

北京市城区大气羰基化合物的季节变化

许嘉钰, 高阳

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 2006 年 8 月 19~22 日(夏季)、10 月 24~30 日(秋季)和 2007 年 1 月 20~23 日(冬季), 利用被动式扩散采样器(DSD-DNPH)对北京市城区 5 个地点 $C_1 \sim C_{10}$ 羰基化合物进行了采样. 通过高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)分析, 20 种羰基化合物被检测出, 在夏季、秋季和冬季其总浓度分别为 (89.1 ± 23.6) 、 (85.2 ± 17.5) 和 $(40.0 \pm 9.8) \mu\text{g}/\text{m}^3$. 其中, 甲醛、乙醛和丙酮是浓度最高的 3 种羰基化合物, 它们的浓度从冬季的 (7.1 ± 2.1) 、 (10.3 ± 3.1) 、 $(9.5 \pm 1.8) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 增长到夏季的 (15.3 ± 9.2) 、 (12.9 ± 4.9) 、 $(13.3 \pm 3.5) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和秋季的 (13.2 ± 4.0) 、 (13 ± 4.4) 、 $(15.3 \pm 4.0) \mu\text{g}/\text{m}^3$. 定性分析表明, 羰基化合物的污染来源, 冬季主要是机动车污染, 而夏季和秋季则是来自光化学反应、机动车和餐馆油烟的综合污染. 此外, 在风速较大、扩散条件较好的条件下, 甲醛、乙醛和丙酮等主要污染物浓度明显降低, 表明扩散条件对羰基化合物浓度的影响较明显.

关键词: 北京市; 羰基化合物; 机动车污染; 光化学反应; 油烟污染

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0625-06

Seasonal Variations of Carbonyl Compounds in Urban Atmosphere of Beijing

XU Jia-yu, GAO Yang

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A passive diffusive sampling device (DSD-DNPH) was used to collect $C_1 \sim C_{10}$ carbonyl compounds among five sampling sites in the urban area of Beijing among August 19-22 (summer), October 24-30 (autumn), 2006 and January 20-23 (winter), 2007. Through the analysis of sampled carbonyl compounds by High Performance Liquid Chromatography (HPLC), 20 carbonyl compounds were measured and total concentrations were (89.1 ± 23.6) , (85.2 ± 17.5) and $(40.0 \pm 9.8) \mu\text{g}/\text{m}^3$ in summer, autumn and winter, respectively. Among the 20 carbonyl compounds, formaldehyde, acetaldehyde and acetone were the most abundant compounds. The concentrations of them increased to (15.3 ± 9.2) , (12.9 ± 4.9) and $(13.3 \pm 3.5) \mu\text{g}/\text{m}^3$ in summer, and (13.2 ± 4.0) , (13 ± 4.4) and $(15.3 \pm 4.0) \mu\text{g}/\text{m}^3$ in autumn from (7.1 ± 2.1) , (10.3 ± 3.1) and $(9.5 \pm 1.8) \mu\text{g}/\text{m}^3$ in winter. Vehicular emissions become the most significant source of carbonyl compounds in winter, while the photochemical reactions and cooking exhaust also play important roles during summer and autumn. In addition, the dispersion conditions have significant effects on the concentration of carbonyl compounds, for the concentrations of the main carbonyl compounds such as formaldehyde, acetaldehyde and acetone, especially, are much lower under good dispersion conditions than bad ones.

Key words: Beijing City; carbonyl compounds; vehicular emissions; photochemical reactions; cooking exhaust

羰基化合物(carbonyls)是大气中常见的化合物, 威胁人类健康^[1], 其来源广泛. 它们既直接来源于生物物质和化石燃料的不完全燃烧^[2,3], 又是大气光化学反应的二次产物^[4]. 因此, 羰基化合物已经引起了广泛的关注, 尤其对人类威胁最大的醛类. 通常, 甲醛和乙醛为含量最多的醛类^[5], 同时又具有毒性和致癌性^[6,7].

