

# 上海大气中气相和颗粒相羰基化合物研究

王芳<sup>1</sup>, 冯艳丽<sup>1</sup>, 姜知明<sup>1</sup>, 仇奕沁<sup>1</sup>, 陈颖军<sup>2</sup>

1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444
2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264003

**摘要** 为探究大气中羰基化合物的质量浓度水平及变化规律, 利用滤膜系统(FP)同时采集大气中颗粒相和气相羰基化合物, FP系统由3层47 mm滤膜组成, 其中, 第1层滤膜用于收集颗粒相羰基化合物, 第2层和第3层滤膜涂布五氟苄基羟胺(PFBHA)衍生剂, 用于收集气相羰基化合物。PFBHA的涂布量为12  $\mu\text{mol}$ 、采样流速4 L/min, 每个样品采集4 h。采集后的样品用正己烷提取。利用该方法对上海市大气中的羰基化合物进行研究, 结合气相色谱/质谱仪(GC/MS), 分析大气中羰基化合物浓度的日变化、季节变化以及气相-颗粒相分配规律。研究结果表明: 1) 上海市大气中15种目标化合物均能检测到, 包括13种单羰基化合物和2种二羰基化合物; 2) 上海大气中羰基化合物具有明显的日变化和季节变化, 气相羰基化合物的浓度在中午达到最大值, 颗粒相则相反; 夏季羰基化合物的总质量浓度( $33.8 \pm 15.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )显著高于冬季和春季(分别为 $10.5 \pm 5.0$ 和 $14.0 \pm 7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ); 3) 羰基化合物的气粒分配规律表现为与温度呈正相关、与相对湿度呈负相关。本研究表明, FP系统可替代AD-FP(环形溶蚀器-滤膜系统)同时采集大气中气相和颗粒相中的羰基化合物, 易于携带, 为羰基化合物的野外观测提供便利。

**关键词** 滤膜系统; 五氟苄基羟胺; 羰基化合物; 气粒分配

**中图分类号** X511, X513

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.06.001

## Gaseous and particulate carbonyl compounds in Shanghai ambient air

WANG Fang<sup>1</sup>, FENG Yanli<sup>1</sup>, JIANG Zhiming<sup>1</sup>, QIU Yiqin<sup>1</sup>, CHEN Yingjun<sup>2</sup>

1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China
2. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China

**Abstract** In order to explore the concentration levels and variations of carbonyl compounds in the atmosphere, a filter pack (FP) system was used to collect gaseous and particulate carbonyl compounds simultaneously in Shanghai ambient air. There are three 47 mm filters in the FP system. Particulate carbonyls were collected on the first filter directly and then the gaseous carbonyls were collected on the second and third filters impregnated with PFBHA. The coating amount of PFBHA was 12  $\mu\text{mol}$ , the sampling flow was 4 L  $\cdot$  min<sup>-1</sup> for 4 hours. The filter samples were extracted by hexane and injected into the GC/MS system. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds as well as the gas-particle partitioning were studied. The results showed as follows: 1) 15 target carbonyl compounds are all detected in Shanghai ambient air, including 13 mono-carbonyls and 2 dicarbonyls; 2) the carbonyl compounds exhibit significant seasonal and diurnal variations with higher concentrations in summer, the concentrations of gaseous carbonyls reach the maximum at noon while the particle phases achieve the minimum values at the same time; the total concentration of carbonyls is  $33.8 \pm 15.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in summer, significantly higher than the levels in winter ( $10.5 \pm 5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and spring ( $14.0 \pm 7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ); 3) gas-particle partitioning of carbonyl compounds is found to be positively correlated with ambient temperature while negatively with relative humidity. Compared to the annular denuder-filter pack (AD-FP) system, the FP system is more suitable for field

收稿日期: 2015-02-09; 修回日期: 2015-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(41173098, 41273135)

作者简介: 王芳, 硕士研究生, 研究方向为大气羰基化合物, 电子信箱: wangfang.shu@qq.com; 冯艳丽(通信作者), 研究员, 研究方向为大气环境科学, 电子信箱: fengyanli@shu.edu.cn

引用格式: 王芳, 冯艳丽, 姜知明, 等. 上海大气中气相和颗粒相羰基化合物研究[J]. 科技导报, 2015, 33(6): 13-19.

observation.

