

上海市大气羰基化合物水平研究

黄娟¹, 冯艳丽^{1*}, 熊斌¹, 傅家谟^{1, 2}, 盛国英^{1, 2}

(1. 上海大学环境与化学工程学院, 环境污染与健康研究所, 上海 200444; 2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州市环境保护与资源利用重点实验室, 广州 510640)

摘要: 建立乙腈-水-四氢呋喃三元梯度洗脱方法, 利用 HPLC-UV 分离定量 22 种羰基化合物, 并成功地分离了丙酮和丙烯醛. 选取了 2 个采样点(工业区和商业区)对上海市大气中的羰基化合物进行了研究. 结果表明, 甲醛、乙醛、丙酮和 2-丁酮(C1-C4 羰基化合物)是上海市大气浓度较高的化合物, 它们分别占羰基化合物总量的 78.95%(工业区)和 77.63%(商业区). 在工业区, 甲醛、乙醛、丙酮和 2-丁酮的平均浓度分别为 10.36、15.32、9.95 和 4.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 在商业区, 它们的平均浓度分别为 10.00、10.04、7.80 和 2.81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 工业区的 C1-C4 羰基化合物平均水平要高于商业区. 羰基化合物总量亦是工业区(53.64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)高于商业区(41.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). 羰基化合物的昼夜变化在工业区和商业区也比较一致, 均是早高峰和晚上这 2 个时段的浓度很高, 而其它时段较低.

关键词: 羰基化合物; 甲醛; 乙醛; 早高峰; 晚高峰

中图分类号: X131.1; X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2701-06

Ambient Levels of Carbonyl Compounds in Shanghai, China

HUANG Juan¹, FENG Yan-li¹, XIONG Bin¹, FU Jia-mo^{1, 2}, SHENG Guo-ying^{1, 2}

(1. Institute of Environmental Pollution and Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Guangzhou Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A ternary-mobile phase program with acetonitrile, water and tetrahydrofuran was developed to identify and quantify 22 carbonyl compounds species by HPLC-UV. The analytical method succeeded in separating acrolein from acetone. Two sampling sites (industrial district and business district) were chosen to study carbonyl compounds levels in ambient air of Shanghai. The results indicated that formaldehyde, acetaldehyde, acetone and 2-butanone (C1-C4 carbonyl compounds) were the most abundant carbonyl compounds in ambient air of Shanghai. The four carbonyls together accounted for 78.95% (industrial district) and 77.63% (business district) of the total carbonyl compounds, respectively. In industrial district, the mean concentrations of formaldehyde, acetaldehyde, acetone and 2-butanone were 10.36, 15.32, 9.95 and 4.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively; in business district, their mean levels were 10.00, 10.04, 7.80 and 2.81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. So the mean levels of C1-C4 carbonyl compounds in industrial district were higher than in business district. The higher concentrations of the total carbonyls were also found in industrial district (53.64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) than in business district (41.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). A similar diel variation occurred to the two districts that higher carbonyl concentrations were shown in morning peak and nighttime than in other three periods.

Key words: carbonyl compounds; formaldehyde; acetaldehyde; morning peak; evening peak

羰基化合物, 即醛酮类化合物, 是大气中挥发性有机物中特殊的一类, 它们在大气光化学反应中起着极为重要的作用^[1], 是产生 $\cdot\text{OH}$ 、臭氧和过氧乙酰硝酸酯(PAN)的前体物. 羰基化合物会给植物生长发育带来负面影响, 还对人类健康有着潜在威胁^[2]. 已有多种羰基化合物, 如甲醛、乙醛和丙烯醛等被视为潜在致癌物^[3, 4].

目前, 对大气羰基化合物水平的研究已经得到高度重视. 城市大气羰基化合物水平已有较多报道^[5-9], 包括我国几个大城市, 如香港^[10]、广州^[11]、北京^[12]、青岛^[13]等. 上海作为长三角的经济中心和中国的经济贸易中心, 由于具有优越的扩散条件, 如地势平坦, 濒临东海和长江, 其空气质量一直被认为很好, 所以该城市的羰基化合物水平一直没有被详

细研究. 作为 2010 世博会的举办城市, 上海的环境质量逐渐受到越来越多的关注和重视, 而且其城市环境已被列为世博会的一个重要展示内容, 所以对其大气环境质量进行研究尤显重要. 本研究的目的是探讨上海市大气中羰基化合物的昼夜变化规律, 以了解机动车尾气对大气羰基化合物水平的影响程度和大气的污染状况, 以期有效为控制影响空气质量的主要污染源提供依据.

