季以 $PM_{2.5}$ 为首要污染物的污染天数占比高达 82.2%。然而,春季相对温暖湿润,日平均气温为 17.0 ℃,日平均相对湿度为 79.5%,风速在 0~1.5 m/s 范围的占比为 47.1%。因此,春季的污染物扩散条件优于冬季,颗粒物以 PM_{10} 为主,以 $PM_{2.5}$ 为首要污染物的污染天数占比比冬季低 16.50%。综上,春、冬季气象条件的差异导致非燃烧源对 $PM_{2.5}$ 中 OC 的贡献出现了较大差异。

2.2 $PM_{2.5}$ 中 POC 和 SOC 浓度的季节变化特征

从 OC 和 EC 浓度的四季变化特征来看,对于道边站空气中的 $PM_{2.5}$,其 OC 中既有一次排放的 POC,也有二次生成的 SOC。由于 POC 与 EC 的来源及浓度相对稳定,结合公式(2)可知,不同季节 OC 中的 SOC 浓度存在明显差别[29]。通过筛选满足一定条件的数据构建 BP 神经网络模型,基于 OC = POC + SOC 计算得到与 POC 浓度相对应的 SOC 小时浓度,以及 SOC 在 OC 中的占比(SOC/OC)。借此计算结果,绘制了如图 3 所示

的 POC、SOC 以及 SOC/OC 在研究时段内的变化特征图。

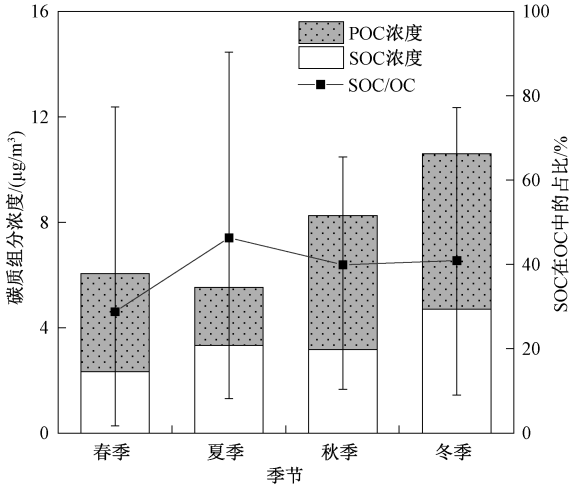

图 3 POC、SOC 以及 SOC/OC 在不同季节的变化特征

Fig. 3 Variation characteristics of POC, SOC and SOC/OC in different seasons

由图 3 可知,三环线道边站四季空气 $PM_{2.5}$ 中 POC 和 SOC 的平均浓度分别为:春季,3.71 μg/m³ 和 2.33 μg/m³;夏季,2.20 μg/m³ 和 3.33 μg/m³;秋季,5.10 μg/m³ 和 3.16 μg/m³;冬季,5.89 μg/m³ 和 4.70 μg/m³。上述结果低于文献中的武汉市洪山中心城区大气 $PM_{2.5}$ 中 POC 和 SOC 的含量[30]。春、秋和冬季空气 $PM_{2.5}$ 中 POC 的浓度均明显大于夏季,这与夏季气温高,燃料燃烧更充分有关。另外,只有夏季的 SOC 浓度大于 POC 浓度,这可能是由于夏季的光化学氧化作用明显强于秋、冬和春季。春、秋、冬季 POC 和 SOC 的浓度变化趋势,与 OC 和 EC 间的 Pearson 相关系数变化趋势一致,表明道边站区域春、秋和冬季空气 $PM_{2.5}$ 中 OC 的来源确实以机动车一次排放为主。而夏季则呈现出不同的变化特征,表现为 $PM_{2.5}$ 中 SOC 的浓度大于 POC 的浓度,表明道边站区域夏季空气 $PM_{2.5}$ 中的 OC 主要来源于二次生成,其次才是机动车一次排放。这可能也正是夏季 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 间的决定系数只有 0.425 8 的原因。上述现象在北京等机动车保有量大的超大或特大城市也曾出现过[31]。

图 3 显示,春、夏、秋、冬季 $PM_{2.5}$ 的 SOC/OC 值分别为 0.29、0.46、0.40、0.41,呈现出夏季>冬季>秋季>春季的变化特点,表明夏季 $PM_{2.5}$ 中 SOC 的浓度大于其他季节。这可能与夏季大气氧化作用较强有直接关系,也是图 2 所示夏季 OC 和 EC 相关性较差的原因。同时,除秋季外,SOC 浓度呈现出的冬季>夏季>春季的变化特征,与图 2 所示的 OC 和 EC 间的线性回归常数 b 值的变化特征一致,表明道边站 $PM_{2.5}$ 中 SOC 的来源除了大气氧化作用外,可能还有道路机动车行驶过程中的轮胎与刹车磨损等其他非燃烧源的贡献[32]。

