

西安市夏季大气 VOCs 污染特征、来源及臭氧生成贡献

张淳^{1,2}, 郭琦^{1,2}, 杨震^{1,2}, 葛毅^{1,2}, 周弛^{1,2}, 吕婧^{1,2}, 周茜^{1,2}, 王琼^{1,2}

1. 陕西省环境监测中心站, 陕西 西安 710054

2. 陕西省环境介质痕量污染物监测预警重点实验室, 陕西 西安 710054

摘要:挥发性有机物(VOCs)是细颗粒物($PM_{2.5}$)和臭氧(O_3)的共同前体物,在光化学反应和气溶胶化学反应中发挥着重要作用。为探究西安市大气环境中VOCs对 O_3 生成的贡献,基于2023年6—9月高时间分辨率VOCs在线观测数据,对西安市大气中VOCs的污染特征、来源及 O_3 生成贡献进行分析。结果表明,观测期间西安市VOCs平均浓度为42.92 nmol/mol,其中浓度最高的物种类型为含氧VOCs(17.18 nmol/mol),其次是烷烃(10.72 nmol/mol)、卤代烃(7.36 nmol/mol)、芳香烃(3.14 nmol/mol)、烯烃(2.26 nmol/mol)和其他VOCs(2.26 nmol/mol),占比分别为40%、25%、17%、7%、5%、5%。综合考虑VOCs物种活性,烯烃的臭氧生成潜势(OFP)最高(42.96%),其次是含氧VOCs(34.61%)和烷烃(12.55%),三者是影响西安市 O_3 污染形成的关键物种类型。源解析结果显示,车辆排放源、工业排放源、植物排放源、燃烧源、溶剂使用源、油气挥发源和其他源对VOCs的贡献率分别为28.9%、18.7%、9.5%、8.7%、7.9%、5.1%和21.1%。车辆排放源和工业排放源对VOCs的合计贡献占比为47.6%,因此,工业排放控制及机动车排放控制是西安市大气VOCs污染控制中的重点内容。

关键词:挥发性有机物(VOCs);污染特征;臭氧生成潜势(OFP);来源解析

中图分类号:X831 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-6002(2026)01-0190-11

DOI:10.19316/j.issn.1002-6002.2026.01.17

Ambient VOCs Characteristics, Sources Apportionment and Ozone Formation Potential in Xi'an, China

ZHANG Chun^{1,2}, GUO Qi^{1,2}, YANG Zhen^{1,2}, GE Yi^{1,2}, ZHOU Chi^{1,2}, LYU Jing^{1,2}, ZHOU Qian^{1,2}, WANG Qiong^{1,2}

1. Shaanxi Environmental Monitoring Center, Xi'an 710054, China

2. Shaanxi Key Laboratory for Environmental Monitoring and Forewarning of Trace Pollutants, Xi'an 710054, China

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are common precursors of $PM_{2.5}$ and O_3 , playing an important role in photochemical and aerosol chemical reactions. To explore the contribution of atmospheric VOCs to ozone formation in Xi'an, based on the high-time-resolution online observation data of VOCs from June to September 2023, the pollution characteristics, sources and contribution to ozone formation of VOCs in the atmosphere of Xi'an were analyzed. The results showed that the average VOCs concentration in Xi'an during the observation period was 42.92 nmol/mol. Oxygenated VOCs (17.18 nmol/mol) were the most abundant species, followed by alkanes (10.72 nmol/mol), halogenated hydrocarbons (7.36 nmol/mol), aromatic hydrocarbons (3.14 nmol/mol), alkenes (2.26 nmol/mol), and other VOCs (2.26 nmol/mol), accounting for 40%, 25%, 17%, 7%, 5%, 5%, respectively. Considering the reactivity of VOCs species, alkenes exhibited the highest ozone formation potential (OFP) (42.96%), followed by OVOCs (34.61%) and alkanes (12.55%), which are the key contributors to O_3 pollution in Xi'an City. Sources apportionment results showed that the vehicle emission, industrial emissions, plant emissions, combustion sources, solvent use, fuel evaporation, and other sources contributed 28.9%, 18.7%, 9.5%, 8.7%, 7.9%, 5.1%, and 21.1% to VOCs, respectively. TVehicle and industrial emissions collectively accounted for 47.6% of the total VOCs contributions, highlighting the importance of controlling industrial and vehicular emissions for VOCs pollution management in Xi'an.

Keywords: VOCs; pollution characteristics; ozone formation potential (OFP); sources apportionment

近年来,我国细颗粒物($PM_{2.5}$)污染状况显著改善,但臭氧(O_3)污染却表现出浓度快速上升和

影响区域不断蔓延的态势^[1-3],并且污染时段逐渐由夏秋季延伸至春冬季^[4]。挥发性有机物

收稿日期:2024-06-26;修订日期:2025-07-04

基金项目:陕西省创新人才推进计划-科技创新团队项目(2024RS-CXTD-48)

第一作者简介:张淳(1983—),男,硕士,高级工程师,45795694@qq.com。

通讯作者:杨震,17608531@qq.com。

(Volatile Organic Compounds, VOCs) 是近地面 O_3 光化学生成反应的关键前体物^[5-7]。大气环境中 VOCs 的种类繁多、来源复杂。研究显示,城市大气环境中的 VOCs 以乙烷、乙烯、甲苯、乙炔为主,主要来自溶剂使用以及工业源排放;郊区大气环境中的 VOCs 以异戊二烯为主,主要来自植物排放^[8-10]。因此,研究 VOCs 的化学特征,并对其进行来源解析,得到排放源对环境 O_3 的贡献,对大气 O_3 污染防治具有重要意义。

当前,我国关于 VOCs 的研究主要包括 VOCs 组分变化特征及来源、化学反应活性、生成潜势、健康风险等方面。孟祥来等^[11]对北京市城区夏季 VOCs 进行了采样分析,发现 O_3 的生成主要受 VOCs 控制,异戊二烯、甲苯和间/对二甲苯具有较高的臭氧生成潜势(Ozone Formation Potential, OFP)。朱轲欣等^[12]研究了大连市 VOCs 的污染特征及来源,发现甲苯、乙烯和间/对二甲苯是影响大连市大气 VOCs 的关键物种,加强对烯烃和芳香烃的排放控制是改善大连市 O_3 污染状况的关键。张明明等^[13]研究了长三角地区人为源和自然源 VOCs 的排放特征,发现当地 VOCs 的主要组成物种为烷烃(27.6%)、芳香烃(20.2%)和异戊二烯(15.4%);人为源 VOCs 排放的季节变化较小,而自然源 VOCs 排放主要集中在 5—9 月。于广河等^[14]研究了深圳市典型工业区的 VOCs 污染情况,发现芳香烃、含氧 VOCs、烷烃的贡献最大,三者的 OFP 贡献率总和超过 90%;人为源 VOCs 减排对控制深圳市 O_3 污染最为有效。云龙等^[15]对珠江三角洲背景区大气 VOCs 展开研究,发现乙烯、丙烯、甲苯、异戊烷、异戊二烯是影响海岸背景区 VOCs 化学组成的关键物种。王成辉等^[16]对成都市大气 VOCs 进行了持续一年的监测,发现春夏季 VOCs 的天然源以及二次排放源贡献占比较高,主要是由于春夏季温度较高,更有利于植被排放和油气挥发;而秋冬季 VOCs 的机动车尾气源和燃烧源贡献占比较高。综合来看,关于 VOCs 的研究主要集中在长三角、珠三角、京津冀、成渝等地区^[17-22],针对汾渭平原地区的报道相对较少,对该地区 O_3 污染事件频发的夏季的研究更少。