收稿日期: 2008-10-22; 修订日期: 2009-03-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(40503012, 40773047); 上海市重点学科项目(S30109)

作者简介: 黄娟(1980~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气挥发性有机物, E-mail: lotus-hj@shu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: fengyanli@shu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

采样设备主要由真空泵(美国 Thamos 公司)、流量计(美国 Bios 公司 DryCal DC Lite)、硅胶吸附采样管(Waters Sep-Pak)和臭氧过滤管(Ozone Scrubber, 涂布饱和 KI 的铜管)组成。

实验所用试剂均为色谱纯.乙腈为德国 Meck 公司产品,四氢呋喃和 2,4-二硝基苯肼(2,4-dinitrophenylhydrazone, DNPH)晶体为美国 Fluka 公司产品.水为双纯水,经过 Millipore (美国, MA, Milford)的 Mili-Q 膜过滤.22 种羰基化合物的 DNPH 衍生物标样均购自美国 Chem Service 公司.

1.2 样品采集过程

采样管为 Sep-Pak Silica Gel cartridge (Waters, USA),用 DNPH 涂布.DNPH 先用乙腈结晶 3 次.将结晶后的 DNPH-乙腈溶液制备成涂渍液,用该涂渍液涂布硅胶小柱.DNPH 涂渍液和硅胶小柱的涂布方法见文献[11, 14].将封装好的采样管 4~5 个一组再装入厚的铝箔袋,使采样管的保存时间可以延长到 1 个月.

采样地点有 2 个,工业区(宝山)和商业区(徐家汇).宝山采样点位于上海宝山区上大路上海大学宝山校区教学楼的 6 层楼顶,徐家汇采样点位于上海市徐汇区南丹路上海市环境监测中心的 11 层楼顶.采样时间为 2008-04-14~2008-04-24,从 07:00~19:00,每 3 h 采集一个样品,流速为 0.8~1.2 L/min;从 19:00~次日 07:00 采集一个样品,流速为 0.2~0.4 L/min.即采样的时间安排为:07:00~10:00(早高峰),10:00~13:00(上午),13:00~16:00(下午),16:00~19:00(晚高峰),19:00~次日 07:00(晚上),共 5 个时段.采样时将硅胶小柱接在真空泵上,在其前面加上臭氧过滤管,以防止臭氧与羰基化合物的衍生物发生反应.采样前、后均用流量计测定流速.样品采集完成后,立即密封并带回实验室置于 4℃ 以下冰箱内保存.

1.3 样品分析

样品用乙腈冲洗下来,定容至 3 mL,然后用 HPLC-UV(Waters 2695-2996)检测.色谱柱为 Waters Sunfire - C18 反相柱(250 mm×4.6 mm, 5.0 μm).本实验采用梯度洗脱,流动相为乙腈、四氢呋喃和水.在 45℃ 柱温、流速 1.2 mL/min、检测波长为 360 nm、样品进样量为 20 μL 的条件下,利用梯度洗脱程序(表 1),22 种标样样品均被有效地分离,其色谱图见

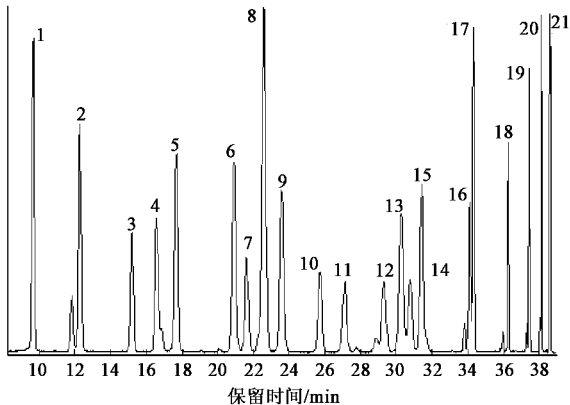
图 1.本洗脱方法成功地将丙酮和丙烯醛完全分离,克服了采用乙腈、甲醇和水为流动相进行梯度洗脱不能将这 2 种化合物完全分开^[15, 16]的缺陷.