国外自 20 世纪 80 年代以来对城市大气羰基化合物开始了大量研究^[8~12], 近 10 年来国内相关研究逐渐增多^[13~19]. 机动车的排放是城市羰基化合物的重要来源^[20,21], 而北京市的机动车保有量在过去的 5 年中, 以每年超过 10% 的速度增长, 至 2007 年 5 月, 北京市的机动车总量达到 300 万辆. 北京大气中羰基化合物的研究主要在 2004~2005 年^[1], 最新的报道^[19]仅给出清华大学校园内一个监测点的采样分析结果, 很难反映北京市城区的整体情况. 本研究

通过采样分析揭示了北京市城区羰基化合物日均浓度的空间分布和季节差异, 以期北京市大气污染防治及将来制定我国城市有毒有害气体大气环境浓度标准提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样点

采样点选在位于北京市城区的 5 个观测点: 冰窖口(PK-A)、清华大学(PK-B)、地理科学与资源研究所(PK-C)、什刹海(PK-D)和西单商场(PK-E). 采样点的位置如图 1 所示, 各个采样点的特征如下.

(1) 冰窖口 靠近德胜门外大街, 每天有大量车辆来往. 又加之出口少, 此处经常出现交通阻塞、

收稿日期: 2008-03-24; 修订日期: 2008-05-19

基金项目: 日本环境再生保全机构项目

作者简介: 许嘉钰(1964~), 女, 博士, 主要研究方向为大气污染的数值模拟与预报, E-mail: jiayu-xu@tsinghua.edu.cn

车辆怠速.

(2) 清华大学 此采样点位于清华大学校内, 车辆相对较少, 而且几乎没有车辆拥挤现象. 但校外靠近中关村北大街, 车辆非常拥挤, 可能会对采样点有部分影响.

(3) 中国科学院地理科学与资源研究所 采样点靠近 2 条重要道路(大屯路和北辰西路)的交界处, 来往车辆较多.

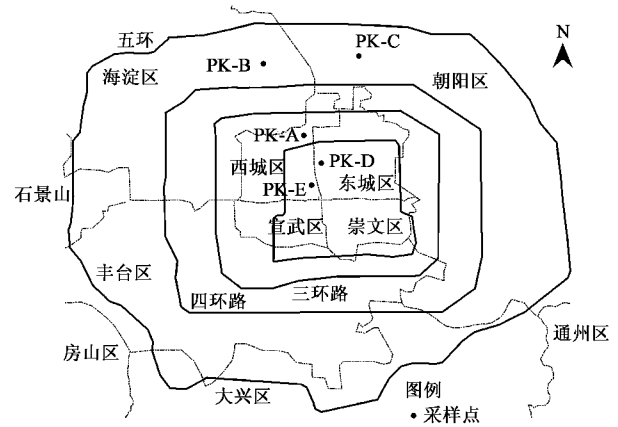


图 1 北京市城区采样点位置示意
Fig.1 Sampling sites in urban area of Beijing

(4) 什刹海 靠近地安门西大街, 附近有很多酒吧和烤肉店, 尤其是夏季和秋季, 会产生较多的油烟.

(5) 西单商场 靠近繁华的商业街——西单北大街, 每天有大量行人通过. 采样点 10 m 外为公交车站, 来往车辆非常多; 同时此采样点附近有众多餐馆, 每天有大量的油烟释放.

1.2 采样

分别在 2006 年 8 月 19~22 日(代表夏季)、10 月 24~30 日(代表秋季)和 2007 年 1 月 20~23 日(代表冬季)3 个季节, 利用被动式扩散采样器(DSD-DNPH)对北京市城区 5 个地点进行连续采样, 每 24h 更换一次样品. 扩散采样器主要由空气扩散膜、吸附剂和小聚丙烯洗涤管 3 部分组成. 其中, 空气扩散膜由多孔烧结的聚乙烯管(PSP-扩散膜)组成, 吸附剂是涂布 2, 4-二硝基苯肼(2, 4-dinitrophenylhydrazine, DNPH)的硅胶, 而小聚丙烯洗涤管(PP-reservoir)主要用于洗脱被吸附物质. 详细的样品装置及原理参见文献[22]. 采样期间各个采样点的日平均温度、湿度、风速及主导风向取自位于北京市城区的 13 个气象站的观测数据的内插值, 如表 1 所示. 此外, 10 月 25 日 08:00~09:00 期间有 1 mm 的降水.

