

广州大气挥发性醛酮类化合物的污染特征及来源研究

王伯光¹, 刘灿¹, 吕万明¹, 邵敏², 张远航²

(1. 暨南大学环境工程系, 广州 510632; 2. 北京大学环境学院, 北京 100871)

摘要:采用DNPH-HPLC-UV分析方法,研究了2006年广州夏季空气污染较严重日17种挥发性醛酮类化合物的污染特征及其初步来源.结果表明,广州大气中主要的醛酮类污染物是丙酮、甲醛、2-丁酮和乙醛,其日均浓度分别为10.84、9.29、8.35和8.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占总醛酮类化合物日均浓度的72.29%.城区省站测点总醛酮类化合物日均浓度最高,达到59.66 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,而郊区从化测点的总醛酮类化合物日均浓度最低,为43.51 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.各种化合物在不同垂直高度的采样点表现出不一致的浓度变化规律,而在水平方向上均表现出昼间明显高于夜间的日变化规律.大气中甲醛、乙醛和丙酮相关性好,具有较好的同源特征,而C1/C2、C2/C3比值分别为1.12、7.51,反映出机动车尾气排放对大气醛酮类化合物具有相当重要的贡献.

关键词:广州; 大气污染; 挥发性醛酮类化合物

中图分类号: X501 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0631-06

Character of Volatile Carbonyl Compounds and Their Source in Guangzhou Ambient Air

WANG Bo-guang¹, LIU Can¹, LÜ Wan-ming¹, SHAO Min², ZHANG Yuan-hang²

(1. Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Characterizations and their primary sources of 17 carbonyls compounds in the serious air polluted summer-days of 2006 were studied by DNPH-HPLC-UV measurement methods. Results were shown as follows, acetone was found to be the most predominant carbonyls followed by formaldehyde, 2-butanone and acetaldehyde, with the 24 h average concentrations of 10.84, 9.29, 8.35, 8.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectively, which accounted for 72.29% of total carbonyl compounds in the atmosphere. Among the four sites, the highest level of total carbonyl compounds was 59.66 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ at the urban site of Guangdong Provincial Centre of Environmental Monitor, the lowest was 43.51 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ at the rural site of Conghua. Different variation characterizations of each carbonyl compounds at there different height sites were found, and the diurnal variation was shown that the total concentration of carbonyl compounds in daytime was much higher than that of nighttime. Good correlations between formaldehyde, acetaldehyde and acetone indicated that they mainly derived from the same sources, and the value that C1/C2 and C2/C3 ratios were 1.12 and 7.51 respectively implied that the important pollution sources of carbonyl compounds was vehicular exhaust in Guangzhou.

Key words: Guangzhou; atmosphere pollutant; volatile carbonyl compounds

挥发性醛酮类化合物属于大气中常见的含氧有机污染物,其组成和来源极其复杂.它们的直接来源主要是化石燃料(如机动车的燃油和燃气)和生物质的不完全燃烧,二次来源主要是大气光化学反应^[1].它们既是烃类光化学反应的重要中间产物,又是生成自由基、臭氧和过氧硝基化合物的前体物^[2,3].另外,大多数挥发性醛酮类化合物具有强烈的刺激性和毒性,长期接触高浓度的醛酮类化合物可导致头晕、眩晕、恶心等症状^[4],对人体健康产生严重的危害,已引起国内外广泛地关注.虽然目前针对该类污染物的测试方法和室内污染等研究较多,但是对其在城市大气环境中的污染状况、变化规律以及来源研究仍较为薄弱^[5].

广州近年来大气环境质量不断恶化,城市大气复合污染问题日益突出,醛酮类化合物对大气二次污染的形成起着十分显著的作用,已成为该地区大

气复合污染的重要影响因子,但是它们的污染特征和来源尚不太清楚^[6].为此,本实验通过选择该地区大气污染相对较严重的日期进行加强观测,旨在了解该地区大气挥发性醛酮类化合物的组成特征和时空变化规律,并初步分析其主要来源.