1.4 质量控制与质量保证

用已知浓度的标样在相同的色谱条件下分离,根据保留时间对实际样品峰进行定性和通过峰面积进行定量.标准曲线的线性回归系数 R^2 均大于 0.999.取混合标样最低浓度连续进样 7 次,通过公式 $DL(\text{检测限})=3.14\times\text{标准偏差}(\text{SD})$ 计算检测限,得出 22 种羰基化合物的方法检测限范围为 0.25~3.5 μg/m³ (120L 采样体积).实验中用 2 根采样管串联采样,采样流速 1.2 L/min,连续采样 6~8 h 后,检测采样管的吸附效率及穿透情况,结果发现,第 2 根采样管没有检测到目标化合物,第 1 根采样管的采集效果达 99% 以上.因此,常规采样时使用 1 根采样管不会有穿透.实际采样过程中,每天采集一个空白样和一个平行样.空白样中没有检测到目标化合物.平行样的相对标准偏差均 <10%.

表 1 高效液相色谱流动相的变化程序

Table 1 Gradient programme of the HPLC			
时间/min	水/%	乙腈/%	四氢呋喃/%
0	60	20	20
25	45	40	15
35	20	60	20
36	0	80	20
38	60	20	20
40	60	20	20



1. 甲醛; 2. 乙醛; 3. 丙酮; 4. 丙烯醛; 5. 丙醛; 6. 巴豆醛; 7. 2-丁酮; 8. 甲基丙烯醛; 9. 丁醛; 10. 苯甲醛; 11. 环己酮; 12. 异戊醛; 13. 戊醛; 14. *p*-甲苯甲醛; 15. *m/o*-甲苯甲醛; 16. 2,5-二甲基苯甲醛; 17. 己醛; 18. 庚醛; 19. 辛醛; 20. 壬醛; 21. 癸醛

图 1 22 种羰基化合物混合标样的色谱图

Fig.1 Chromatogram of a carbonyl compound standard mixture

2 结果与讨论

2.1 羰基化合物浓度平均水平

从表 2 可以得知,在采集的大气样品中,除了甲基丙烯醛、环己酮、戊醛和 *m/o*-甲苯甲醛没有检出外,其它 17 种化合物均有出现,而且,甲醛、乙醛、丙酮、2-丁酮和壬醛在所有的样品均被检出.甲醛、乙醛、丙酮和 2-丁酮是上海市大气中最为丰富的羰基化合物,这与 Chi 等^[17]对广州大气羰基化合物的研究结果相似;甲醛、乙醛和丙酮共占羰基化合物总量的 66.35% (工业区)和 66.41% (商业区),2-丁酮也分别占羰基化合物总量的 6.71% (工业区)和 8.50% (商业区).苯甲醛的含量在 2 个采样点的浓度均不是很高,工业区的平均浓度为 0.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,商

业区为 1.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,与香港的水平(1.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[10]相当,低于广州(3.52~8.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[18].

工业区羰基化合物总量要高于商业区;单个化合物的浓度的平均水平,如甲醛、乙醛、丙酮、2-丁酮等亦是工业区高于商业区(表 2 和图 2).总的来说,羰基化合物水平在 2 个采样点的差别并不是很大,可见城市区域的不同功能对大气羰基化合物的影响并不十分明显.这与 Feng 等^[11]对广州市大气羰基化合物水平的研究结果类似,即大气羰基化合物水平在植物园、居民区、工业区及市中心等不同采样点没有出现很大差异.Viskari 等^[19]认为这是大气气流作用的结果,大气中的污染物能够被气流迅速稀释,以至于路边大气羰基化合物水平反而显著低于城市中心地段.