表 1 北京市城区 5 个采样点采样期间气象数据¹⁾
Table 1 Meteorological data for the five sampling sites during sampling period in Beijing

样点	项目	2006 年											2007 年			
		08-19	08-20	08-21	08-22	10-24	10-25	10-26	10-27	10-28	10-29	10-30	01-20	01-21	01-22	01-23
PK-A	<i>t</i>	28.7	26.7	25.7	22.3	9.1	13	9	10.2	12.6	13.7	12.7	-1	-0.6	-3.4	-1.2
	<i>H</i>	63.7	52.8	53	66.1	75.9	45.6	59.8	76.2	55.5	61.2	77.4	54.4	31.5	43.6	40.7
	WS	0.9	1.8	1	1.4	0.6	1.6	0.9	0.5	1	0.8	0.7	1	2	0.6	0.6
	WD	SSW	NNW	NNE	SW	NNE	S	NNE	NNE	N	SE	NNW	N	NNE	NE	NNW
PK-B	<i>t</i>	28.5	26.4	25.5	22.3	8.8	12.9	8.8	9.9	12.2	13.3	12.4	-1.5	-0.8	-4	-1.8
	<i>H</i>	65.8	56	54.6	66.9	78.6	46.1	60	77.7	57.7	61.8	78.5	56.3	32	45.9	42.6
	WS	0.9	2	1	1.5	0.7	1.8	1.1	0.7	1.2	0.9	0.8	1.1	2.3	0.6	0.6
	WD	SW	N	N	SW	N	S	N	NNE	N	SE	SSW	N	N	NE	NNE
PK-C	<i>t</i>	28.3	26.1	25.3	22.2	8.4	12.8	8.8	9.5	11.7	13	12	-2	-1	-4.5	-2.4
	<i>H</i>	67.6	59	56	67.5	81	46.6	60	79	59.5	62.2	79.5	58.1	32.3	48	44.5
	WS	1	2.2	1.1	1.6	0.8	1.9	1.4	0.9	1.4	1	0.9	1.1	2.7	0.7	0.7
	WD	ENE	N	N	SW	N	S	N	NNE	NW	SE	N	N	N	NNE	N
PK-D	<i>t</i>	28.8	27	25.9	22.4	9.3	13	9	10.5	12.9	13.9	12.9	-0.6	-0.4	-3	-0.9
	<i>H</i>	62.3	50.7	51.8	65.5	74.2	45.4	59.5	75.2	54	60.8	76.4	53.1	31.2	42.1	39.5
	WS	0.8	1.8	1	1.3	0.5	1.5	0.8	0.5	0.9	0.8	0.7	1	1.7	0.6	0.7
	WD	SSW	N	NNE	WSW	NNE	S	NNE	NNE	N	N	N	N	NNE	NNE	NNE
PK-E	<i>t</i>	29	27.4	26.3	22.4	9.8	13	9.4	11	13.9	14.3	13.5	0.3	0.1	-2	0
	<i>H</i>	57.1	45	48.7	63.5	68.4	46	57.6	71.2	47.1	58.4	72.1	48.2	29.2	37	36.4
	WS	0.7	1.5	1	1.3	0.5	1.1	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.9	1.1	0.6	0.8
	WD	SSW	N	NNE	WSW	NE	S	NNE	NNE	N	N	NNE	NNE	NNE	NNE	NNE

1) *t* 表示温度(℃), *H* 表示湿度(%), WS 表示风速(m/s), WD 表示主导风向

1.3 分析

采用高效液相色谱仪 LC-10ADvp 进行样品分析.色谱柱:Agilent ZORBAX Bonus-RP(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相:溶液 A 由体积比为 40/60 的乙腈和水组成,溶液 B 中其体积比为 70/30.流速:1.5 mL/min.柱温:40℃.检测波长:360 nm.进样量:20 L.具体的分析过程见文献[23].

2 结果与讨论

2.1 羰基化合物浓度的季节变化

20 种羰基化合物被测量并检测,它们分别是:甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、巴豆醛、丁酮、丁醛、苯甲醛、环己酮、戊醛、邻甲基苯甲醛、对/间甲基苯甲醛(因为不能将对甲基苯甲醛与间甲基苯甲醛分开测量,所以测量了它们浓度之和)、正己醛、2,5-二甲基苯甲醛、庚醛、辛醛、壬醛和癸醛.将 5 个采样点在夏季、秋季和冬季的日平均浓度及标准偏差作为北京市城区羰基化合物平均浓度及标准偏差,如表 2 所示.