西安市地处汾渭平原城市群,是我国西部地区重要的人口集聚地。近年来,西安市环境空气中的 O_3 浓度持续上升, O_3 污染加剧。因此,迫切需要开展西安市 VOCs 污染特征及来源解析,以

实施相应的 VOCs 管控措施。本研究基于高时间分辨率 VOCs 在线观测数据,分析西安市环境空气中 VOCs 的浓度水平、组成特征及反应活性,并进行 VOCs 污染来源解析,以期西安市大气 O_3 污染防治提供科学依据。

1 数据与方法

1.1 观测地点与检测方法

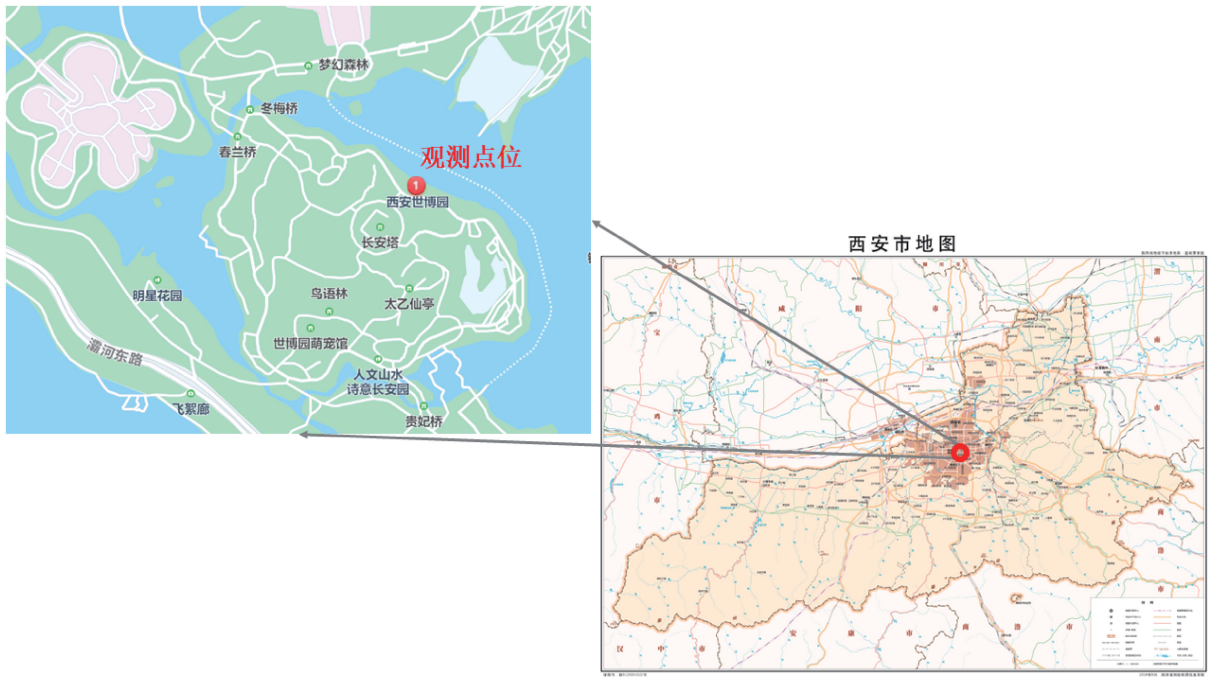
观测地点位于西安市浐灞生态区西安世博园周边,被灞河环绕(图 1)。2023 年 6 月 1 日—9 月 30 日,利用 VOCs 观测站自动监测仪器对西安世博园周边大气 VOCs 进行在线自动监测。监测仪器在采样期间昼夜连续运行,每小时出具 1 组监测数据。VOCs 浓度通过聚光科技 GC955 系列 611/811 分析仪进行测量。GC955-611 分析仪使用光离子检测器对高碳数($C_6 \sim C_{12}$) VOCs 进行分析检测,GC955-811 分析仪使用光电离检测器和火焰电离检测器对低碳数($C_2 \sim C_5$) VOCs 进行分析检测。气相色谱分析采用程序升温方式。质谱分析设置的接口温度为 250 $^{\circ}C$,离子源温度为 230 $^{\circ}C$,扫描方式为 EI 全扫描或离子扫描,扫描范围为 35~300 u。质量保证和质量控制方面,采用空白实验、平行样品测定、内标法、标准曲线等方法。整个观测期间,每种 VOCs 的校正曲线的测定系数(R^2)均超过了 0.9,表明观测数据准确。本研究共检测到 116 种 VOCs 物种,分为 6 类,分别为烷烃(29 种)、烯烃(11 种)、芳香烃(17 种)、卤代烃(35 种)、含氧 VOCs(22 种)以及其他 VOCs(2 种)。 O_3 监测数据来自西安国控环境空气质量自动监测站,监测时段为 2023 年 1—11 月。

1.2 OFP 计算方法

大气环境中 VOCs 的化学组成不同,反应速率不同,对 O_3 化学生成的影响也不尽相同^[23]。因此,需要根据不同种类 VOCs 的化学反应活性,评估不同 VOCs 对 O_3 生成的贡献,从而制定有针对性的 O_3 污染控制策略^[24]。本研究采用最大增量反应活性(Maximum Incremental Reactivity, MIR)来计算各类 VOCs 物种的 OFP^[25-27],计算方法如下:

$$OFP_i = MIR_i \times [VOCs]_i \quad (1)$$

式中: OFP_i 为不同 VOCs 物种的臭氧生成潜势, MIR_i 为最大反应增量, $[VOCs]_i$ 为各物种的浓度。



注:底图下载自陕西测绘地理信息局官网(<https://snsm.mnr.gov.cn/Information/BiaoZhunDiTuList/1131>),
审图号为陕S(2024)022号,下载日期为2025-09-13。

图1 西安市VOCs观测点位示意图

Fig.1 VOCs sampling site in Xi'an

1.3 正定矩阵因子分解(Positive Matrix Factorization, PMF)模型

PMF是一种受体模型,是在因子分析方法的基础上发展起来的,已被广泛应用于VOCs源解析工作^[28-29]。PMF模型将样本数据分解为3个矩阵——源贡献矩阵(g)和因子谱矩阵(f),以及一个残差矩阵(e)^[30-31],通过计算不同VOCs物种的拟合误差,利用最小二乘法计算VOCs的主要污染源及其贡献率^[24,30]。PMF模型计算方法如公式(2)所示:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (2)$$

式中: x_{ij} 是样本*i*中物种*j*的浓度, g_{ik} 是污染源*k*对样本*i*的贡献, f_{kj} 是污染源*k*中物种*j*的比例, p 是源类别总数, e_{ij} 是样本*i*中物种*j*的残差。

根据 e_{ij} 和不确定性(σ_{ij}),PMF定义了一个目标函数 Q ,通过迭代使 Q 的值最小,从而确定最优解。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (3)$$

式中: σ_{ij} 为样本*i*中物种*j*的不确定度,其值与抽样误差、缺失数据和方法检出限(MDL)有关。根据VOCs物种浓度(c)和MDL,按照公式(4)计算不确定度(σ_{ij}),其中误差分数(EF)建议取10%。

$$\sigma_{ij} = \begin{cases} 5/6 \times \text{MDL} & c \leq \text{MDL} \\ \sqrt{(\text{EF} \times c)^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} & c > \text{MDL} \end{cases} \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 O₃污染特征