**Keywords** filter pack system; *o*-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine; carbonyl compounds; gas/particle partitioning

羰基化合物(主要是指醛类和酮类化合物)是大气光化学反应中的一类重要的痕量有机污染物,具有较强的化学反应活性。它们的直接来源包括生物体释放和化石燃料的不完全燃烧过程,间接来源则是挥发性有机物(VOCs)的大气光化学反应过程。一些多碳的单羰基化合物以及分子量较小的二羰基化合物,如壬醛、癸醛、乙二醛、甲基乙二醛等,倾向于富集在PM<sub>2.5</sub>中,增强了PM<sub>2.5</sub>的毒性。与此同时,羰基化合物是二次有机气溶胶(SOA)的重要前体物。随着中国区域灰霾的日益频发,有机气溶胶和SOA对PM<sub>2.5</sub>的重要贡献日益受到重视<sup>[1-3]</sup>。研究表明,羰基化合物在酸性介质液相中会发生各种反应,如通过含水颗粒物表面的非均相反应和内部的液相氧化反应等过程生成极性二次产物;这些反应受相对湿度影响较大,涉及的化学过程主要有水合作用、聚合作用、半缩醛和缩醛的形成开环等,最终生成二聚体、三聚体等齐聚物<sup>[4]</sup>。通过气相和颗粒相之间的异相酸催化<sup>[5]</sup>,羰基化合物可进一步发生转化,增加SOA的生成量。高挥发性的有机醛酮化合物(如乙二醛、甲基乙二醛等)被吸附到颗粒物表面的液态相后,发生水合反应,或缩水生成多聚体,使它在液相中的分配远远高于Henry定律的预测值,对SOA的产率具有显著贡献。

目前中国关于羰基化合物的研究主要针对单羰基化合物,是因为很少的采样装置能够实现对气相和颗粒相羰基化合物进行同步采集<sup>[6-14]</sup>。近年来,有些学者开始使用环形溶蚀器-滤膜系统(annular denuder-filter pack system, AD-FP)同步研究颗粒相和气相羰基化合物<sup>[15,16]</sup>。本课题组建立了利用涂布2,4-二硝基苯肼的AD-FP系统同步研究气相和颗粒相羰基化合物的方法<sup>[7]</sup>。但该方法具有明显的缺点,包括采样前准备工作的复杂性和环形溶蚀器的易损性,而且由于溶蚀器体积较大,野外采样较为困难。最近, Kawamura等<sup>[17]</sup>利用滤膜系统(FP)对泰山顶部大气中气相和颗粒相羰基化合物进行采集,检测了6种羰基化合物。该系统操作简便,只需要通过更换滤膜,便可实现连续多次采样。本文利用涂布五氟苄基羟胺(PFBHA)的FP系统对上海市大气中的气相和颗粒相羰基化合物进行同步采集,分析上海大气中羰基化合物的日变化和季节变化规律,并探讨羰基化合物的气粒分配及其与气象参数(如温度、相对湿度)的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Lab2000型真空手套箱(北京Etelux公司);LT-05C型超声波清洗器(深圳龙标电子科技有限公司);7890GC/5975MSD气相色谱/质谱仪(美国Agilent公司);GC色谱柱为

Agilent J&W DB5-MS(5%苯基甲基聚硅氧烷,30 m×0.25 mm×0.25 μm);滤膜系统(Filter pack, URG-2000-30F, #47);PM<sub>2.5</sub>切割头(URG-2000-30EN);QM-A石英纤维滤膜(英国Whatman公司);FRM Omni PM<sub>2.5</sub>小流量采样器(美国BGI公司)。

正己烷(德国MERCK公司,农残级);乙腈(德国CNW公司,高效液相色谱级);13种1000 μg/mL的单羰基化合物混标(包括甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、苯甲醛、巴豆醛、环己醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛)和2种1000 μg/mL二羰基化合物(乙二醛和甲基乙二醛)购于美国Dikma公司;4-氟苯甲醛(97.8%,内标)购于美国ChemService公司;*o*-(2, 3, 4, 5, 6-五氟苄基)羟胺盐酸盐(PFBHA·HCl)购自于Sigma-Aldrich公司;双纯水(经美国Millipore公司的Mili-Q膜过滤);HCl(分析纯);氮气(纯度99.999%)。