表 2 北京市区采样期间平均羰基化合物浓度/μg·m⁻³
Table 2 Average concentrations of carbonyl compounds in urban area of Beijing during sampling periods/μg·m⁻³

化合物	夏季	秋季	冬季
甲醛	15.3±9.2	13.2±4	7.1±2.1
乙醛	12.9±4.9	13±4.4	10.3±3.1
丙酮	13.3±3.5	15.3±4	9.5±1.8
丙烯醛	7±9.1	0.2±0.2	0.2±0.4
丙醛	2.6±0.8	4.1±1.2	1.8±0.6
巴豆醛	0.5±0.6	0.5±0.3	0.1±0.2
2-丁酮	2.3±0.9	2.6±0.9	3.4±0.9
丁醛	1.1±0.4	1.9±0.5	1.6±1.2
苯甲醛	8.3±2	6.7±1.8	1.2±0.3
环己酮	0.3±0.8	1±0.5	n.d.
戊醛	2.3±1.2	3.1±1.0	3.4±1.0
邻甲基苯甲醛	n.d.	0.6±0.6	n.d.
对/间甲基苯甲醛	n.d.	0.9±0.8	n.d.
正己醛	2.1±1.2	0.5±0.2	0.8±0.4
2,5-二甲基苯甲醛	9.1±1.3	8.8±0.9	0.1±0.4
庚醛	n.d.	0.8±0.3	n.d.
辛醛	0.2±0.5	0.8±0.1	n.d.
壬醛	11.9±1.7	8.9±1.0	0.4±0.7
癸醛	n.d.	2.3±0.4	n.d.
总和	89.1±23.6	85.2±17.5	40.0±9.8

从表 2 可以看出,冬季羰基化合物总浓度(40.0 μg/m³±9.8 μg/m³)仅为夏季(89.1 μg/m³±23.6 μg/m³)、秋季(85.2 μg/m³±17.5 μg/m³)的 44.9%和 46.9%.冬季羰基化合物的来源主要为机动车污染^[1, 24]和饭店的油烟污染.对于夏季和秋季,除了机

动车和油烟污染外,光化学反应起了重要作用^[1, 16].

2.2 甲醛、乙醛和丙酮浓度及来源分析

从表 2 可以看出,甲醛、乙醛和丙酮是含量最高的 3 种羰基化合物,在夏季、秋季和冬季它们的浓度之和占总羰基化合物的比分别为 46.5%、48.7%和 67.1%.甲醛、乙醛和丙酮分别占总羰基化合物的百分比,夏季为 17.1%、14.4%和 15.0%;秋季为 15.5%、15.3%和 17.9%;冬季为 17.7%、25.6%和 23.7%.图 2 列出了各采样点甲醛、乙醛和丙酮浓度随采样时间的变化趋势.可以看出,冬季甲醛、乙醛和丙酮浓度的浓度明显低于夏季和秋季.冬季它们的主要来源是机动车污染,夏季和秋季除了机动车的影响之外,光化学反应起了重要作用,据报道二次反应生成的醛类可能比污染源排放的一次污染物的排放量还要多^[25],尤其在温度较高时,二次反应生成的甲醛和乙醛有可能达到总量的 80%~90%^[3].根据文献[3]研究的结论推算,本研究所进行的夏季和秋季采样期间由于光化学反应生成的羰基化合物浓度可分别达到总羰基化合物 55.1%和 53.1%的水平.

结合表 1 和图 2 可以看出,扩散条件起到很重要的作用.甲醛、乙醛和丙酮在 2006-08-20、2006-10-25、2006-10-28 和 2007-01-21 的浓度比相邻 2d 的浓度明显降低.从表 1 可以看出,这几天的风速都大于相邻 2 d,其扩散条件优于相邻的 2 d.另外,2006-10-25T08:00 有 1 mm 的降水,对当日醛类浓度的降低也起到了一定的消减作用.此外,从图 2 还可以看出,在 5 个采样点中 PK-B 处的甲醛、乙醛和丙酮浓度为最低时出现频率最大,而 PK-E 处的浓度为最高的出现频率最大.这与采样点特征相符合.PK-E 附近大量的机动车带来的污染以及餐馆的油烟污染,对其浓度有重要贡献.而 PK-B 位于校园内,机动车的污染较少,所以甲醛、乙醛和丙酮的浓度较低.