表 2 上海大气中羰基化合物平均水平¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Average concentrations of carbonyl compounds in ambient atmosphere in Shanghai/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

羰基化合物	早高峰		上午		下午		晚高峰		晚上		平均值	
	徐家汇	宝山	徐家汇	宝山	徐家汇	宝山	徐家汇	宝山	徐家汇	宝山	徐家汇	宝山
甲醛	11.08	10.16	10.47	8.69	8.70	8.23	7.84	9.11	11.91	15.57	10.00	10.36
乙醛	9.62	11.57	9.78	14.17	8.88	12.87	6.91	10.08	15.03	27.90	10.04	15.32
丙酮	8.57	11.54	7.00	10.51	6.98	9.16	7.01	6.51	9.41	12.04	7.80	9.95
丙烯醛	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	0.54	BDL	BDL	BDL
丙醛	1.58	1.47	0.87	1.48	0.91	1.54	BDL	0.74	1.25	1.54	1.15	1.35
巴豆醛	BDL	4.23	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	0.48	BDL	BDL	BDL
2-丁酮	4.78	8.14	1.82	3.36	1.69	2.73	1.49	2.01	4.29	6.58	2.81	4.56
甲基丙烯醛	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
丁醛	0.90	1.59	1.00	1.59	1.11	1.68	BDL	0.91	0.96	1.53	0.99	1.46
苯甲醛	1.66	1.00	1.60	0.95	0.57	0.92	BDL	BDL	BDL	0.48	1.27	0.84
环己酮	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
异戊醛	1.97	0.72	BDL	0.56	BDL	0.62	BDL	BDL	0.76	BDL	1.36	0.63
戊醛	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
<i>p</i> -甲苯甲醛	BDL	1.37	0.69	0.99	BDL	1.58	BDL	BDL	BDL	BDL	0.69	1.31
<i>m/o</i> -甲苯甲醛	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
2,5-二甲基苯甲醛	BDL	2.59	BDL	4.31	BDL	4.10	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	3.67
己醛	2.65	1.16	1.55	0.89	BDL	0.97	BDL	BDL	0.94	0.57	1.71	0.90
庚醛	BDL	BDL	1.17	0.97	BDL	1.31	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
辛醛	2.14	BDL	1.20	1.28	0.97	1.62	BDL	BDL	BDL	BDL	1.44	1.45
壬醛	3.59	1.47	3.35	2.79	3.69	2.94	1.10	1.56	1.71	0.45	2.69	1.84
癸醛	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	1.42	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
总羰基化合物	48.53	57.01	40.50	52.55	33.48	51.68	24.35	30.92	47.28	66.67	41.96	53.64

1) BDL 表示低于检测限

2.2 C1-C4 羰基化合物昼夜变化趋势

C1-C4 羰基化合物(甲醛、乙醛、丙酮和 2-丁酮)的昼夜变化在工业区和商业区比较一致,均在早高峰的时段具有较高的浓度,而后呈下降趋势,到晚上其浓度一般会显著增加(图 2).工业区甲醛和乙醛的平均浓度高于商业区,其在晚上的平均水平分别为 15.97 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)和 27.90 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$),亦大大高于商业区(11.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,甲醛和 15.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,乙醛),见表 2.

丙酮和 2-丁酮的含量在早高峰最高值,而后迅速下降,在晚上一般会有所提升(图 2).在本研究中,羰基化合物的昼夜变化并没有出现期望的双峰(早、晚高峰)现象;而是早高峰时段浓度高而晚高峰时段较低.这个结果暗示:机动车尾气对大气羰基化合物水平的影响在早晚高峰时段有较大差异,还与气象条件和温度等有关.

总羰基化合物和其他低分子羰基化合物水平晚

上要高于白天(表 2 和图 2),成为上海大气羰基化合物浓度变化的显著特点,这与邹世春等^[18]对广州和 Moussa 等^[9]对黎巴嫩的贝鲁特的研究结果刚好相反,其原因将在 2.4 节详细讨论.