### 1.2 采样系统及采样前准备工作

滤膜系统(FP)由一个PM<sub>2.5</sub>切割头(URG-2000-30EN)和紧随其后的涂布饱和KI溶液的环形溶蚀器(URG-2000-30, 242 mm)以及滤膜系统(filter pack, URG-2000-30F, #47)组成,如图1所示。其中,涂布饱和KI溶液的溶蚀器用于除去大气中的臭氧,防止采样过程中羰基化合物被氧化。滤膜系统由3层滤膜组成:第1层滤膜未涂布PFBHA衍生剂,用于收集颗粒相羰基化合物;第2和第3层滤膜涂布PFBHA衍生剂,用于收集气相羰基化合物。

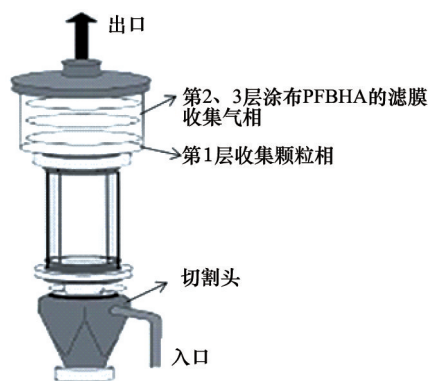


图1 滤膜系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of the filter pack system

滤膜预处理:采样前将石英滤膜(#47 mm)放入马弗炉中以450℃焙烧4 h,用锡纸包裹,密封冷藏保存。涂布衍生剂的滤膜在充满高纯N<sub>2</sub>的手套箱内进行,将焙烧后的滤膜放入烧杯中,加适量衍生液(PFBHA溶液0.1 mg/mL),静置6 h,吹干,用锡纸包裹,密封冷藏。

### 1.3 样品处理和分析

滤膜样品的处理工作在充满高纯N<sub>2</sub>的手套箱内进行。

第1层滤膜(未涂布衍生液)放入烧杯中,加适量衍生液(PFBHA溶液0.1 mg/mL)进行反应,6 h后取出另置烧杯,用适量正己烷进行超声萃取,萃取液经针式过滤器过滤并转移到氮吹瓶,重复3次的洗脱液合并浓缩,定容到200  $\mu\text{L}$ ;第2、3层滤膜(采样前涂布衍生液)放入烧杯内直接加入适量正己烷超声30 min后,过滤,转移到氮吹瓶,重复洗脱3次,氮吹定

容到200  $\mu\text{L}$ 。样品在进样前加入0.1  $\mu\text{g}$ 的内标物4-氟苯甲醛的PFBHA衍生物(即浓度为0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )。

实验中将2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的羰基化合物标准溶液分别加入到滤膜上,待其蒸发干燥后用上述提取方法进行洗脱,检测其回收率,重复3次,不同羰基化合物的回收率在79.3%~100%之间(表1)。

表1 目标化合物的LODs、回收率、收集效率、主要碎片离子及校正曲线参数

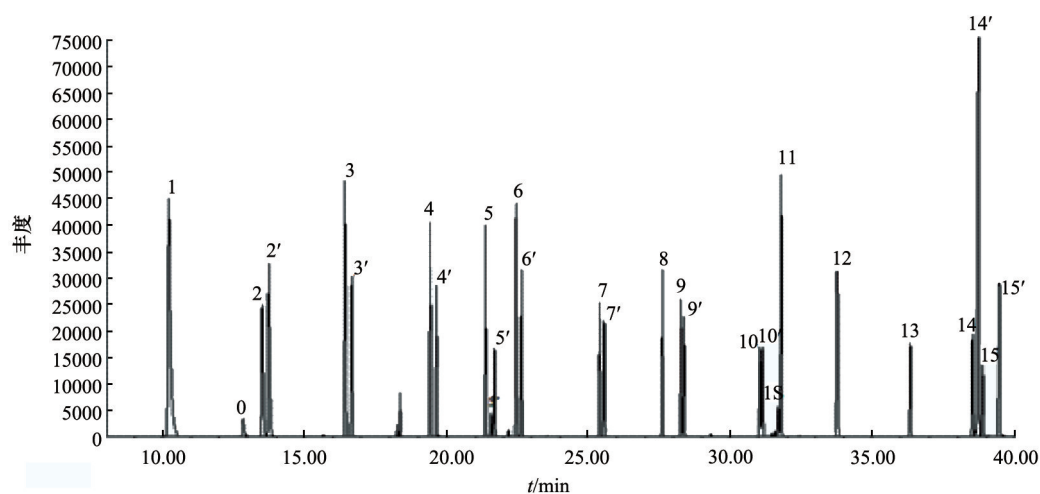
Table 1 LODs, recovery, collection efficiency and analytical parameters for calibration and identification