2.3 典型污染天气下 SOC 浓度随 O_3 及 $PM_{2.5}$ 浓度的变化特征

SOC 是大气氧化作用的产物之一,其浓度与大气中的氧化性物质含量有密切关联,尤其是在夏季和初秋季节的晴朗天气下[33]。为了探讨典型污染天气下含碳气溶胶与 O_3 及 $PM_{2.5}$ 间的相互关系,本文统计并计算了 2021 年 1 月 31 日至 2022 年 2 月 1 日期间的研究区 O_3、$PM_{2.5}$ 及 SOC 浓度分布情况,发现当发生以 O_3 为首要污染物的污染天气时[空气质量指数(AQI)≥101],$PM_{2.5}$ 中 SOC 的浓度是空气质量为优(AQI≤50)时的 1.85 倍以上,SOC 在 OC 中的占比通常也高于优等级;当发生以 $PM_{2.5}$ 为首要污染物的污染天气时,$PM_{2.5}$ 中 OC 的浓度是优等级的 1.41 倍以上。以 2021 年 6 月 22 日(夏季,晴天,首要污染物为 O_3,AQI 为 132)和 12 月 24 日(冬季,晴天,首要污染物为 $PM_{2.5}$,AQI 为 175)为例,研究了 SOC 浓度随环境空气 O_3、$PM_{2.5}$ 浓度的变化特征,结果如图 4 所示。

由图 4(a)可知,在夏季 O_3 典型污染日,OC 浓度总体随 O_3 浓度的快速升高而缓慢增加,随 O_3 浓度的下降而迅速降低。SOC 浓度变化与 OC 浓度变化基本一致,但存在滞后性,SOC 浓度变化滞后于 O_3 浓度变化。上述特征符合 SOC 的生成变化规律,因为 SOC 是 O_3 的氧化产物,尤其是在夏季,而这也是图 3 所示夏季 $PM_{2.5}$ 的 SOC/OC 值大于其他季节的主要原因。由图 4(b)可知,在冬季 $PM_{2.5}$ 典型污染日,OC 和 SOC 浓度均与 $PM_{2.5}$ 浓度呈现出一致的变化趋势,即 OC 和 SOC 浓度随 $PM_{2.5}$ 浓度的上升而上升,随 $PM_{2.5}$ 浓度的下降而下降。

对照图 4(a)与图 4(b)可知,夏季 SOC 浓度的变化趋势与冬季存在显著差异。不管是昼间还是夜间,夏季 O_3 浓度的微小变化均会引起 SOC 浓度的迅速变化,但冬季 $PM_{2.5}$ 浓度变化所引起的 SOC 浓度变化则较小。不同于夏季昼间光化学反应使得 SOC 浓度在午后达到峰值,冬季 SOC

和 OC 浓度峰值均出现在夜间的 $PM_{2.5}$ 浓度高值时段,原因可能是夜间温度低且湿度高,促进了亲水性有机物在颗粒物表面的非均相氧化反应,从而形成二次有机化合物[26]。

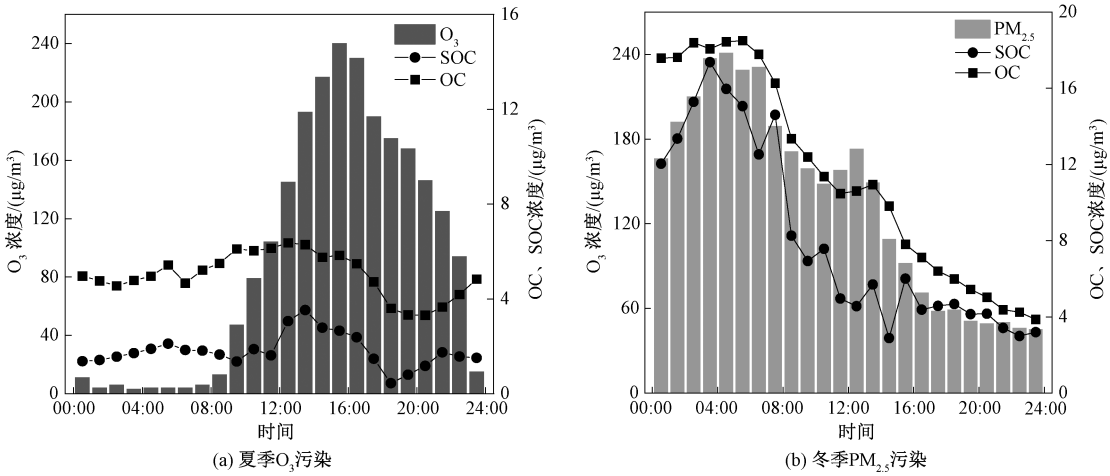

图 4 不同污染发生期间 $PM_{2.5}$ 中 SOC、OC 浓度的日变化特征

Fig. 4 Daily variation characteristics of SOC and OC concentrations in $PM_{2.5}$ during different pollution periods