如图2(a)所示,2023年1—11月(12月份检测数据出现未知异常,本研究未作分析)西安市O₃日最大8h滑动平均浓度的第90百分位数(90-MDA8 O₃)分别为88、82、119、141、169、211、222、187、170、99、66 μg/m³,5—9月浓度均超过了《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)规定的二级标准限值(160 μg/m³)。其中:5月份O₃超标天数为4 d;6月份O₃超标天数为15 d,占6月份总天数的50%;7月份O₃超标天数最多,为16 d,占比超过50%;8月份O₃超标天数为11 d;9月份O₃超标天数为5 d。因此,综合考虑O₃浓度数据以及大气环境VOCs监测数据,本研究选择6—9月O₃浓度作为研究对象进行分析。

6—9月O₃小时浓度的日廓线如图2(b)所示。O₃小时浓度呈现单峰分布特征,峰值和谷值分别出现在约15:00和07:00,浓度值分别为

(152 ± 19) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 (39 ± 5) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。清晨 (06:00—07:00) O_3 浓度较低,但随着光照强度的增强,早高峰期间机动车等污染源排放的气态前体物发生强烈的光化学反应,生成 O_3 并不断累积,至 15:00 左右达到峰值。随后,随着光照强度的减弱,新生成的 O_3 逐渐减少。夜晚,人类活动

水平较低,气象条件趋于平稳, O_3 作为氧化剂逐渐被消耗掉,浓度逐渐变小。综合来看,监测期间西安市 O_3 污染较为严重,6—9 月均已超过国家二级标准限值,尤其是 6、7 月份的 O_3 浓度超标严重。因此,需要进一步讨论前体物 VOCs 对 O_3 生成的贡献。

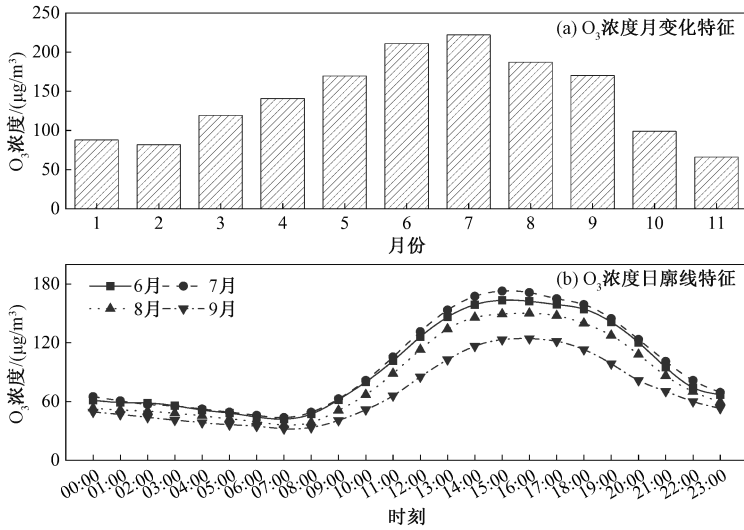


图 2 2023 年 O_3 浓度变化特征

Fig. 2 Characteristics of ozone concentration changes in 2023

2.2 VOCs 污染特征

2023 年 6—9 月西安市大气环境中 VOCs 的平均浓度为 $42.92 \text{ nmol}/\text{mol}$,明显高于北京市 ($29.12 \text{ nmol}/\text{mol}$)^[11] VOCs 平均浓度,与天津市 ($42.41 \text{ nmol}/\text{mol}$)^[32]、成都市 ($39.73 \text{ nmol}/\text{mol}$)^[16]、郑州市 ($40.26 \text{ nmol}/\text{mol}$)^[33] VOCs 浓度水平接近。VOCs 组成特征方面,含氧 VOCs 的占比最高 (40%),观测期间的平均浓度为 $17.18 \text{ nmol}/\text{mol}$;其次为烷烃 (25%),平均浓度为 $10.72 \text{ nmol}/\text{mol}$;再次为卤代烃 (17%),平均浓度为 $7.36 \text{ nmol}/\text{mol}$;之后为烯烃 (7%),平均浓度为 $3.14 \text{ nmol}/\text{mol}$;最后为芳香烃 (5%) 和其他 VOCs (5%),平均浓度均为 $2.26 \text{ nmol}/\text{mol}$ 。长株潭区域 (长沙、株洲和湘潭)^[34] VOCs 的组成特征与西安市相似,含氧 VOCs 与烷烃的占比较高,分别为 33.5% 和 28.2%;成都地区^[16] VOCs 中,烷烃的占比最高 (43%),其次为含氧 VOCs (14%)。总体来看,夏季 VOCs 中,丙酮以及乙酸乙酯等含氧 VOCs 的占比较高,可能是由于夏季温度较高,大气光氧化反应较强^[35-37],导致 VOCs 一次源的挥发排放量和二次源的转化生成量较大。不同月份各类 VOCs 组成的占比情况如图 3 所示。6 月份 VOCs 平均浓度

最高,为 $101.41 \text{ nmol}/\text{mol}$;7—9 月份分别为 23.75 、 25.98 、 $24.01 \text{ nmol}/\text{mol}$ 。从占比来看,含氧 VOCs 在 6 月份的占比最高,为 53%;在 7—9 月的占比为 21%~31%。这说明夏季炎热的高温环境一方面有利于 VOCs 发生氧化反应生成含氧 VOCs,另一方面有利于丙酮、乙酸乙酯等含氧 VOCs 的挥发。

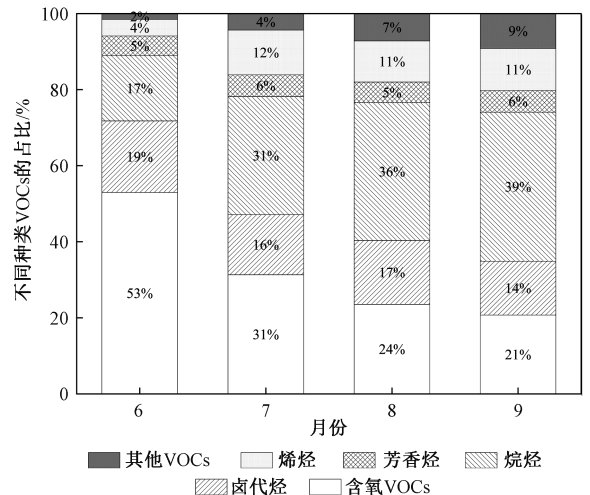


图 3 不同月份各 VOCs 类别变化情况
Fig. 3 Changes in the content of VOCs components in different months

图4给出了各类 VOCs 浓度的周变化。可以看出,不同类别 VOCs 在一周内的昼夜变化特征略有不同。烷烃的夜间浓度均略高于白天,其中周一的昼夜浓度波动幅度大于其余几天;周内各天的烷烃浓度均在 06:00—09:00 达到峰值,在 16:00—18:00 达到谷值。烯烃也呈现夜间浓度略高于白天的特征;周内各天的昼夜浓度变化趋势较为相似,均在 09:00—16:00 呈现下降趋势。