2.3 甲醛、乙醛和丙醛的比值分析

甲醛与乙醛的比值、乙醛与丙醛的比值经常作为污染源分析的一个重要指标.本研究以及其它相关研究得到的甲醛/乙醛、乙醛/丙醛的比值如表 3 所示.据研究报道,城市大气中甲醛和乙醛的比值大约为 1~2^[24].但是,对于不同的城市,其比例可能有较大的变化,因此,应用此比例时应慎重^[25],不能以此比值作为判断区域污染程度的判据.本研究中,甲醛/乙醛的值为 0.69~1.19,符合通常大城市大气的比例特征.其中,冬季甲醛与乙醛比值有所下降,其

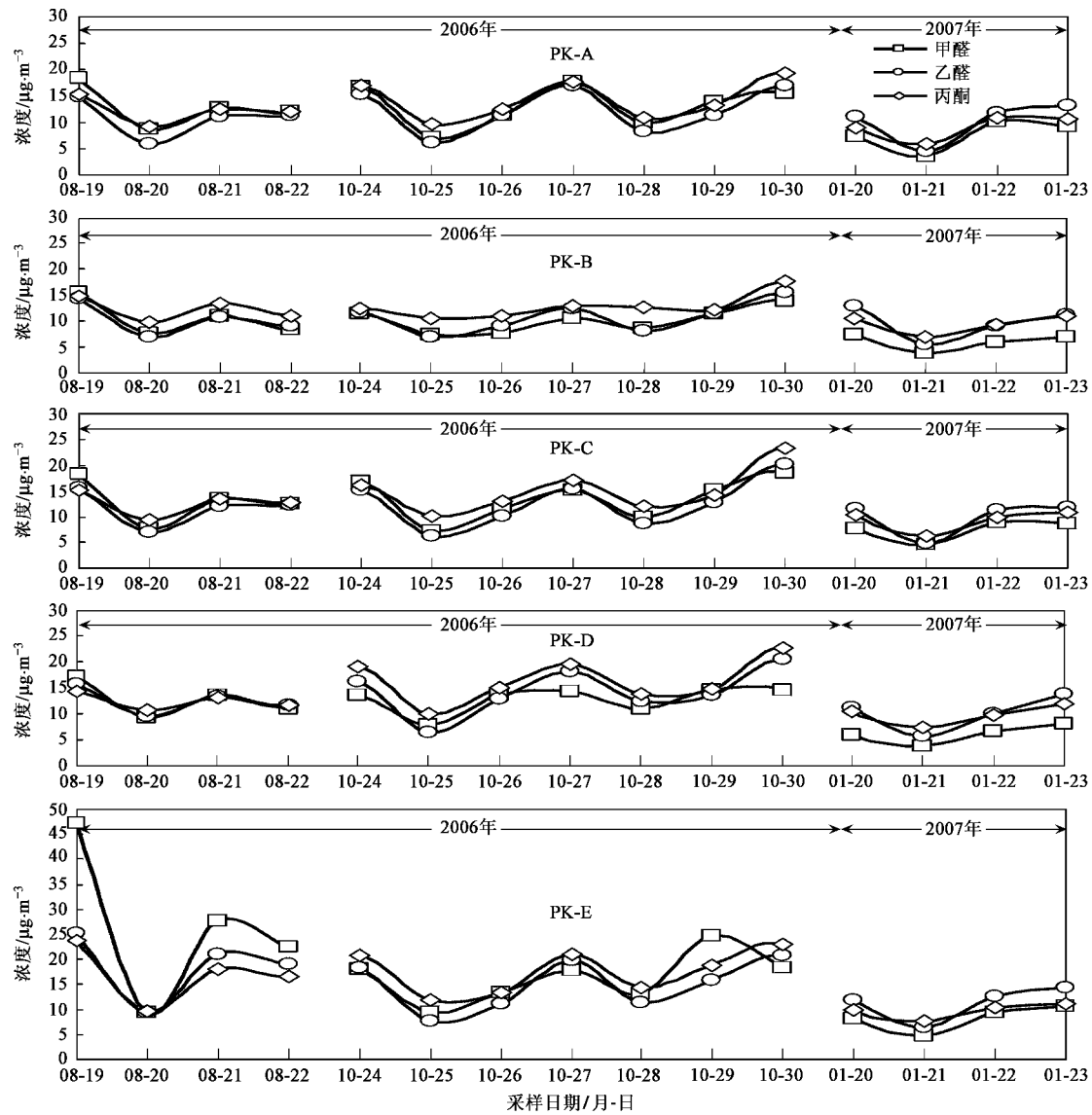


图 2 5 个采样点甲醛、乙醛和丙酮浓度随采样时间的变化

Fig.2 Concentration variations of formaldehyde, acetaldehyde and acetone during the sampling period for the five sampling sites