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与分析方法

仪器:日本岛津 LC-20AT 高效液相色谱仪;SPD20AV 紫外检测器;LC Solution 工作站;自动进样器;TH110B 型大气采样器(武汉天虹);索氏提取器;3 mL Sep-Pak 空管(Waters 公司),DNPH 吸附管

收稿日期:2008-05-31;修订日期:2008-08-06

基金项目:国家自然科学基金项目(40575059);霍英东基金优选项目(104002);广东省自然科学基金项目(A7005937)

作者简介:王伯光(1970~),男,博士,副教授,主要研究方向为大气环境化学, E-mail: tbongue@jnu.edu.cn

(Supeclo 公司)。

试剂:乙腈(HPLC 纯, Sigma 公司); 17 种醛酮衍生物标样(纯度 > 99%, Chem Service 公司); DNPH 晶体(纯度 99%, 使用前用乙腈提纯 3 次, 上海三爱思试剂公司); 层析硅胶(60 ~ 100 目, 使用前经乙腈提纯并活化, 国药集团); KI 晶体(分析纯, 上海润捷试剂公司); 磷酸(分析纯, 广州化学试剂厂); 水均为去离子水经二次蒸馏。

样品处理与分析: 采样管用 10 mL 乙腈分 4 次进行洗脱, 洗脱液最后再用乙腈定容到 10 mL, 然后上高效液相色谱-紫外检测器分析检测。色谱分析条件: VP-ODS 色谱柱(150 mm × 4.6 mm); 色谱柱温度为 30℃; 进样量 25 μL ; 检测波长 360 nm; 流动相: 乙腈-水, 流动相均用 0.45 μm 的滤膜过滤, 进行在线脱气; 流速为 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 梯度: 60% 乙腈 20 min, 70% 乙腈 3 min, 100% 乙腈 4 min, 60% 乙腈 6 min。以保留时间定性, 峰面积外标法定量。

1.2 样品采集

据广东省气象局基本观测站记录数据, 2006 年 7 月中旬广州地区受强热带风暴“碧利斯”和台风“格美”的外围下沉气流影响, 出现高温天气, 平均气温比历史同期略偏高约 1.0℃。本研究选取的采样日期为 2006-07-10 ~ 2006-07-12, 轻度灰霾, 高温天气, 偶有阵雨, 降雨量偏少, 属于空气污染相对严重日。采样期间实测气温为 29.5 ~ 36.8℃, 平均气温 29.7℃, 主导风向为东南风偏南风, 风速平均 5.3 m/s, 平均相对湿度 68.7%。

本研究首先沿夏季主导风向东南风上布设 4 个采样点, 如图 1 所示。S1 采样点为广州南沙区万顷沙镇小学教学楼 4 楼楼顶, 位于广州和香港之间的郊区, 为二次污染物高浓度区, 为郊区采样点; S2 采样点为广东省环境监测站大楼 18 楼楼顶, 位于广州市中心交通繁忙地段的东风中路旁, 空气污染严重; S3 采样点为广州市白云山风景区摩星岭, 采样点海拔 382 m, 位于广州市北郊, 是区域性污染物的输送点位; S4 采样点为广州市从化区天湖, 为广州空气清洁区。另外在暨南大学南门附近的行政办公楼(H 采样点)选取 3 个不同垂直高度采样点, H1 采样点为学校南门附近靠近黄埔大道, 该点位于广州最繁忙的主干道边, 采样高度为 1.5 m; H2 采样点为行政办公楼 7 楼; H3 采样点为行政办公楼 15 楼。采样频率为每 2 h 采集 1 次, 连续采样 3d, 共采集到 110 个样品。