芳香烃呈现夜间浓度略高于白天的特征;周内各天的浓度变化趋势较为相似,均在 10:00—17:00 呈现下降趋势,然后在夜间出现上升。卤代烃整体呈现夜间浓度略高于白天的特征;日平均浓度的标准偏差较大,说明其浓度整体波动较大。含氧 VOCs 整体呈现白天浓度略高于夜间的特征;日平均浓度的标准偏差大于其他类型 VOCs,说明含氧 VOCs 浓度整体波动较大。

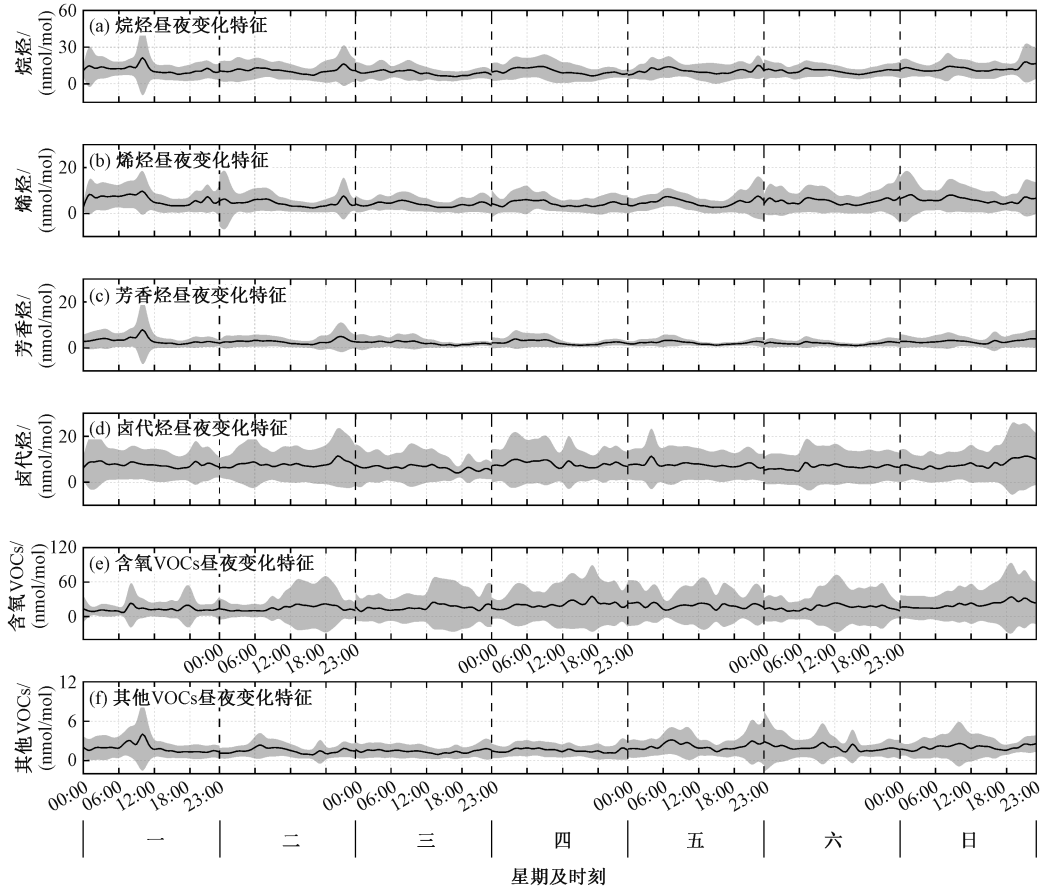


图4 VOCs不同组成的昼夜变化特征

Fig. 4 Diurnal variation characteristics of different compositions of VOCs

此外,不同类别 VOCs 的浓度在双休日较高,平均高出工作日约 8.6%。其中,双休日的烷烃、烯烃、含氧 VOCs 和其他 VOCs 浓度比工作日分别高约 9.9%、19.8%、11.3%和 17.2%,而芳香烃和卤代烃浓度比工作日分别低约 5.7%和 3.3%。烷烃、烯烃、含氧 VOCs 和其他 VOCs 表现出明显的周末效应,主要是因为机动车源对此类 VOCs 的浓度有重要影响。由此可以看出,双休日期间,城市居民通常选择驾驶私家车进行购物或短途出行,导致 VOCs 排放量较高。

2.3 OFP 分析

西安市大气中 VOCs 的 OFP 为 73.10×10^{-9} ,

烯烃、含氧 VOCs、烷烃、芳香烃、其他 VOCs、卤代烃的 OFP 分别为 31.40×10^{-9} 、 25.30×10^{-9} 、 9.18×10^{-9} 、 5.37×10^{-9} 、 1.34×10^{-9} 、 0.51×10^{-9} ,占比分别为 42.96%、34.61%、12.55%、7.35%、1.83%、0.69%。这与国内其他城市的 OFP 研究结果相类似:沈阳市^[38]大气 VOCs 中,烯烃的 OFP 最高,贡献占比约为 53.81%;天津市^[32]大气 VOCs 中,烯烃的 OFP 最高,贡献占比为 48.62%~51.85%。图5给出了 OFP 贡献率前 15 位 VOCs 物种,分别为 1-丁烯(15.76%)、乙醇(13.81%)、乙烯(12.01%)、丙醛(5.50%)、乙醛(4.81%)、甲苯(3.94%)、顺式-2-丁烯(3.61%)、异戊二烯

(3.50%)、异丁烯醛(3.27%)、正丁烷(3.11%)、1-戊烯(2.56%)、丙烯(2.29%)、丙酮(1.84%)、异丁烷(1.71%)、乙炔(1.70%)。前 15 位 VOCs 物种的 OFP 总贡献占比约为 80%,这些 VOCs 主要为烯烃和含氧 VOCs。由此可见,西安市大气环境中的烯烃和含氧 VOCs 对 O_3 的影响十分显著。

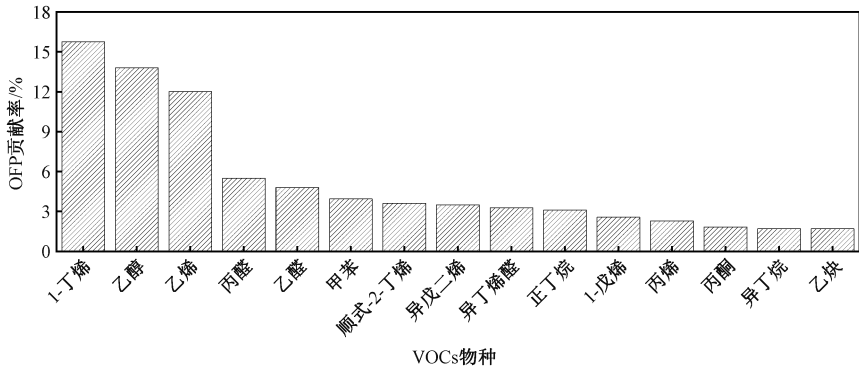


图 5 OFP 贡献率前 15 位 VOCs 物种

Fig. 5 The top 15 VOCs species with the greatest contribution rate to OFP

图 6 为不同类别 VOCs 的 OFP 日变化情况。可以发现,不同类别 VOCs 的 OFP 日变化特征与浓度日变化特征相类似,都呈现出典型的双峰分布特征:在 08:00 和 21:00 达到较大值,在 15:00 出现最小值。08:00 左右通常会会出现交通早高峰,导致此时的 VOCs 浓度升高, OFP 出现最大值;之后,随着太阳辐射的增强,光化学反应强度逐渐增大,大量 VOCs 参与光化学