2.4 碳质组分浓度与机动车流量之间的关系

2.4.1 SOC、POC 浓度与机动车流量之间的关系

机动车尾气排放是城市空气 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 组分的主要来源之一,其排放量与路面机动车流量密切相关。为了探讨 SOC、POC 浓度与车流量之间的相互关系,本文统计并计算了 2021 年 8 月 15 日和 30 日两个空气质量优良天的 $PM_{2.5}$ 中 POC、SOC 浓度与车流量在一天中的分布情况,结果如图 5 所示。其中:8 月 15 日的首要污染物为 O_3,峰值浓度(97 μg/m³)出现在 15:00;由于出现新冠疫情防控引发的交通管制,8 月 15 日道边站交通断面的日均车流量仅为 1 608 辆/h。8 月 30 日的首要污染物也为 O_3,峰值浓度(82 μg/m³)出现在 13:00;交通恢复至常态水平,道边站交通断面的日均车流量为 4 215 辆/h。这两日相对应的 OC 日均浓度分别为 3.05 μg/m³ 和 4.36 μg/m³(峰值浓度分别为 5.28 μg/m³ 和 9.48 μg/m³),EC 日均浓度分别为 1.16μg/m³ 和 1.96μg/m³。8 月 30 日 OC 和 EC 日均浓度分别是 8 月 15 日 OC 和 EC 日均浓度的 1.43 倍和 1.69 倍,原因之一是 30 日的机动车流量出现了明显增加,总交通流量是 15 日的 2.62 倍;另一个原因可能是 30 日的大气氧化作用强于 15 日,导致有更多的 SOC 生成。此外,8 月 30 日的气温比 8 月 15 日高得多,理论上其 O_3 浓度应该大于 8 月 15 日,但实际监测结果却相反。

由图 5(a)可知,8 月 15 日 POC 浓度相对稳定,其变化与机动车总流量变化具有一致性,因此,POC 主要来源于机动车尾气的一次排放,并在 OC 中占主要部分。SOC 浓度在一天中的变化幅度较大,峰值分别出现在午后与日落后。其中,前者是在较高温度和较强光照条件下发生的光化学反应所致,后者则可能是 POC 积累引发的相反应和转化过程所致。由图 5(b)可知,8 月 30 日 POC、SOC 浓度有显著变化,POC 浓度变化与机动车总流量变化具有一致性。POC、SOC 浓度峰值都出现在早高峰时段(08:00—11:00),这可能是大量机动车尾气排放所致。此时,机动车排放的 OC 中的 SOC 的比重上升,即 SOC/OC 值变大。

对照图 5(a)与图 5(b)可知,O_3 浓度的日变化趋势与机动车流量的变化趋势基本一致,但 O_3 浓度峰值的出现时间均滞后于机动车流量峰值。这是因为机动车尾气排放到大气环境中后,仅在适当条件下才能发生大气化学反应,尤其是光化学反应。另外,对比均是晴朗天气的 8 月 15 日与 8 月 30 日的气温、大气 O_3 浓度峰值及机动车流量变化情况发现,机动车流量高低与 O_3 浓度峰值大小之间的对应关系不明显,原因可能是在发生光化学反应生成 O_3 的同时,发生了可生成 SOC 的大气化学反应,从而消耗了部分 O_3。因此,无法简单认为夏季机动车流量与大气 O_3 浓度间呈现正相关性。