1.3 质量控制与保证

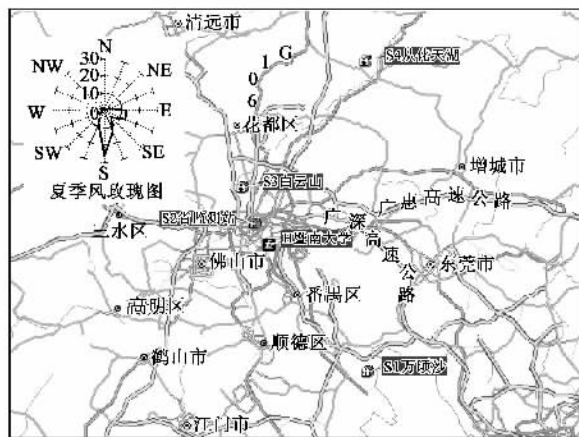


图 1 广州地区环境空气采样点位布设

Fig. 1 Locality of the ambient air sampling sites in Guangzhou

样品采样管前连接一根 1.0 m(长) × 0.25 cm(内径)的螺旋状纯铜预采样管, 铜管内涂布碘化钾(KI)饱和溶液, 去除臭氧与 DNPH 和 DNPH-羰基化合物衍生物的反应干扰。采用皂膜流量计校准大气采样器流量, 采样流量为 0.8 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 每个样品采集 2 h, 穿透实验结果表明, 在 2 h 采集时间内各目标化合物的回收率 $\geq 95\%$ 。空白样检测出的目标化合物的含量 $\leq 2\%$ 。精确度 $\leq 12\%$ 。采样管密封并在 4℃ 下避光保存, 样品分析均在 1 周内完成。

2 结果与讨论

2.1 广州大气中醛酮类化合物的污染特征

2.1.1 广州大气中醛酮类化合物的组成及浓度水平

在广州夏季大气中共检测到 17 种醛酮类化合物, 其中有 12 种化合物在 4 个采样点均有检测到, 它们分别是甲醛、乙醛、丙醛、丙酮、二丁酮、苯甲醛、异戊醛、*m/o*-甲基苯甲醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛。4 个采样点各醛酮类化合物日均浓度及标准偏差见表 1。

由表 1 可见, 省站、白云山和从化 3 个采样点浓度最高的污染物是丙酮, 分别为 14.17、12.64 和 9.04 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 占各采样点总醛酮类化合物浓度的 23.7%、25.2%、20.78%(见图 2)。万顷沙浓度最高的化合物是乙醛, 为 8.15 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 占总醛酮类化合物浓度的 16.8%。广州地区夏季大气环境中丙酮日均浓度最高, 达到 10.84 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其次是甲醛、二丁酮和乙醛, 日均浓度分别为 9.27、8.35 和 8.0 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 占总醛酮类化合物浓度的 72.29%。大气环境中丙酮含量高有 2 个可能的原因, 一是丙酮在大

气中停留时间长,光解及与·OH反应的速率分别是50 d和60 d^[7, 8],因此各种源释放的丙酮在大气中有一个累积效应,从而导致丙酮含量相对较高.其次,广州周边地区有许多涂料、油漆等工业厂区,而丙酮

是这些工业上常用的溶剂,因此这些工业厂区的排放也是丙酮主要来源之一.同样,2-丁酮也是工业上比较常用的溶剂,其含量与其他醛酮类相比也非常高.该研究结果与Feng等^[9]的研究结果一致.

表1 2006年夏季观测期间广州各采样点的挥发性醛酮类化合物含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 1 Content of carbonyl compounds in all of the Guangzhou sampling sites during summertime observation in 2006/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