表 3 北京市和其他地区甲醛/乙醛以及乙醛/丙醛比值的比较

Table 3 Comparison of formaldehyde/acetaldehyde and acetaldehyde/propionaldehyde in Beijing and other areas

采样地点	采样时间	甲醛/乙醛	范围	乙醛/丙醛	范围	参考文献
中国 广州	2002 年秋季	1.81	1.3 ~ 2.42	6.16	3.25 ~ 13.87	[26]
中国 广州	2003 年 6 ~ 9 月	1.64		4.45	3.21 ~ 7.07	[15]
意大利 罗马	1994 ~ 1997 年		0.7 ~ 4.1			[3]
意大利 罗马	1994 年夏季, 1995 年冬季	2.1	0.8 ~ 4.1	5.2	3.1 ~ 8.7	[24]
中国 香港	1999 年 4 月 ~ 2000 年 4 月	2.05		8.38		[14]
美国 洛杉矶	1993 年 9 月	0.91		3.84		[27]
中国 北京	2004 年 11 月 ~ 2005 年 10 月	1.45				[1]
中国 北京	2006 年 8 月		1.75 ~ 5.33	4.59	3.34 ~ 6.07	[19]
中国 北京	2006 年 8、10 月, 2007 年 1 月		0.69 ~ 1.19		3.20 ~ 5.58	本研究

主要原因在于冬季光化学反应很弱,使得大气甲醛浓度较夏季和秋季有明显的降低.夏季和秋季甲醛与乙醛的比值分别为 1.19 和 1.02,这与表 3 中所列其他城市的比值基本一致,充分反映了受到污染的

城市大气的特征.

此外,通常认为丙醛只和人为源排放有关,因此,受人为源污染较重的城市中乙醛与丙醛的比值较低,而污染较少的农村则具有较高的乙醛丙醛比^[15].从表 3 中可以看出,本研究和其它研究中乙醛与丙醛的比值基本一致,表明这些城市都有很多的羰基化合物来源.本实验的结果与北京的其它研究^[1, 19]相一致,反映了近年来北京市羰基化合物污染的存在,今后还需要更多的研究来探讨北京市羰基化合物的污染问题.

3 结论

(1)夏季和秋季羰基化合物浓度明显高于冬季.这主要是由于冬季羰基化合物的来源比较单一,主要来源于机动车和餐馆油烟的污染;而夏季除了以上 2 种污染源外,更重要的是光化学反应,它甚至可能超过机动车和餐馆油烟的综合来源.

(2)3 种浓度最高的羰基化合物为甲醛、乙醛和丙酮.

(3)本研究甲醛/乙醛以及乙醛/丙醛的比值分别位于 0.69~1.19 和 3.20~5.58 之间,与其它受污染城市的比值相类似,反映了城市大气受到污染的特征.

(4)扩散条件对羰基化合物浓度的影响较为明显,尤其是在较好的扩散条件下,甲醛、乙醛和丙酮等主要污染物的浓度明显降低.

(5)本研究选择的 5 个采样点中,PK-B 处(清华大学)的甲醛、乙醛和丙酮浓度为最低时出现频率最大,而 PK-E 处(西单商场)的浓度为最高时出现频率最大.

(6)做好机动车的污染控制,可以从源排放方面减少羰基化合物浓度的同时也可以降低光化学反应的强度.更多关于羰基化合物来源和控制的问题还需要进一步研究.

致谢:本项目由日本环境再生保全机构支持.非常感谢日中科技交流协会的铃木伸理事,千叶大学的袖泽利昭教授、内山茂久教授为本研究提供采样器并进行色谱/质谱分析.