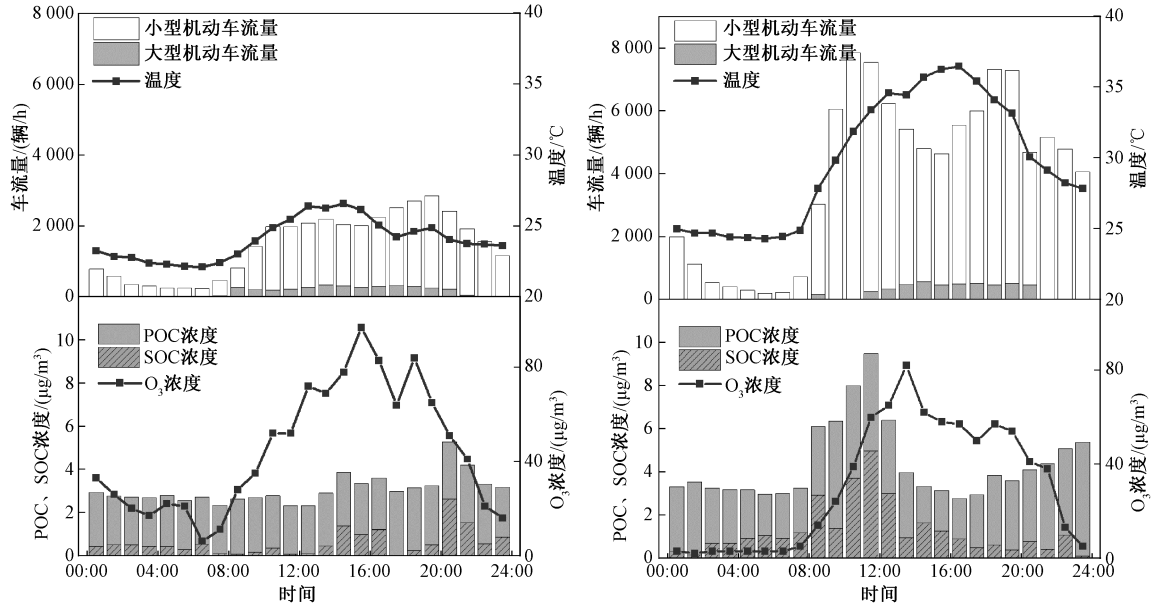

图 5 SOC、POC 浓度和机动车流量的变化曲线

Fig. 5 Variation curves of SOC and POC concentrations and motor vehicle flow

2.4.2 不同时段碳质组分浓度与机动车流量之间的关系

为分析图 5 所示一天中的不同时间段的 POC、SOC 浓度变化与机动车流量变化之间的关系,针对 2021 年 1 月 31 日至 2022 年 2 月 1 日监测数据,按照每日车流量峰值和谷值的出现频率,将一天分为 07:00—13:00、13:00—20:00、00:00—07:00、20:00—24:00 四个时间段,分别代表上午和下午出行高峰时段,以及凌晨和夜间出行低谷时段。其中,小型机动车和大型机动车的峰值流量分别为 10 168 辆/h 和 896 辆/h,通常出现在 10:00 和 19:00 附近,而在 00:00—04:00 还经常出现机动车流量为 0 辆/h 的情况。在此基础上,开展了一年四季每日不同时间段内 OC 浓度与机动车流量间的相关性分析,具体分析结果如表 1 所示。

表 1 不同时间段机动车流量与 OC 浓度间的回归分析

Table 1 Regression analysis of vehicle flow and OC concentration in different time periods

时段	春季		夏季		秋季		冬季	
	相关系数	车流量均值/(辆/h)	相关系数	车流量均值/(辆/h)	相关系数	车流量均值/(辆/h)	相关系数	车流量均值/(辆/h)
00:00—07:00	0.908	484	0.819	635	0.971	496	0.934	258
07:00—13:00	0.876	4 601	0.622	5 455	0.966	5 084	0.931	4 930
13:00—20:00	0.857	5 762	0.576	5 155	0.952	5 084	0.936	6 375
20:00—24:00	0.915	3 077	0.660	3 549	0.969	3 388	0.940	2 148

由表 1 可知,夏季的相关系数均最低,说明夏季每日 OC 浓度难以通过自变量解释,原因是大气光化学作用是引起夏季 OC 浓度变化的主要因素。秋季的相关系数均最大,主要是因为秋季相对于春夏季更为干燥少雨,OC 主要来源于机动车排放。同时,在 4 个时间段内,除了冬季不明显外,其余季节的出行高峰时段的相关系数均低于出行低谷时段,表明机动车流量确实会影响 OC 浓度的大小。此外,由于出行高峰时段对应的大部分时间属于昼间,而昼间 OC 浓度受光化学反应影响比夜间大,因而出行高峰时段的相关系数均低于大部分时间属于夜间的出行低谷时段。

2.4.3 SOC/OC 值与机动车流量之间的关系

从图 3 可知,SOC/OC 值具有明显的季节性变化特征,这种变化特征应该也与该交通断面的机动车流量有关。为此,本文采用 EC 示踪法和 BP 神经网络相结合的方法,以四季的平均气温、相对湿度、风向、风速、$PM_{2.5}$ 与 O_3 浓度等为初始

条件,模拟了不同季节 OC、SOC 浓度随着机动车流量的变化情况,拟合出相应条件下的 OC、SOC 浓度,计算出 SOC/OC 值,并绘制了如图 6 所示的 SOC/OC 值随机动车流量变化曲线。