化合物	万顷沙(S1)	省监测站(S2)	白云山(S3)	从化天湖(S4)	平均值
甲醛	8.11±3.16	11.59±3.43	9.78±2.78	7.59±2.86	9.29±1.82
乙醛	8.15±2.79	8.61±2.32	8.48±2.31	6.71±2.11	8.00±0.87
丙酮	7.55±2.78	14.14±5.48	12.64±3.47	9.04±3.24	10.84±3.07
丙醛	0.83±0.20	1.37±0.33	1.43±0.67	0.90±0.22	1.13±0.31
巴豆醛	0.25±0.05	Nd	0.38±0.11	0.59±0.28	0.30±0.25
二丁酮	7.15±3.00	10.01±4.27	8.89±2.71	7.34±2.78	8.35±1.35
丁醛	Nd	2.57±0.69	1.41±0.56	3.48±1.17	1.87±1.51
苯甲醛	0.76±0.40	0.97±0.45	0.86±0.45	1.77±0.59	1.09±0.46
异戊醛	0.47±0.26	0.40±0.10	0.77±0.34	Nd	0.41±0.24
环己酮	Nd	1.90±0.39	Nd	1.65±0.80	0.89±1.02
m/o-甲基苯甲醛	1.02±0.46	1.36±0.54	1.02±0.51	Nd	0.85±0.58
己醛	Nd	Nd	0.24±0.12	Nd	0.06±0.12
2,5-二甲基苯甲醛	Nd	0.79±0.21	Nd	1.83±1.20	0.66±0.86
庚醛	3.06±1.42	2.02±1.27	0.96±0.25	0.41±0.18	1.62±1.18
辛醛	1.16±0.40	1.44±0.64	0.63±0.24	0.52±0.23	0.94±0.44
壬醛	5.88±1.99	1.95±0.70	1.74±1.11	1.23±0.59	2.70±2.14
癸醛	3.94±1.81	0.55±0.06	0.98±0.45	0.44±0.18	1.48±1.66
总值	48.32±12.64	59.66±18.37	50.19±14.49	43.51±15.88	50.44±6.37

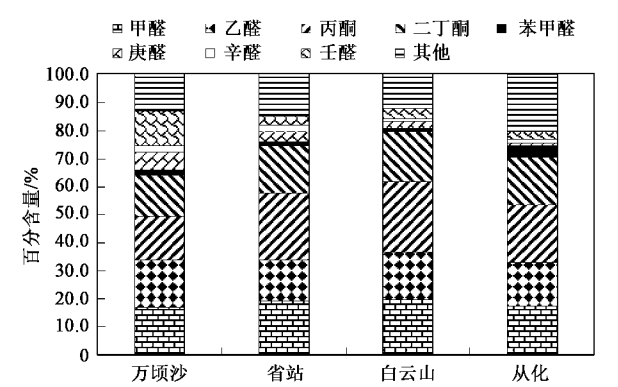


图2 各采样点醛酮类化合物的百分比含量分布
Fig. 2 Percentage distribution of carbonyls compounds at all the sampling sites

大分子醛类化合物浓度(C7~C10)在万顷沙和省站采样点相对比较高,分别占总醛酮类化合物浓度的11.4%和10.1%,其中壬醛所占百分比在万顷沙采样点尤其高于其他3个采样点.万顷沙采样点周围是大片农田和香蕉园,植被覆盖面积大,有研究认为植物也能释放出一定的高分子醛类化合物^[10],因此,植被释放可能是万顷沙高分子醛类化合物浓度偏高的原因之一.而省站位于广州市中心,人口流动大,车辆多,周围有大量的餐馆,一部分高分子醛

类化合物可能来源于烹饪^[1].广州地区夏季大气环境中甲醛、乙醛、丙酮等醛酮类化合物日均浓度均低于中国居民区大气有害物质的最高允许浓度(TJ36-79)规定的一次值 $50\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

将本研究与其它国家和地区大气中甲醛、乙醛和丙酮浓度对比见表2.从中可看出,广州大气中典型醛酮类化合物浓度处于中等偏上水平.广州距离香港很近,但是甲醛、乙醛和丙酮浓度却均高于香港很多,而明显低于世界上光化学烟雾非常严重的墨西哥城市^[16].从总体比较分析,广州大气中主要醛酮类化合物浓度水平与里约热内卢接近.