参考文献:

- [1] Pang X B, Mu Y J. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air [J]. *Atmos Environ*, 2006, **40** (33): 6313-6320.
- [2] Aschmann S M, Arey J, Atkinson R. Atmospheric chemistry of three C₁₀ alkanes [J]. *J Phys Chem A*, 2001, **105**(32): 7598-7606.
- [3] Possanzini M, Di Palo V, Cecinato A. Sources and

- photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air [J]. *Atmos Environ*, 2002, **36**(19): 3195-3201.
- [4] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(9): 1716-1728.
- [5] Grosjean D, Miguel A H, Tavares T M. Urban air pollution in Brazil: acetaldehyde and other carbonyls [J]. *Atmos Environ*, 1990, **24B**(1): 101-106.
- [6] Zhang J, He Q, Lioy P J. Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposure for indoor and outdoor residential microenvironments [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28** (1): 146-152.
- [7] WHO (World Health Organization). Air quality guidelines for Europe [M]. WHO Regional Publications, European Series, Copenhagen, Denmark, 2000. 87-91.
- [8] Levlin J O, Lindahl R, Andersson K. A Passive Sampler for Formaldehyde in Air Using 2, 4-Dinitrophenylhydrazine-Coated Glass Fiber Filters [J]. *Environ Sci Technol*, 1986, **20**(12): 1273-1276.
- [9] Christensen C S, Skov H, Nielsen T, *et al.* Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark [J]. *Atmos Environ*, 2000, **34**(2): 287-296.
- [10] Moussa S G, El-Fadel M, Saliba N A. Seasonal, diurnal and nocturnal behaviors of lower carbonyl compounds in the urban environment of Beirut, Lebanon [J]. *Atmos Environ*, 2006, **40** (14): 2459-2468.
- [11] Grosjean D, Grosjean E, Moreira L F. Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(7): 1389-1395.
- [12] Morikawa T, Wakamatsu S, Tanaka M, *et al.* C2-C5 hydrocarbon concentrations in central Osaka [J]. *Atmos Environ*, 1998, **32**(11): 2007-2016.
- [13] Sina D W M, Wong Y C, Louie P K K. Trends of ambient carbonyl compounds in the urban environment of Hong Kong [J]. *Atmos Environ*, 2001, **35**(34): 5961-5969.
- [14] Ho K F, Lee S C, Louie P K, *et al.* Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong [J]. *Atmos Environ*, 2002, **36**(8): 1259-1265.
- [15] Feng Y, Wen S, Chen T, *et al.* Ambient levels of carbonyls and their sources in Guangzhou, China [J]. *Atmos Environ*, 2005, **39** (10): 1789-1800.
- [16] Pang X B, Mu Y J, Yuan J. Carbonyls emission from ethanol-blended gasoline and biodiesel-ethanol-diesel used in engines [J]. *Atmos Environ*, 2008, **42**(6): 1349-1358.
- [17] Pang X B, Shi X Y, Mu Y J, *et al.* Characteristics of carbonyl compounds emission from a diesel engine using biodiesel-ethanol-diesel as fuel [J]. *Atmos Environ*, 2006, **40**(36): 7057-7065.
- [18] 冯艳丽, 何秋生, 文晟, 等. 广州市大气羰基化合物污染初探 [J]. *广州环境科学*, 2004, **19**(2): 15-17.
- [19] Duan J, Tan J, Yang L, *et al.* Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing [J]. *Atmos Res*, 2008, **88**(1): 25-35.

- [20] Grosjean D, Grosjean E, Gertler A W. On-road emissions of carbonyls from light-duty and heavy-duty vehicles [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(1): 45-53.
- [21] Miguel A H. Environmental pollution research in South America [J]. Environ Sci Technol, 1991, **25**(4): 590-594.
- [22] Uchiyama S, Aoyagi S, Ando M. Evaluation of a diffusive sampler for measurement of carbonyl compounds in air [J]. Atmos Environ, 2004, **38**(37): 6319-6326.
- [23] Uchiyama S, Hasegawa S. A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air [J]. Atmos Environ, 1999, **33**(13): 1999-2005.
- [24] Possanzini M, Di Palo V, Petricca R, *et al.* Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air [J]. Atmos Environ, 1996, **30**(22): 3757-3764.
- [25] Altshuller A P. Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours [J]. Atmos Environ, 1993, **27A**(1): 21-32.
- [26] Feng Y, Wen S, Wang X, *et al.* Indoor and outdoor carbonyl compounds in the hotel ballrooms in Guangzhou, China [J]. Atmos Environ, 2004, **38**(1): 103-112.
- [27] Grosjean E, Grojean D, Fraser M P, *et al.* Air quality model evaluation data for organics. 2. C1-C14 carbonyls in Los Angeles air [J]. Environ Sci Technol, 1996b, **30**(9): 2687-2703.