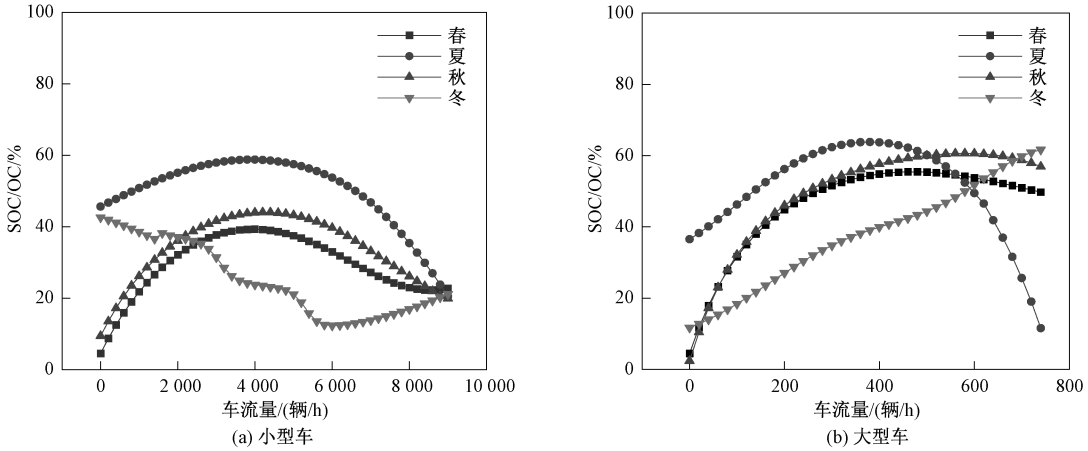

图 6 不同季节的 SOC 占比随着大型和小型机动车流量的变化情况

Fig. 6 The proportion of SOC in different seasons varies with the daily flow of large and small motor vehicle

由图 6 可知,在车流量为 0 辆/h 时,各季节的 SOC/OC 值存在一定差异,这是由于不同季节的空气 $PM_{2.5}$ 背景浓度不同。此时,三环线道路空气 $PM_{2.5}$ 浓度不受机动车的影响。随着机动车流量的增加,不同季节 SOC/OC 值呈现出的变化趋势既有相似性,也存在一定的差异性。

对于小型机动车而言,在一定范围内,随着机动车流量的增加,春、夏、秋季的 SOC/OC 值也随之增大,并在机动车流量达到 4 500 辆/h 时升至该季节的最大值。对照表 1 可知,春、夏、秋季出行高峰时段的机动车平均车流量均大于 4 500 辆/h,加之大气化学反应强度尤其是光化学反应强度大于冬季,SOC 的生成量亦大于冬季,因此,春、夏、秋季 SOC/OC 值随机动车流量的增加而增大。同时,由图 1 可知,冬季 $PM_{2.5}$ 中的 OC 浓度大于春、夏、秋季,使得冬季 SOC/OC 值小于其余季节。而且随着机动车流量的增加,机动车排放的 $PM_{2.5}$ 及 OC 的量也增大,因此,冬季 SOC/OC 值随车流量的增加呈现出下降趋势,只有当机动车流量达到 6 000 辆/h 时才出现了上升趋势。另外,夏季 SOC/OC 值的下降速率明显大于春、秋季,原因是夏季的光化学反应强于春、秋季节,而机动车流量的第二个峰值出现在 19:00 左右,此时昼间光强最弱。

对于大型机动车而言,春、秋季 SOC/OC 值呈现出先快速增加后缓慢减小的变化趋势,这可能与武汉市春、秋季节的气温相差不大(平均温度分别为 19.5 ℃和 17.0 ℃)有关。

对照图 6(a)和图 6(b)可知,相同季节的 SOC/OC 值随小型和大型机动车流量的增大表现出的变化趋势存在差异。分析其原因:一是前者通常以汽油为燃料,后者通常以柴油为燃料,而在相同条件下,汽油往往比柴油燃烧更充分;二是柴油机动车的 $PM_{2.5}$ 和 OC 排放因子均比汽油机动车大[12-13],其排放的 NO_x 和 VOCs 也能够显著促进 SOC 的产生[20];三是武汉市规定,三环线道路在 07:00—20:00 期间禁止重型货车通行,而其他机动车仍可通行。另外,图 6 中的春、夏、秋季 SOC/OC 值先增大后减小的原因之一是 OC 排放量会随车流量的增大而增多,而 SOC 通常并不会与 OC 同步增加[20]。

2.5 讨论

已有研究成果与本文见解同中有异。从共同点来看,部分地区 OC 和 EC 浓度都在冬季达到最高,而夏季最低[27,34],且冬季 OC 与 EC 浓度的日变化趋势与本研究很相似[23,32],都呈现为早晚高、午后低。但在这些研究中,机动车并非为首要污染源,说明气象因素对 $PM_{2.5}$ 中碳质组分浓度变化的影响不容忽略。从 SOC/OC 差异来看,保定市和南京市在春冬季的排放源以燃烧源为主,加之污染物难以扩散,导致 SOC/OC 值在春冬季最高[35-36]。而贵阳市[37]和本研究中的武汉市则是在夏季最高,说明道路移动源排放的含碳气溶胶在夏季特定气候环境中的二次转化更强。不少