此外,虽然烷烃的浓度比较大,但其光化学反应活性较低,不易生成 O_3 。总体而言,烯烃和含氧 VOCs 在大气中的光化学反应活性较强,对 OFP 具有较大贡献,表明烯烃和含氧 VOCs 在观测期间西安市大气光化学反应中起主要作用,是生成 O_3 的关键 VOCs 组分。

反应,导致 OFP 逐渐降低,并在 15:00 降至最低。由图 6 可以看出,烯烃和含氧 VOCs 的 OFP 日变化较为明显。其中,烯烃的 OFP 日变化最为显著,其最高值与最低值的差值为 25.47×10^{-9} ;而 VOCs 的总 OFP 日变化差值为 36.24×10^{-9} ,烯烃的贡献占比达 70%。由此可见,西安市 O_3 污染缓解主要依赖于对烯烃类化合物的控制。

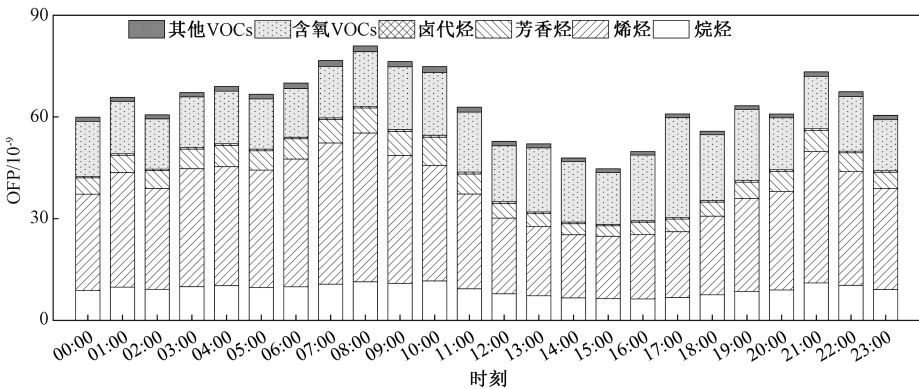


图 6 不同类别 VOCs 的 OFP 日变化规律

Fig. 6 The diurnal variation patterns of OFP in different categories of VOCs

2.4 VOCs 来源解析

PMF 模型源解析结果中各因子的浓度与贡献率如图 7 所示。由图 7 可见,因子 1 中,烯烃为贡献率较高的类别,包括乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、苯乙烯以及 1,3-丁二烯。研究显示,上述烯烃类 VOCs 是典型的工业排放源示踪剂^[33,39]。

因此,因子 1 可被识别为工业排放源。因子 2 中,正十二烷、二氯甲烷、萘、乙烯、丙烯、苯、乙炔以及二硫化碳的贡献率较高。研究表明,乙烯、乙炔和苯均与燃烧过程有关^[20,40],而因子 2 中乙烯和丙烯的占比较大,因此,因子 2 可被识别为燃烧源^[41]。因子 3 中,乙苯、邻二甲苯和间/对二甲苯

具有较高的浓度,并且苯、甲苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯以及1,3,5-三甲苯的含量均较高。这些物种均主要来源于溶剂使用或机动车排放^[8,42],但由于该因子中与机动车排放有关的低链烷烃的含量较低,因子3可被识别为溶剂使用源。因子4中,正戊烷、异戊烷的贡献率较高。研究表明,正戊烷、异戊烷是汽油的主要成分^[6,19,43]。另外,该因子中不含乙炔等燃烧示踪物,且苯系物的含量较低。因此,该因子不属于燃烧相关源^[41],可被识别为油气挥发源。异戊二烯在因子5中具有最高的贡献率,并且远远高于其

他几个因子。根据相关研究,异戊二烯可以来自植物源以及机动车尾气排放过程^[10,44-45],但该因子中异戊二烯的贡献率明显高于其他物种,并且监测点位周围绿化面积较大,因此,因子5为植物排放源。乙烷、丙烷、正丁烷、2-甲基戊烷和3-甲基戊烷在因子6中具有较高的浓度和贡献率。研究表明,正戊烷、异戊烷是汽油的重要组成部分,2-甲基戊烷和3-甲基戊烷是汽油车排放的标识性组分^[39]。此外,因子6中甲基叔丁基醚的含量也较高,该物质是汽油中的重要添加剂^[46]。因此,因子6可被识别为车辆排放源。