2.1.2 广州大气中醛酮类化合物空间分布规律

从图3可见,处于广州市区的省站和白云山采样点,其甲醛、丙酮和乙醛3种主要化合物浓度及总醛酮类化合物浓度较高,而位于郊区的从化和万顷沙采样点的浓度相对较低.从万顷沙到省站,其醛酮类污染物浓度不断升高,在省站测点3种主要醛酮类化合物浓度及总醛酮类化合物浓度均达到最高,其总浓度为 $59.66\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;从省站经过白云山到从化,其浓度不断降低,到从化采样点总醛酮类化合物浓度达到最低值 $43.51\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.省站采样点位于广州市中心交通最繁忙地段的东风中路旁,车流量

表 2 广州与其他城市醛酮类化合物浓度比较/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Comparison between carbonyls level in Guangzhou and those in other cities/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

城市	甲醛	乙醛	丙酮	采样时间	文献
广州	9.29	8.48	10.84	2006-07-10 ~ 2006-07-12	本研究
北京	14.8	10.2	16.6	2004 ~ 2005	[11]
贝鲁特	5.7	4.1	12.9	2004-08	[12]
香港	4.9	2.4	1.1	1997 ~ 2000	[13]
里约热内卢	10.8	10.4	4.1	2000-05	[14]
罗马	22.8	18.3	17.6	1994 ~ 1995	[15]
墨西哥	43.5	28.6	—	1993-03	[16]
大阪	10.1	37.5	1.3	1997-05	[17]

非常大,空气污染比较严重,汽车尾气对该采样点醛酮类化合物的产生具有重要贡献.从化采样点作为广州空气清洁区采样点,醛酮类化合物浓度值最低.图 3 显示广州大气 4 个采样点间典型醛酮类化合物甲醛、乙醛、丙酮浓度变化和总醛酮类化合物浓度变化规律一致.

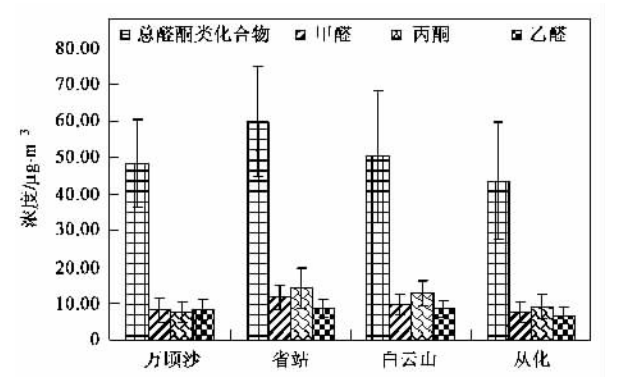


图 3 各采样点醛酮类化合物的浓度水平分布

Fig.3 Variation of carbonyls compounds concentration at four sampling sites

在暨南大学选择了 3 个不同高度采样点进行同步采样,研究垂直高度上大气中各醛酮类化合物浓度变化规律(见图 4).总体而言,地面采样点的总醛酮类化合物浓度稍高于 7 楼和 15 楼采样点,而 7 楼和 15 楼 2 个采样点总醛酮类化合物浓度无明显差别,这一规律与 Grosjean 等^[14]的研究结果较为类似.但是,各具体醛酮类化合物浓度在垂直高度上却表现出了并不完全一致的变化规律.低分子醛酮类化合物如甲醛、乙醛、丙酮等的浓度随着高度的增加而不断降低,尤其是乙醛和丙酮一次污染物其降低幅度较大;而壬醛、庚醛、癸醛等高分子醛酮类化合物浓度随着高度增加而不断增大,可能原因是高空大气光化学反应生成了二次醛酮类化合物,导致其浓度的增加.还有的化合物如苯甲醛、*m/o*-甲基苯甲