研究对 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的化学组成进行了分析,但本文未涉及,原因是相关数据缺乏筛选基础,难以实现深入分析研究。已有分析研究均表明:在不同的燃料类型、运行工况、老化程度下,汽车尾气中的碳质气溶胶的种类和排放量差异较大;制动器、橡胶轮胎磨损产生的非燃烧源排放难以忽略;机动车排放源对 OC、EC 的总体贡献逐渐占据更重要的位置。因此,后期基于本文数据,进一步开展 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的化学分析和对比,可以确保分析结果更加客观合理,也能间接印证 EC 示踪法和 BP 深度学习方法的可行性。

3 结论

本文以武汉市三环线城市快速路移动源排放为研究对象,探讨了在不同季节、不同时间段和不同首要污染物情形下,机动车排放对大气含碳气溶胶浓度的影响,并得出以下主要结论:

1)道边站空气 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的季节差异明显,其中碳质组分浓度的季节变化是气象因素和机动车排放共同作用的结果。春、秋两季的机动车一次排放,夏季的大气光化学作用,冬季的夜间不利气象条件,是引起相关季节碳质组分浓度变化的主要因素。

2)不能忽视 OC 二次生成对于碳质组分浓度变化的贡献。在 OC 组分中,SOC 的占比多在 30%以上。在夏季,环境空气 $PM_{2.5}$ 中的 OC 以二次生成为主要来源,且午后光化学反应对 SOC 生成具有重要影响。在冬季,$PM_{2.5}$ 中含碳组分的浓度很高,且 OC、SOC 浓度均与 $PM_{2.5}$ 浓度呈现出相同的变化趋势,二次污染通常集中出现在温度低且湿度高的夜间。

3)机动车排放对区域环境空气 $PM_{2.5}$ 中 OC 含量的增长有一定贡献,特别是表现在春、秋两季的一次排放上。受多种因素影响,不同车流量下的 SOC 浓度变化存在显著差异。

参考文献(References):

[1] 史璐涵,张颖仪,KUNWAR Bhagawati,等. 广州市城区站点冬季 $PM_{2.5}$ 时间变化及碳氮同位素组成特征[J]. 中国环境监测,2023,39(1):81-91.
SHI Luhan,ZHANG Yingyi,KUNWAR Bhagawati,et al. Temporal Variation of $PM_{2.5}$ and Its Carbon and Nitrogen Isotopic Composition at an Urban Site in Guangzhou in Winter [J]. Environmental Monitoring in China,2023,39(1):81-91.

[2] QIN D S,GAO C Y. Control Measures for Automobile Exhaust Emissions in $PM_{2.5}$ Governance [J]. Discrete Dynamics in Nature and Society,2022(1):8461406.

[3] KIM S W,HEO J,BAE M S,et al. $PM_{2.5}$ Source Apportionment in Seoul,Korea:A Comparison of PMF and SMP Receptor Modeling Results [J]. International Journal of Environmental Science and Technology,2022,19:1-10.

[4] HAMA S,OUCHEN I,WYCHE K P,et al. Carbonaceous Aerosols in Five European Cities:Insights into Primary Emissions and Secondary Particle Formation [J]. Atmospheric Research,2022,274:106180.

[5] 何雨璇,常运华,张和艳,等. 基于隧道 $PM_{2.5}$ 取样研究南京市机动车尾气颗粒物排放特征[J]. 环境科学学报,2021,41(11):4 430-4 438.
HE Yuxuan,CHANG Yunhua,ZHANG Heyan,et al. Emission Characteristics of Particulates Emitted by Motor Vehicles in Nanjing Based on $PM_{2.5}$ Sampling in Tunnel [J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2021,41(11):4 430-4 438.

[6] GENTNER D R,ISAACMAN G,WORTON D R,et al. Elucidating Secondary Organic Aerosol from Diesel and Gasoline Vehicles Through Detailed Characterization of Organic Carbon Emissions [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences,2012,109(45):18 318-18 323.

[7] ROBINSON A L,DONAHUE N M,SHRIVASTAVA M K,et al. Rethinking Organic Aerosols:Semivolatile Emissions and Photochemical Aging [J]. Science,2007,315(5 816):1 259-1 262.

[8] CHIRIZZI D,CESARI D,GUASCITO M R,et al. Influence of Saharan Dust Outbreaks and Carbon Content on Oxidative Potential of Water-Soluble Fractions of $PM_{2.5}$ and PM_{10} [J]. Atmospheric Environment,2017,163:1-8.