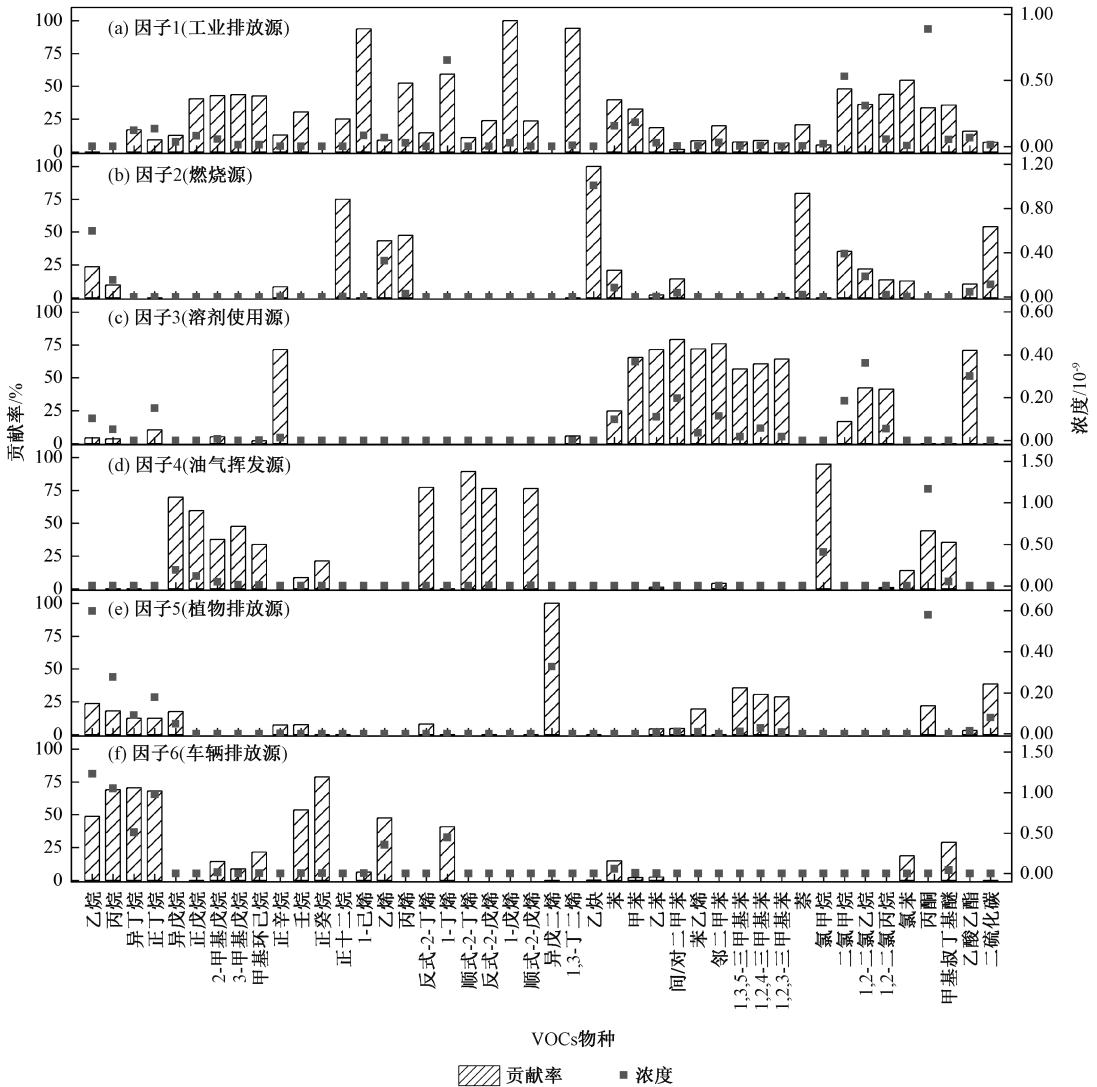


图7 VOCs来源因子谱图

Fig. 7 Factor profiles of VOCs sources

车辆排放源、工业排放源、植物排放源、燃烧源、溶剂使用源、油气挥发源、其他源对研究期内西安市大气中VOCs的贡献率分别为28.9%、18.7%、9.5%、8.7%、7.9%、5.1%、21.1%。车辆

排放源对VOCs的贡献最大,其次是其他源、工业排放源,贡献最小的是油气挥发源。车辆排放源和工业排放源对研究期内西安市大气中VOCs的贡献率总和为47.6%,因此,工业排放控制及机

动车排放控制是西安市大气 VOCs 污染控制中的重点内容。

不同 VOCs 污染源类的日均贡献率变化如图 8 所示。可以看出,研究期内,车辆排放源贡献率整体呈现上升趋势;溶剂使用源的贡献率整体呈现略微下降趋势,其中在 6 月底—7 月初,其对 VOCs 的贡献相比其他时间段更大;油气挥发源的贡献率整体呈现略微上升趋势,但在 7 月中旬

及 8 月底—9 月初,其贡献率较其他时间段偏低;植物排放源在 6—8 月的贡献率整体呈现上升趋势,但在 9 月之后出现了下降,主要是由于夏季高温环境促进了异戊二烯的排放;工业排放源的平均贡献波动较小,但在一些时间段内出现了较大波动,其中在 9 月下旬,其贡献率接近于 0;燃烧源的贡献呈现略微上升趋势,但在 6 月底—7 月中旬,其贡献率相较于其他时间段偏低。

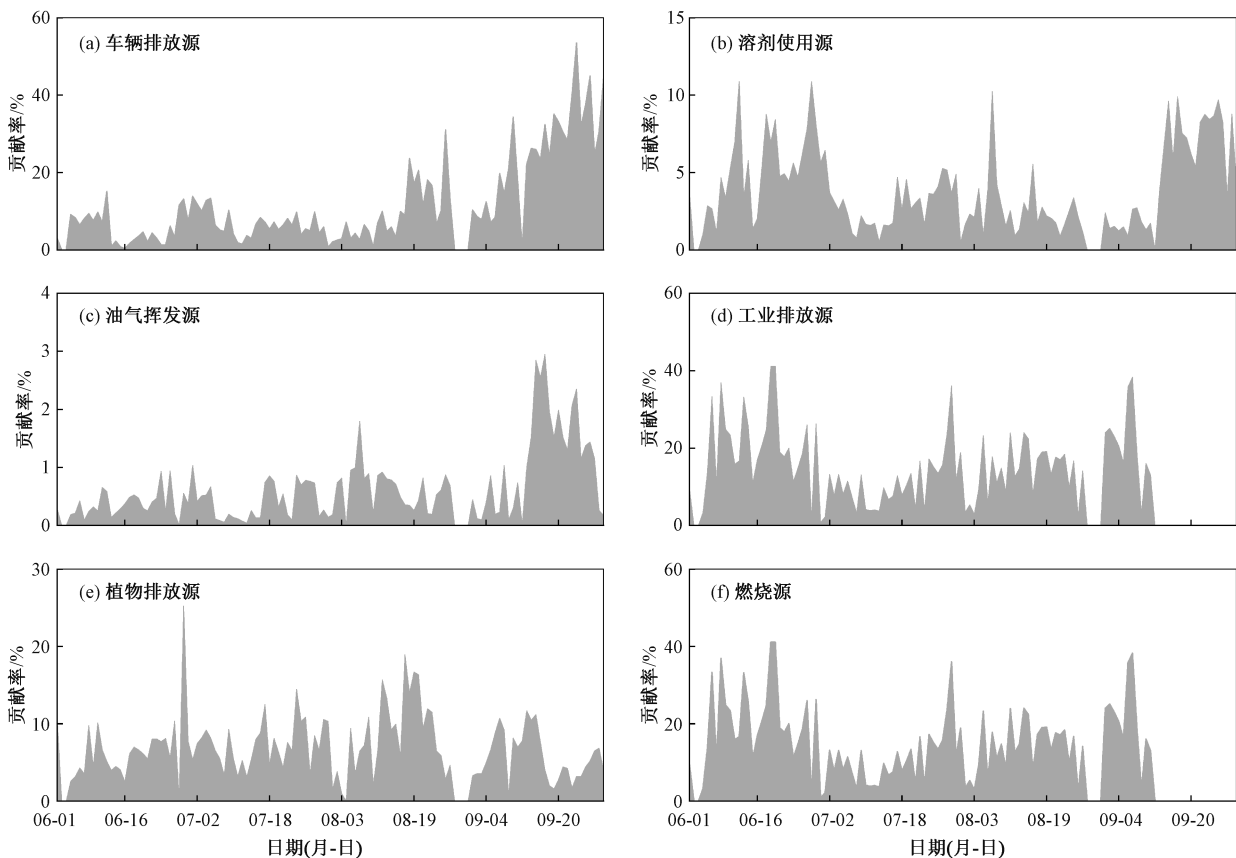


图 8 污染源贡献率日均变化

Fig. 8 Daily variation of contribution rate of different pollution sources

3 结论

1) 2023 年 6—9 月,西安市大气环境中 VOCs 的平均浓度为 42.92 nmol/mol。其中,含氧 VOCs 的占比最高(40%),观测期间平均浓度为 17.18 nmol/mol;其次为烷烃(25%)、卤代烃(17%)、烯炔(7%)、芳香烃(5%)、其他 VOCs(5%)。

2) 各类 VOCs 的 OFP 排序为:烯炔(42.96%) > 含氧 VOCs(34.61%) > 烷烃(12.55%) > 芳香烃(7.35%) > 其他 VOCs(1.83%) > 卤代烃(0.69%)。其中,1-丁烯、乙醇、乙烯、丙醛、乙醛、甲苯、顺式-2-丁烯、异戊二烯、

异丁烯醛、正丁烷、1-戊烯、丙烯、丙酮、异丁烷、乙炔是西安市 OFP 贡献率前 15 位 VOCs 物种,其 OFP 之和占总 OFP 的比例约为 80%。烯炔的 OFP 日变化极差占 VOCs 总 OFP 日变化极差的 70%,因而烯炔是影响西安市 O₃ 污染形成的关键 VOCs 物种类型。

3) 西安市大气环境中 VOCs 的主要污染源为车辆排放源、工业排放源、植物排放源、燃烧源、溶剂使用源、油气挥发源和其他源,其对 VOCs 的贡献率分别为 28.9%、18.7%、9.5%、8.7%、7.9%、5.1% 和 21.1%。车辆排放源和工业排放源对 VOCs 的贡献率总和为 47.6%,二者是西安市未来大气 VOCs 污染控制中的重点管控源类。