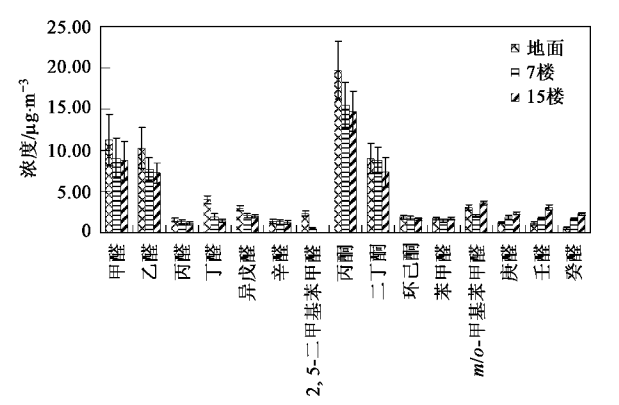


图 4 不同垂直高度上各采样点的醛酮类化合物浓度分布

Fig.4 Concentration distribution of carbonyls compounds at the vertical sampling sites

醛则表现出浓度先降低后升高的变化规律.

2.1.3 广州大气中醛酮类化合物日变化规律

沿广州夏季主导风向上 4 个采样点的醛酮类化合物浓度呈现出明显的日变化规律(如图 5).总体而言,各点夜晚平均浓度明显低于白天, 04:00 左右为浓度最低值, 12:00 ~ 16:00 浓度达到最高值.而从各具体采样点分析,位于广州城区的省站和白云山观测点的浓度变化波动相对较大,具有双峰特征;而位于广州郊区的万顷沙和从化采样点的浓度相近,变化较为平缓,显示出单峰特征.省站和白云山采样点受到机动车和人为活动影响大,从 06:00 开始总醛酮类浓度缓慢上升,到 12:00 ~ 14:00 之间浓度大幅度上升达到最高值,在 14:00 ~ 18:00 时间段浓度值有所下降,而在 18:00 ~ 20:00 时间段浓度回升又达到 1 个峰值.其可能原因是,中午的太阳光辐射强,大气光化学反应活跃生成的醛酮类化合物导致浓度增加^[18],城区上下班高峰期的车流量大,汽车尾气增多也能导致大气醛酮类化合物浓度上升.而郊区采样点的局地车流量相对较小和人为活动相对较弱,相对受大气光化学化学反应的影响更为显著.

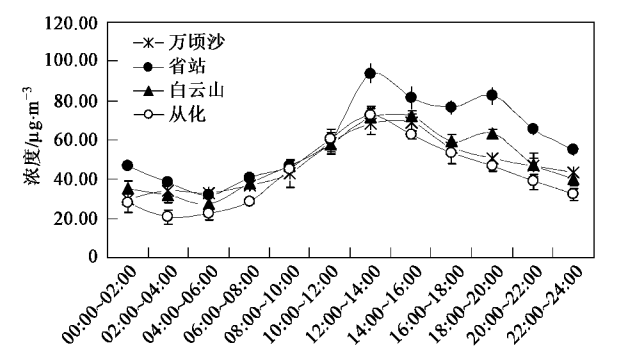
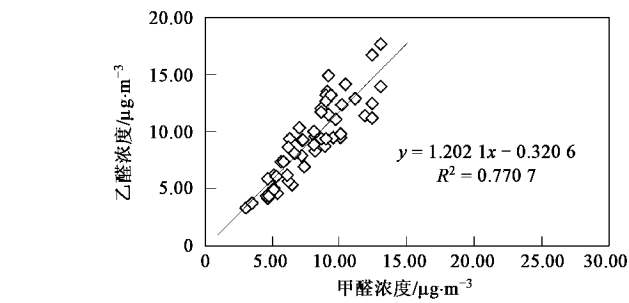


图5 各采样点醛酮类化合物浓度的日变化特征

Fig.5 Diurnal variations of carbonyl compounds in all the sampling sites



2.2 大气中醛酮类化合物的线性关系和浓度比值

大气中醛酮类化合物浓度之间的相关系数,可以判定它们是否有相同的源和汇^[19].广州夏季大气中浓度较高的甲醛、乙醛和丙酮进行线性回归分析表明,甲醛和乙醛的的相关系数(R^2)为 0.770, 甲醛和丙酮的相关系数(R^2)为 0.749, 3 种化合物之间具有较好的线性关系,而且数据的离散性较小,说明它们可能具有相同的源和汇(见图 6).