[9] VELALI E,PAPACHRISTOU E,PANTAZAKI A,et al. Redox Activity and *in Vitro* Bioactivity of the Water-Soluble Fraction of Urban Particulate Matter in Relation to Particle Size and Chemical Composition [J]. Environmental Pollution,2016,208:774-786.

[10] LIANG C S,DUAN F K,HE K B,et al. Review on Recent Progress in Observations,Source Identifications,and Countermeasures of $PM_{2.5}$ [J]. Environment International,2016,86:150-170.

[11] DUSEK U, HITZENBERGER R, KASPER-GIEBL A, et al. Sources and Formation Mechanisms of Carbonaceous Aerosol at a Regional Background Site in the Netherlands: Insights from a Year-Long Radiocarbon Study [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, 17(5): 3 233-3 251.

[12] 黄成,胡磬遥,鲁君. 轻型汽油车尾气 OC 和 EC 排放因子实测研究[J]. 环境科学, 2018, 39(7): 3 110-3 117.
HUANG Cheng, HU Qingyao, LU Jun. Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-Duty Gasoline Vehicles[J]. Environmental Science, 2018, 39(7): 3 110-3 117.

[13] 胡辉,张靳杰,刘晓勇,等. 机动车尾气颗粒物中的碳质组分排放特征研究[C]//中国环境科学学会. 2019 中国环境科学学会科学技术年会论文集(第一卷). 北京:《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司, 2019: 1 079-1 085.

[14] 王果,迪丽努尔·塔力甫,买里克扎提·买合木提,等. 乌鲁木齐市 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{2.5\sim10}$ 中碳组分季节性变化特征[J]. 中国环境科学, 2016, 36(2): 356-362.
WANG Guo, DILNUR Talip, MAILIKEZHATI Maihemuti, et al. Seasonal Changes of Carbonaceous Speeies in $PM_{2.5}$, $PM_{2.5\text{-}10}$ in Urumqi [J]. China Environmental Science, 2016, 36(2): 356-362.

[15] FREIRE S M, RELVAS H, LOPES M. Impact of Traffic Emissions on Air Quality in Cabo Verde [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2020, 192(11): 726.

[16] WU C L, HE H D, SONG R F, et al. Prediction of Air Pollutants on Roadside of the Elevated Roads with Combination of Pollutants Periodicity and Deep Learning Method [J]. Building and Environment, 2022, 207: 108436.

[17] ZHOU Z H, TAN Q W, LIU H F, et al. Emission Characteristics and High-Resolution Spatial and Temporal Distribution of Pollutants from Motor Vehicles in Chengdu, China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2019, 10(3): 749-758.

[18] WANG H, WU Y, ZHANG K M, et al. Evaluating Mobile Monitoring of On-Road Emission Factors by Comparing Concurrent PEMS Measurements [J]. Science of the Total Environment, 2020, 736: 139507.

[19] LIAO K R, CHEN Q, LIU Y, et al. Secondary Organic Aerosol Formation of Fleet Vehicle Emissions in China: Potential Seasonality of Spatial Distributions [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(11): 7 276-7 286.

[20] SUI X, XU B, YAO J, et al. New Insights into Secondary Organic Aerosol Formation at the Air-Liquid Interface [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(1): 324-329.

[21] GHADIMI S, ZHU H W, DURBIN T D, et al. The Impact of Hydrogenated Vegetable Oil (HVO) on the Formation of Secondary Organic Aerosol (SOA) from In-Use Heavy-Duty Diesel Vehicles [J]. Science of the Total Environment, 2022, 822: 153583.

[22] 孙宝磊,孙晶,张朝能,等. 基于 BP 神经网络的大气污染物浓度预测[J]. 环境科学学报, 2017, 37(5): 1 864-1 871.
SUN Baolei, SUN Hao, ZHANG Chaoneng, et al. Forecast of Air Pollutant Concentrations by BP Neural Network [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(5): 1 864-1 871.

[23] 徐娇,张英磊,冯银厂,等. 我国典型细颗粒物排放源单颗粒质谱特征对比研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42(5): 83-94.
XU Jiao, ZHANG Yinglei, FENG Yinchang, et al. Single Particle Mass Spectra of Typical Fine Particulate Matter Sources in China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(5): 83-94.

[24] 张淳,高飞,高艳芬,等. 新冠疫情管控期间西安细颗粒物中碳组分浓度变化特征[J]. 中国环境监测, 2023, 39(3): 67-77.
ZHANG Chun, GAO Fei, GAO Yanfen, et al. Characteristic of Carbon Components Concentration Variation in Fine Particles in Xi'an During COVID-19 Pandemic Control Period [J]. Environmental Monitoring in China, 2023, 39(3): 67-77.