参考文献 (References):

- [1] WANG S, HUANG G, DAI T, et al. The First 5-Year Clean Air Action Did Increase the Blue Days in Winter over Beijing-Tianjin-Hebei [J]. Science Bulletin, 2022, 67(8): 774-776.
- [2] DAI H B, LIAO H, LI K, et al. Composited Analyses of the Chemical and Physical Characteristics of Copolluted Days by Ozone and PM_{2.5} over 2013-2020 in the Beijing-Tianjin-Hebei Region [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2023, 23(1): 23-39.
- [3] 裘彦挺, 吴志军, 尚冬杰, 等. 我国城市大气 PM_{2.5} 与 O₃ 浓度相关性的时空特征分析 [J]. 科学通报, 2022, 67(18): 2 008-2 017.
- QIU Yanting, WU Zhijun, SHANG Dongjie, et al. The Temporal and Spatial Distribution of the Correlation Between PM_{2.5} and O₃ Contractions in the Urban Atmosphere of China [J]. Chinese Science Bulletin, 2022, 67(18): 2 008-2 017.
- [4] LI K, JACOB D J, LIAO H, et al. Ozone Pollution in the North China Plain Spreading into the Late-Winter Haze Season [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021, 118(10): e2015797118.
- [5] ZHANG N N, GUAN Y, JIANG Y Q, et al. Regional Demarcation of Synergistic Control for PM_{2.5} and Ozone Pollution in China Based on Long-Term and Massive Data Mining [J]. Science of the Total Environment, 2022, 838: 155975.
- [6] XIONG Y, BARI M A, XING Z Y, et al. Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Two Coastal Cities in Western Canada: Spatiotemporal Variation, Source Apportionment, and Health Risk Assessment [J]. Science of the Total Environment, 2020, 706: 135970.
- [7] 周纯, 彭华军, 章勇, 等. 某市城区典型时段 VOCs 污染特征及其与 O₃ 的相关性 [J]. 中国环境监测, 2023, 39(3): 78-86.
- ZHOU Chun, PENG Huajun, ZHANG Yong, et al. Pollution Characteristics of VOCs and Its Correlations with Ozone During the Typical Period in an Urban Area [J]. Environmental Monitoring in China, 2023, 39(3): 78-86.
- [8] LIU Y F, SONG M D, LIU X G, et al. Characterization and Sources of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Their Related Changes During Ozone Pollution Days in 2016 in Beijing, China [J]. Environmental Pollution, 2020, 257: 113599.
- [9] WANG Z Y, SHI Z B, WANG F, et al. Implications for Ozone Control by Understanding the Survivor Bias in Observed Ozone-Volatile Organic Compounds System [J]. NPJ: Climate and Atmospheric Science, 2022, 5: 39.
- [10] ATKINSON R, AREY J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds [J]. Chemical Reviews, 2003, 103(12): 4 605-4 638.
- [11] 孟祥来, 孙扬, 廖婷婷, 等. 北京市城区夏季 VOCs 变化特征分析与来源解析 [J]. 环境科学, 2022, 43(9): 4 484-4 496.
- MENG Xianglai, SUN Yang, LIAO Tingting, et al. Characteristic Analysis and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Beijing in Summer [J]. Environmental Science, 2022, 43(9): 4 484-4 496.
- [12] 朱轲欣, 刘立忠, 刘焕武, 等. 大连市夏季 VOCs 化学反应活性及来源 [J]. 环境科学, 2022, 43(8): 3 944-3 952.
- ZHU Kexin, LIU Lizhong, LIU Huanwu, et al. Chemical Reaction Activity and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Summer in Dalian [J]. Environmental Science, 2022, 43(8): 3 944-3 952.
- [13] 张明明, 邵旻, 陈培林, 等. 长三角地区 VOCs 排放特征及其对大气 O₃ 和 SOA 的潜在影响 [J]. 中国环境科学, 2024, 43(6): 2 694-2 702.
- ZHANG Mingming, SHAO Min, CHEN Peilin, et al. Characteristics of Anthropogenic and Biogenic VOCs Emissions and Their Potential Impacts on O₃ and SOA in the Yangtze River Delta Region [J]. China Environmental Science, 2024, 43(6): 2 694-2 702.
- [14] 于广河, 林理量, 夏士勇, 等. 深圳市工业区 VOCs 污染特征与臭氧生成敏感性 [J]. 中国环境科学, 2022, 42(5): 1 994-2 001.
- YU Guanghe, LIN Liliang, XIA Shiyong, et al. The Characteristics of VOCs and Ozone Formation Sensitivity in a Typical Industrial Area in Shenzhen [J]. China Environmental Science, 2022, 42(5): 1 994-2 001.
- [15] 云龙, 李成柳, 张明棣, 等. 珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 污染特征与来源 [J]. 环境科学, 2021, 42(9): 4 191-4 201.
- YUN Long, LI Chengliu, ZHANG Mingdi, et al. Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric VOCs in the Coastal Background of the Pearl River Delta [J]. Environmental Science, 2021, 42(9): 4 191-4 201.
- [16] 王成辉, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市城区大气 VOCs 季节污染特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2020, 41(9): 3 951-3 960.
- WANG Chenghui, CHEN Junhui, HAN Li, et al.