Shepson 等^[7]提出,大气中甲醛/乙醛(C1/C2)浓度比值和乙醛/丙醛(C2/C3)浓度比值可以用来大致判断大气醛酮化合物主要来源.广州地区 4 个采样

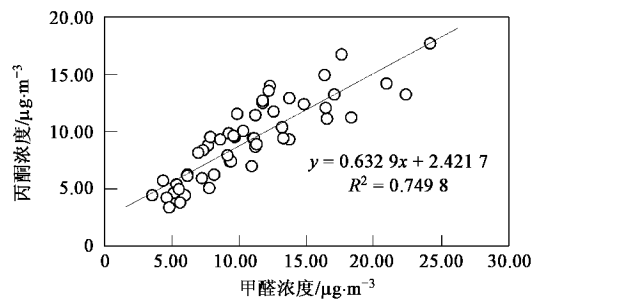


图6 2006 年夏季广州大气中甲醛-乙醛-丙酮之间的相关性分析

Fig.6 Regression analysis of formaldehyde, acetaldehyde and acetone in the summertime of 2006, Guangzhou

点 C1/C2、C2/C3 比值与其他研究结果对比见表 3. 一般认为,城市大气中 C1/C2 的比值在 1~2 之间,边远及森林地区为 10 左右,4 个采样点的 C1/C2 比值范围为 0.98~1.34,平均值为 1.12,与美国洛杉矶 C1/C2 比值(0.91)接近,说明广州夏季大气中除光化学二次醛酮类化合物产生外,机动车尾气排放也是醛酮类化合物的一个重要来源^[3]. C2/C3 的比值也可以作为大气中醛酮类化合物的人为来源的标

志,因为普遍认为丙醛主要和人为源有关. C2/C3 的比值在污染比较严重的城市大气中比较低,在相对偏远的地方及森林地区较高. 广州大气中 C2/C3 的比值范围为 6.33~9.71,平均值 7.51,高于洛杉矶(3.84)比值. 从表 3 中也可看出广州城市大气中 C1/C2、C2/C3 均值与 H1 采样点(黄埔大道边)所得比值接近,而 H1 采样点位于黄埔大道主干道边,同样可说明广州夏季机动车尾气直接排放对醛酮类化

表3 广州与其它城市 C1/C2 和 C2/C3 比值比较					
Table 3 Comparison of C1/C2 and C2/C3 between Guangzhou and other cities					
地点	C1/C2	值范围	C2/C3	值范围	文献
万顷沙(S1)	0.98	0.82~1.24	9.72	7.0~13.77	本研究
省站(S2)	1.34	1.02~1.47	6.33	5.01~8.03	本研究
白云山(S3)	1.17	0.9~1.61	6.67	3.76~9.89	本研究
从化(S4)	1.11	0.91~1.27	7.33	5.64~8.94	本研究
暨南大学(H1)	1.09	0.9~1.31	6.29	5.12~7.98	本研究
洛杉矶	0.91	0.44~2.13	3.84	—	[3]
墨西哥	2.91	0.77~5.68	—	—	[16]
罗马	2.1	0.8~4.1	5.2	3.1~8.7	[20]
香港	2.1	—	8.38	—	[21]

合物的产生具有重要贡献.

3 结论

(1)广州大气中主要污染物为丙酮、甲醛、2-丁酮和乙醛,占总醛酮类化合物浓度的 72.29%.广州大气中醛酮类化合物浓度与世界上其他城市相比,处于中等偏上水平.