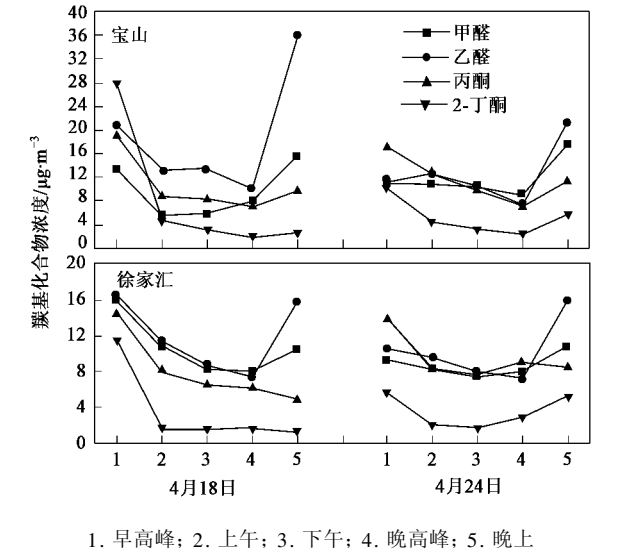


图 2 C1-C4 羰基化合物日变化
Fig.2 Diel variations of C1-C4 carbonyl compounds

2.3 甲醛与乙醛的比值

甲醛/乙醛(C1/C2)的比值常用于评定它们是否有着相似的来源^[20, 21],如光化学反应和机动车尾气.大气中 C1/C2 比值一般在 1~10 之间,城市大

气因受人为来源影响较大,其 C1/C2 比值一般为 1~2^[20].从表 3 可知,2 个采样点的 C1/C2 比值均较低,在 0.5~1.2 范围.在工业区, C1/C2 比值均 < 1; 在商业区, C1/C2 比值只在早晚高峰及上午时段在 1~2 范围.这说明上海市大气羰基化合物水平受人为活动影响较大.

表 3 甲醛与乙醛的比值					
Table 3 Ratio values of formaldehyde and acetaldehyde					
地点	早高峰	上午	下午	晚高峰	晚上
宝山	0.88	0.61	0.64	0.90	0.56
徐家汇	1.15	1.07	0.98	1.13	0.79

2.4 讨论

2.4.1 羰基化合物来源分析

采样时间处于晚春,天气比较暖和,主要风向为从东海海面上吹向大陆的东南风,携带的污染物较少.当地的主要排放源(如工厂排放与机动车尾气)与羰基化合物的二次生成被认为是上海市大气中羰基化合物的主要来源.甲醛和乙醛的相关性(线性回归)分析结果表明(图 3),甲醛和乙醛的浓度在 2 个采样点均有显著性相关,商业区的相关系数为 0.785($p < 0.01$),工业区的相关系数为 0.596($p < 0.01$).这也说明 2 个采样点大气中的甲醛和乙醛均有共同来源,如工厂排放、机动车尾气及光化学反应.

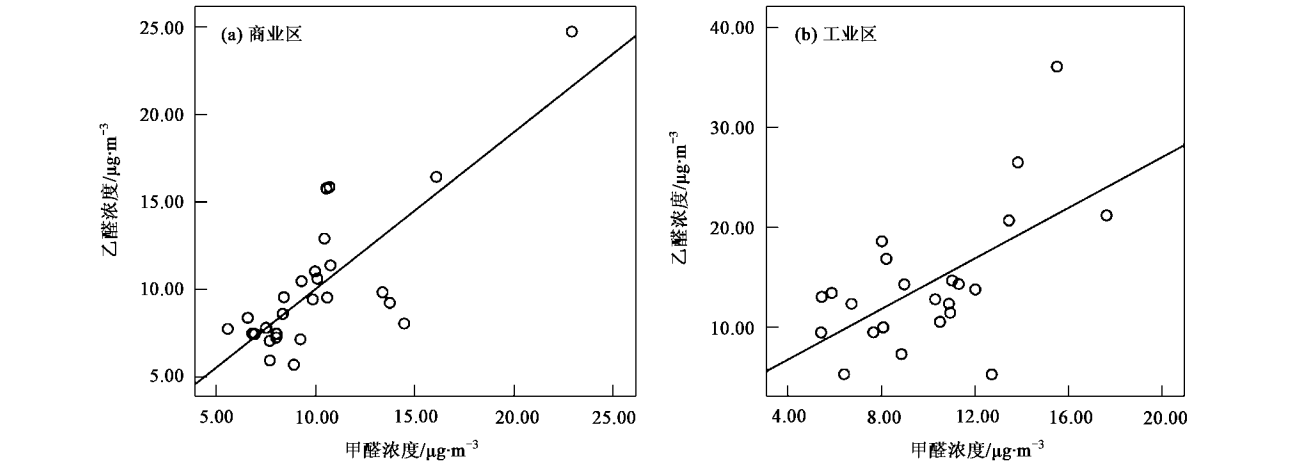


图 3 甲醛与乙醛的线性回归
Fig.3 Linear regression between formaldehyde and acetaldehyde

机动车尾气是空气中挥发性有机物的重要来源^[22].许多研究亦证明,机动车尾气是城市大气中羰基化合物的主要来源^[23-26],而甲醛和乙醛被认为是机动车尾气中最主要的羰基化合物^[27].上海大气中的羰基化合物,尤其是早晚高峰时段,其主要来源