- Seasonal Pollution Characteristics and Analysis of the Sources of Atmospheric VOCs in Chengdu Urban Area [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(9): 3 951-3 960.
- [17] 胡君,王淑兰,吴亚君,等.北京怀柔 O₃ 污染过程初始 VOCs 浓度特征及来源分析[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(5): 766-775.
HU Jun, WANG Shulan, WU Yajun, et al. Characteristics and Source Analysis of Initial Mixing Ratio of Atmospheric VOCs During an Ozone Episode in Huairou, Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(5): 766-775.
- [18] WANG F, ZHANG Z C, WANG G, et al. Machine Learning and Theoretical Analysis Release the Non-linear Relationship Among Ozone, Secondary Organic Aerosol and Volatile Organic Compounds [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 114: 75-84.
- [19] WANG Z Y, TIAN X, LI J, et al. Quantitative Evidence from VOCs Source Apportionment Reveals O₃ Control Strategies in Northern and Southern China [J]. *Environment International*, 2023, 172: 107786.
- [20] 徐晨曦,陈军辉,韩丽,等.成都市 2017 年夏季大气 VOCs 污染特征、臭氧生成潜势及来源分析[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(4): 619-626.
XU Chenxi, CHEN Junhui, HAN Li, et al. Analyses of Pollution Characteristics, Ozone Formation Potential and Sources of VOCs Atmosphere in Chengdu City in Summer 2017 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(4): 619-626.
- [21] 杨永安,许肖云,胡艳丽,等.成渝地区典型中小城市 VOCs 污染特征、臭氧生成潜势及来源分析[J]. *中国环境监测*, 2023, 39(2): 125-138.
YANG Yong'an, XU Xiaoyun, HU Yanli, et al. Analysis of Pollution Characteristics, Ozone Formation Potential and Sources of Ambient VOCs on Typical Small and Medium-Sized Cities in Chengdu-Chongqing Region [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2023, 39(2): 125-138.
- [22] 邓拓宇,陈鸿展,张金谱.广州市大气 VOCs 污染特征及 O₃ 生成潜势分析[J]. *中国环境监测*, 2023, 39(1): 51-59.
DENG Tuoyu, CHEN Hongzhan, ZHANG Jinpu. Analysis on Pollution Characteristics and O₃ Formation Potential of Ambient VOCs in Guangzhou [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2023, 39(1): 51-59.
- [23] 高宗江,高松,崔虎雄,等.上海市某化工区夏季典型光化学过程 VOCs 特征及活性研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(4): 1 251-1 259.
GAO Zongjiang, GAO Song, CUI Huxiong, et al. Characteristics and Chemical Reactivity of VOCs During a Typical Photochemical Episode in Summer at a Chemical Industrial Area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(4): 1 251-1 259.
- [24] 高爽,张坤,高松,等.上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征[J]. *环境科学*, 2017, 38(3): 855-866.
GAO Shuang, ZHANG Kun, GAO Song, et al. Characteristics of Reactive VOCs Species During High Haze-Pollution Events in Suburban Area of Shanghai in Winter [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(3): 855-866.
- [25] CARTER W P L. Development of the SAPRC-07 Chemical Mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(40): 5 324-5 335.
- [26] ATKINSON R. Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(12/13/14): 2 063-2 101.
- [27] ZOU Y, DENG X J, ZHU D, et al. Characteristics of 1 Year of Observational Data of VOCs, NO_x and O₃ at a Suburban Site in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(12): 6 625-6 636.
- [28] WANG F, YU H F, WANG Z Y, et al. Review of Online Source Apportionment Research Based on Observation for Ambient Particulate Matter [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 762: 144095.
- [29] 高健,李慧,史国良,等.颗粒物动态源解析方法综述与应用展望[J]. *科学通报*, 2016, 61(27): 3 002-3 021.
GAO Jian, LI Hui, SHI Guoliang, et al. Overview of the Development and Application of Multi-time Resolution Source Apportionment for Particulate Matters [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2016, 61(27): 3 002-3 021.
- [30] 许万璐,范一凡,钱新.典型城市河网沉积物微塑料时空分布特征[J]. *环境科学*, 2024, 45(4): 2 142-2 149.
XU Wanlu, FAN Yifan, QIAN Xin. Spatial and Temporal Distribution of Microplastics in the Sediments of Typical Urban River Network [J]. *Environmental Science*, 2024, 45(4): 2 142-2 149.
- [31] 李佳荫,周明,宁淼,等.苏州市大气 VOCs 特征及来源解析[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2022, 58(4): 771-781.
LI Jiayin, ZHOU Ming, NING Miao, et al. Characteristics and Source Apportionment of VOCs in Suzhou, China [J]. *Acta Scientiarum Naturalium*

- Universitatis Pekinensis, 2022, 58(4): 771-781.
- [32] 王文美, 高璟贇, 肖致美, 等. 天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源[J]. 环境科学, 2021, 42(8): 3 585-3 594.
WANG Wenmei, GAO Jingyun, XIAO Zhimei, et al. Characteristics and Sources of VOCs at Different Ozone Concentration Levels in Tianjin [J]. Environmental Science, 2021, 42(8): 3 585-3 594.
- [33] 任义君, 马双良, 王思维, 等. 郑州市春季大气污染过程 VOCs 特征、臭氧生成潜势及源解析[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2 577-2 585.
REN Yijun, MA Shuangliang, WANG Siwei, et al. Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou [J]. Environmental Science, 2020, 41(6): 2 577-2 585.
- [34] 罗达通, 张青梅, 刘湛, 等. 长株潭城区 8 月 VOCs 污染特征及来源分析[J]. 环境科学, 2022, 43(7): 3 463-3 472.
LUO Datong, ZHANG Qingmei, LIU Zhan, et al. Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in August in the Chang-Zhu-Tan Urban Area [J]. Environmental Science, 2022, 43(7): 3 463-3 472.
- [35] YANG Y, WANG Y H, HUANG W, et al. Parameterized Atmospheric Oxidation Capacity and Speciated OH Reactivity over a Suburban Site in the North China Plain: A Comparative Study Between Summer and Winter [J]. Science of the Total Environment, 2021, 773: 145264.
- [36] QIN M M, HU A Q, MAO J J, et al. PM_{2.5} and O₃ Relationships Affected by the Atmospheric Oxidizing Capacity in the Yangtze River Delta, China [J]. Science of the Total Environment, 2022, 810: 152268.
- [37] JIA C H, TONG S R, ZHANG X R, et al. Atmospheric Oxidizing Capacity in Autumn Beijing: Analysis of the O₃ and PM_{2.5} Episodes Based on Observation-Based Model [J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 124: 557-569.
- [38] 杜寒冰, 王男, 任万辉, 等. 沈阳市挥发性有机物污染特征及反应活性[J]. 环境科学, 2021, 42(12): 5 656-5 662.
DU Hanbing, WANG Nan, REN Wanhui, et al. Pollution Characteristics and Reactivity of Volatile Organic Compounds in Shenyang [J]. Environmental Science, 2021, 42(12): 5 656-5 662.
- [39] WANG Z Y, YU H F, LIANG W Q, et al. Ensemble Source Apportionment of Air Pollutants and Carbon Dioxide Based on Online Measurements [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 370: 133468.
- [40] GU Y, LIU B S, LI Y F, et al. Multi-scale Volatile Organic Compound (VOC) Source Apportionment in Tianjin, China, Using a Receptor Model Coupled with 1-Hr Resolution Data [J]. Environmental Pollution, 2020, 265: 115023.
- [41] 虞小芳. 广州市区大气 VOCs 的污染特征与来源解析[D]. 广州: 暨南大学, 2019.
- [42] 王雨, 王丽涛, 杨光, 等. 邯郸市秋季大气挥发性有机物污染特征[J]. 环境科学研究, 2019, 32(7): 1 134-1 142.
WANG Yu, WANG Litao, YANG Guang, et al. Characteristics of Volatile Organic Compounds in Autumn in Handan City, China [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(7): 1 134-1 142.
- [43] XU Z N, ZOU Q L, JIN L L, et al. Characteristics and Sources of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) at a Regional Background Site, YRD Region, China: Significant Influence of Solvent Evaporation During Hot Months [J]. Science of the Total Environment, 2023, 857: 159674.
- [44] 曹小聪, 吴晓晨, 徐文帅, 等. 三亚市大气 VOCs 污染特征、臭氧生成潜势及来源解析[J]. 环境科学研究, 2021, 34(8): 1 812-1 824.
CAO Xiaocong, WU Xiaochen, XU Wenshuai, et al. Pollution Characterization, Ozone Formation Potential and Source Apportionment of Ambient VOCs in Sanya, China [J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(8): 1 812-1 824.
- [45] 王楚迪, 节龙飞, 李苗苗, 等. 我国夏季不同类型植被 BVOCs 排放观测与模拟研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(6): 1 341-1 350.
WANG Chudi, JIE Longfei, LI Miaomiao, et al. Observation and Simulation of BVOCs Emission from Different Vegetation Types in Summer in China [J]. Research of Environmental Sciences, 2022, 35(6): 1 341-1 350.
- [46] 温肖宇, 赵文婷, 罗淑贞, 等. 运城市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2022, 43(6): 2 979-2 986.
WEN Xiaoyu, ZHAO Wenting, LUO Shuzhen, et al. Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Summer in Yuncheng City [J]. Environmental Science, 2022, 43(6): 2 979-2 986.