(2)总醛酮类化合物浓度在垂直高度上变化不明显,但也表现出低分子醛酮类化合物浓度随着高度增加而降低,高分子醛酮类化合物浓度则随着高度的增加而增高的规律.

(3)夜晚醛酮类化合物平均浓度低于白天,位于广州市区的省站和白云山观测点的浓度变化波动相对较大,具有双峰特征;而位于广州郊区的万顷沙和从化采样点的浓度相近,变化较为平缓,显示出单峰特征.说明广州城区受到机动车尾气排放和人为影响更为显著.

(4)甲醛、乙醛和丙酮具有显著相同的源与汇.广州夏季大气中 C1/C2 与 C2/C3 比值分别为 1.12、7.51,与城区交通干道附近采样点比值相近,表明广州夏季机动车尾气排放对醛酮类化合物的产生具有重要贡献.

参考文献:

- [1] Carlier P, Hannachi H, Mouvier G. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere-A review [J]. *Atmospheric Environment*, 1986, **20**(11):2079-2099.
- [2] Alshuller A P. Production of aldehydes as primary emission and from secondary atmospheric reaction of alkenes and alkenes during the night and early morning hours[J]. *Atmospheric Environment*, 1993, **27A**(1):21-32.
- [3] Grojean E, Grosjean D, Fraser M P, *et al.* Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 2.C1-C14 Carbonyls in Los Angeles Air[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(9):2687-2703.
- [4] Andreini B P, Baroni R, Galimberti E, *et al.* Aldehydes in the atmospheric environment: evaluation of human exposure in the north-west area of Milan, Microchem[J]. *Microchemical Journal*, 2000, **67**(1-3):11-19.
- [5] 谭培功,于彦彬,蒋海威,等. 青岛市大气中醛酮类化合物的分析及浓度变化[J]. *中国环境科学*, 2002, **22**(5):451-455.
- [6] 王伯光,张远航,邵敏. 珠江三角洲大气环境中 VOCs 的时空

分布特征[J]. *环境科学*, 2004, **25**(增刊):7-15.

- [7] Shepson P B, Hastie D R, Schiff H I, *et al.* Atmospheric concentrations and temporal variations of C1-C3 carbonyl compounds at two rural sites in central Ontario[J]. *Atmospheric Environment*, 1991, **25A**(9):2001-2005.
- [8] Atkinson R, Arey J. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**:197-219.
- [9] Feng Y L, Sheng W, Chen Y J, *et al.* Ambient levels of carbonyl compounds and their sources in Guangzhou, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(10):1789-1800.
- [10] 黄娟,冯艳丽,傅家谟,等. 植物排放的羰基化合物及其与大气的交换[J]. *生态环境*, 2008, **17**(1):428-433.
- [11] Pang X, Mu Y. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(33):6313-6320.
- [12] 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]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(14):2459-2468.
- [13] Sin D W M, Wong Y C, Louie P K K. Trends of ambient carbonyl compounds in the urban environment of Hong Kong[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(34):5961-5969.
- [14] Grosjean D, Grosjean E, Moreira L F. Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(7):1389-1395.
- [15] Possanzini M, Palo D, Petricca M, *et al.* Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(22):3757-3764.
- [16] Baez A P, Belmont R, Padilla H. Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico City[J]. *Environmental Pollution*, 1995, **89**(2):163-167.
- [17] Nguyen H T, Takenaka N, Bandow H, *et al.* Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and in Sao Paulo, Brazil[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(18):3075-3083.
- [18] 徐竹,庞小兵,牟玉静. 北京市大气和降雨中醛酮化合物的污染研究[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(12):1948-1954.
- [19] 陆豪,朱利中. 列车车厢内醛酮化合物的污染状况[J]. *环境科学*, 2005, **26**(2):74-77.
- [20] Possanzini M, Palo D, Cecinato A. Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(19):3195-3201.
- [21] Ho K F, Lee S C, Louie P K K, *et al.* Seasonal variation of carbonyls compound concentration in urban area of Hong Kong[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(8):1259-1265.