为机动车尾气.甲醛的来源除了机动车尾气外,在工业区,其另一个主要来源为工厂排放的污染物;而在商业区,衣服、化妆品,装修材料等都是其排放源.有研究表明,干洗、印刷过程会排放大量的甲醛^[28],小型的工商业过程中溶剂的使用也是甲醛的重要来

源^[29]。丙酮是常用的工业试剂,2-丁酮也为常用的有机溶剂,常代替溶剂苯、甲苯和二甲苯而被广泛使用,故2-丁酮和丙酮的另一个主要来源为工厂溶剂的使用。大气中苯甲醛主要是机动车尾气排放的一次和光化学反应生成的二次羰基化合物,其浓度水平可以反映机动车尾气对大气羰基化合物的影响程度^[18]。在本研究中,苯甲醛的浓度与香港相当,但低于广州。比较三大城市的机动车数量,香港的机动车数量最多,其次为上海(>200万辆),广州最低(<200万辆)(数据来源于CNKI数字搜索)。如仅从机动车数量来比较其排放对大气羰基化合物的影响,苯甲醛的浓度应是香港的最高,这显然与邹世春等^[18]和Ho等^[10]的研究结果相反。在本研究中,苯甲醛在晚高峰时段的样品中并没有检测到,这与其他羰基化合物水平在晚高峰时段较低相一致。这亦表明,机动车尾气对大气羰基化合物浓度的影响还与采样时间等因素有关。

2.4.2 晚上高羰基化合物水平出现的原因

晚上羰基化合物浓度升高,尤其是甲醛和乙醛浓度的急剧增加,这与2007年对上海市闸北区大气羰基化合物水平的研究结果一致^[30],初步认为有2个主要原因。第一,当地一些排放源(主要是工厂)在晚上大量排放废气,这是首要原因。在工业区,当地居民普遍反映,晚上经常可以肉眼观察到工厂排放到大气中的黑烟。其次,晚上温度下降,城市大气混合层高度亦下降^[31],大气垂直混合迅速,污染物来不及被迅速稀释,逐渐累积,致使羰基化合物的浓度在晚上急剧增加。早高峰时段机动车尾气的排放,进一步促使其浓度增加,造成了早高峰时段的羰基化合物水平大大高于晚高峰。为了证实以上推测,以下研究工作正在进一步地进行中,如对晚上进行分时段采样,找出羰基化合物增加的具体时间段;利用碳同位素的分析方法^[32]对其来源进行分析和追踪等。

3 结论

(1)本研究引入四氢呋喃作为辅助流动相,使用乙腈、水和四氢呋喃三元梯度洗脱方法,利用HPLC-UV分离出22种羰基化合物,并成功地将丙酮和丙烯醛完全分离,克服了使用乙腈、甲醇和水作为流动相的缺陷。

(2)在上海市大气中,甲醛、乙醛、丙酮是最为丰富的羰基化合物种类,其次为2-丁酮,它们占羰基化合物总量的78.95%(工业区)和77.63%(商业区)。工业区的羰基化合物平均浓度水平与商业区差别不

明显,且昼夜变化趋势一致,均是晚上的浓度最高,其次为早高峰,而晚高峰对羰基化合物的浓度水平的影响不明显。

(3)白天,机动车尾气是上海市羰基化合物的主要来源;晚上羰基化合物的浓度远远高于白天,可能与工厂排放及夜晚大气混合层高度有关。

参考文献:

- [1] Lary D J, Shallcross D E. Central role of carbonyl compounds in atmospheric chemistry[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, **105**: 771-778.
- [2] Bakeas E B, Argyris D I, Siskos P A. Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece[J]. *Chemosphere*, 2003, **52** (5): 805-813.
- [3] Zhang J, He Q, Liou P J. Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposure for indoor and outdoor residential microenvironments [J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, **28**: 146-152.
- [4] Búez A, Padilla H, Garcia R, *et al.* Carbonyl levels in indoor and outdoor air in Mexico City and Xalapa, Mexico[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **302**: 211-226.
- [5] Búez A P, Padilla H, Cevantes J, *et al.* Preliminary study of the determination of ambient carbonyls in Xalapa City, Veracruz, Mexico [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 1813-1819.
- [6] 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**: 3075-3083.
- [7] Grosjean D, Grosjean E, Moreira L F R. Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**: 1389-1395.
- [8] Possanzini M, Di Palo V, Cecinato A. Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 3195-3201.
- [9] 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**: 2459-2468.
- [10] Ho K F, Lee S C, Louie P K K, *et al.* Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 1259-1265.
- [11] Feng Y L, Wen S, Chen Y J, *et al.* Ambient levels of carbonyl compounds and their sources in Guangzhou, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**: 1789-1800.
- [12] Pang X, Mu Y. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**: 6313-6320.
- [13] 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.
- [14] Feng Y L, Wen S, Wang X M, *et al.* Indoor and outdoor carbonyl compounds in the hotel ballrooms in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**: 103-112.
- [15] 于彦彬, 谭培功, 刘赞, 等. 高效液相色谱三元梯度分离法测

- 定大气中 11 种醛酮类化合物的研究[J]. 分析测试学报, 2000, **19**(5): 43-46.
- [16] 周志军, 刘应希, 曾俊宁, 等. 空气中 13 种醛酮类有机污染物的高效液相色谱同时测定法[J]. 环境与健康杂志, 2005, **22**(4): 297-299.
- [17] Chi Y, Feng Y, Wen S, *et al.* Determination of carbonyl compounds in the atmosphere by DNPH derivatization and LC-ESI-MS/MS detection[J]. *Talanta*, 2007, **72**: 539-545.
- [18] 邹世春, 曹志祥, 张展霞, 等. 广州路边空气中羰基污染物浓度及其变化[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2003, **42**(2): 171-175.
- [19] Viskari E L, Vartiainen M, Pasanen P. Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 917-923.
- [20] Shepson P B, Hastie D R, Schiff H I, *et al.* Atmospheric concentration and temporal variations of C1-C3 carbonyl compounds at two rural sites in central Ontario[J]. *Atmospheric Environment*, 1991, **25A**: 2001-2015.
- [21] Duane M, Poma B, Rembges D, *et al.* Isoprene and its degradation products as strong ozone precursors in Insubria, northern Italy[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 3867-3879.
- [22] 陈旸, 邢琪, 陆纯霞, 等. 广州空气可吸入性颗粒物化学元素组成特征[J]. 环境科学研究, 1999, **12**(4): 1-5.
- [23] Grosjean D. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air[J]. *Environmental Science & Technology*, 1982, **16**: 254-262.
- [24] Miguel A H, Deaquinoneto F R, Cardoso J N, *et al.* Characterization of indoor air quality in the cities of São Paulo and Rio de Janeiro, Brazil[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**: 338-345.
- [25] Sagebiel J C, Zielinska B, Pierson W R, *et al.* Real-world emissions and calculated reactivities of organic species from motor vehicles[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**: 2287-2296.
- [26] Fraser M P, Cass C R, Simoneit B R T. Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**: 2051-2060.
- [27] 冯艳丽, 陈颖军, 文晟, 等. 广州东站室内停车场空气中羰基化合物调查[J]. 环境污染与防治, 2006, **28**(11): 863-864, 875.
- [28] Na K, Kim Y P, Moon K C. Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**: 733-742.
- [29] Mukund R, Kelly T J, Speer C W. Source attribution of ambient air toxic and other VOCs in Columbus, Ohio [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(20): 3457-3470.
- [30] Huang J, Feng Y, Li J, *et al.* Characteristics of carbonyl compounds in ambient air of Shanghai, China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2009, DOI: 10.1007/s10874-009-9121-x.
- [31] Feng J, Hu M, Chan C K, *et al.* A comparative study of the organic matter in PM_{2.5} from three Chinese megacities in three different climatic zones [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**: 3983-3994.
- [32] 余应新, 文晟, 冯艳丽, 等. 大气甲醛稳定碳同位素分析方法研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(8): 1495-1500.