[25] 程龙,魏桢,董昊,等. 合肥市冬季细颗粒物中碳组分特征分析[J]. 中国环境监测, 2023, 39(2): 87-94.
CHENG Long, WEI Zhen, DONG Hao, et al. Analysis of Carbon Composition Characteristics of Fine Particulate Matter in Winter in Hefei [J]. Environmental Monitoring in China, 2023, 39(2): 87-94.

[26] SAFFARI A, HASHEMINASSAB S, SHAFER M M, et al. Nighttime Aqueous-Phase Secondary Organic Aerosols in Los Angeles and Its Implication for Fine Particulate Matter Composition and Oxidative Potential [J]. Atmospheric Environment, 2016, 133: 112-122.

[27] 冯婷,蔡一鸣,李振亮,等. 重庆市典型城区 $PM_{2.5}$ 含碳气溶胶季节变化和来源解析[J]. 环境科学学

报,2021,41(5):1 703-1 717.
FENG Ting,CAI Yiming,LI Zhenliang,et al. Seasonal Variation and Source Apportionment of $PM_{2.5}$ Carbonaceous Aerosol in a Typical Urban Area of Chongqing [J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2021,41(5):1 703-1 717.

[28] 张帆. 武汉大气 $PM_{2.5}$ 的化学特性及其在典型灰霾过程中的污染特征[D]. 武汉:武汉大学,2014.

[29] 成海容,王祖武,冯家良,等. 武汉市城区大气 $PM_{2.5}$ 的碳组分与源解析[J]. 生态环境学报,2012,21(9):1 574-1 579.
CHENG Hairong,WANG Zuwu,FENG Jialiang,et al. Carbonaceous Species Composition and Source Apportionment of $PM_{2.5}$ in Urban Atmosphere of Wuhan [J]. Ecology and Environmental Sciences,2012,21(9):1 574-1 579.

[30] 袁畅,周家斌,熊鹰,等. 武汉城区大气 $PM_{2.5}$ 的化学组成特征与区域传输[J]. 环境科学与技术,2018,41(8):79-86.
YUAN Chang, ZHOU Jiabin, XIONG Ying, et al. Chemical Compositions and Long-Range Transport of $PM_{2.5}$ in Downtown Area of Wuhan [J]. Environmental Science & Technology,2018,41(8):79-86.

[31] 林鹏,胡敏,邓志强,等. 北京 $PM_{2.5}$ OC/EC 季节变化和 SOC 的估算[C]//清华大学. 燃烧源可吸入颗粒物的形成与控制技术基础研究 2007 年度学术研讨会论文集. 北京:清华大学,2007.

[32] LIN P,HU M,DENG Z,et al. Seasonal and Diurnal Variations of Organic Carbon in $PM_{2.5}$ in Beijing and the Estimation of Secondary Organic Carbon [J]. Journal of Geophysical Research:Atmospheres,2009,114(D2):D00G11.

[33] XU X M,ZHANG W,ZHU C,et al. Regional Sources and the Economic Cost Assessment of $PM_{2.5}$ in Jinan, Eastern China [J]. Atmospheric Pollution Research,2021,12(2):386-394.

[34] 李朝阳,袁亮,张小玲,等. 成都碳质气溶胶变化特征及二次有机碳的估算[J]. 中国环境科学,2022,42(6):2 504-2 513.
LI Chaoyang, YUAN Liang, ZHANG Xiaoling, et al. Characteristics of Carbonaceous Aerosols and Estimation of Secondary Organic Carbon in Chengdu [J]. China Environmental Science, 2022, 42(6): 2 504-2 513.

[35] 王慧杰,孟晓郁,王静,等. 保定市空气 $PM_{2.5}$ 中碳组分污染特征及来源分析[J]. 环境科学与技术,2020,43(9):163-169.
WANG Huijie, MENG Xiaoyu, WANG Jing, et al. Pollution Characteristics and Source Analysis of Carbon Components in $PM_{2.5}$ of Ambient Air in Baoding City [J]. Environmental Science & Technology,2020,43(9):163-169.

[36] 谢添. 南京北郊碳质气溶胶浓度变化特征及来源研究[D] 南京:南京信息工程大学,2022.

[37] 桂佳群,杨员,王显钦,等. 贵阳市花溪城区大气 $PM_{2.5}$ 中碳质气溶胶的变化特征及来源解析[J]. 环境科学,2024,45(3):1 337-1 348.
GUI Jiaqun, YANG Yuan, WANG Xianqin, et al. Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Aerosols in $PM_{2.5}$ in Huaxi District, Guiyang [J]. Environmental Science,2024,45(3):1 337-1 348.