羰基化合物	$R^2$	LOD <sup>a</sup> / ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ )	回收率/%	保留时间 /min	SIM离子 <sup>c</sup> m/z	$\varepsilon_{12}/\%$	$\varepsilon_{18}/\%$
甲醛	0.994	2.78	91.6	9.48	181, 195, 225	75	94
乙醛	0.997	3.58	100	12.80, 13.04	181, 195, 238	79	96
丙醛	0.998	0.74	99.8	15.71, 15.95	181, 195, 253	82	97
丁醛	0.999	1.19	94.4	18.72, 18.94	181, 195, 267	89	99
巴豆醛	0.999	0.35	93.5	20.69, 20.89, 21.01	181, 250, 265	—	—
戊醛	0.999	0.55	97.9	24.75, 24.94	181, 239, 281	76	94
己醛	0.999	2.05	94.7	24.73, 24.89	181, 239, 295	81	96
环己醛	0.999	1.22	94.7	26.96	181, 195, 293	81	96
庚醛	0.999	2.08	93.5	27.59, 27.69	181, 239, 309	79	96
辛醛	0.999	3.35	94.0	30.36, 30.44	181, 239, 323	78	95
4-氟苯甲醛 <sup>b</sup>	—	—	—	30.65, 30.87	181, 195, 319	—	—
苯甲醛	0.997	3.83	94.2	31.15	181, 195, 271, 301	84	97
壬醛	0.999	1.05	91.7	33.08	181, 239, 337	79	95
癸醛	0.998	2.06	93.0	35.65	181, 239, 351	80	96
乙二醛	0.998	1.10	86.5	37.84, 38.04	181, 195, 251, 448	84	97
甲基乙二醛	0.999	0.54	79.3	38.18, 38.76	181, 195, 265, 462	89	99

注:a为方法检测限;b为内标物;c为在全扫模式中化合物所对应的丰度最高3种特征离子; $\varepsilon_{12}$ 、 $\varepsilon_{18}$ 分别为第2层滤膜和总收集效率。

羰基化合物与衍生试剂PFBHA反应生成的弱极性的衍生物酐,具有很好的热稳定性,适于用GC/MS分析<sup>[6]</sup>。色谱升温程序:初始温度为50 $^{\circ}\text{C}$ ,保持1 min,以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率上升到220 $^{\circ}\text{C}$ ,再以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率上升到250 $^{\circ}\text{C}$ ,保持10 min;进样口温度为220 $^{\circ}\text{C}$ ,载气流速为1.2 mL/min。质谱检测器(MSD)为EI源,同时选择Scan和SIM模式,SIM模式下选择离

子为181,即 $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CH}_2)]^+$ 。在Scan图中用分子离子和保留时间定性,用SIM图定量分析,对于同一化合物的同分异构体,定量时将它们的峰面积相加<sup>[6]</sup>。采用5个浓度标准物质(0.05、0.1、0.5、1.0、2.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )绘制标准定量曲线。化合物浓度均进行空白校正。15种羰基化合物的谱图如图2所示,表明该方法的分离效果很好。



0—PFBHA;1—甲醛;2,2'—乙醛;3,3'—丙醛;4,4'—丁醛;5,5'—巴豆醛;6,6'—戊醛;7,7'—己醛;8—环己酮;9,9'—庚醛;10,10'—辛醛;1S—内标(4-氟苯甲醛);11—苯甲醛;12—壬醛;13—癸醛;14,14'—乙二醛;15,15'—甲基乙二醛

图2 15种羰基化合物PFBHA衍生物标样气相色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of standards of 15 PFBHA-carbonyl derivatives

## 2 结果与讨论

### 2.1 校正曲线与方法检测限

将 1000  $\mu\text{g/mL}$  的 15 种羰基化合物混合标样用乙腈稀释 100 倍即至 10  $\mu\text{g/mL}$ , 然后加入 0.5 mmol/L 的 HCl 调节 pH 值到 4 左右, 并加入 5 倍于标样中羰基化合物总物质的量的 PFBHA, 在 35 $^{\circ}\text{C}$  的水浴中放置 3 h 使其充分衍生化, 然后用正己烷在充满高纯氮气的手套箱内进行萃取, 得到 15 种羰基化合物的衍生物标样母液 10  $\mu\text{g/mL}$ 。将母液分别稀释至 0.05、0.1、0.5、1.0 和 2.0  $\mu\text{g/mL}$ , 并加入内标 4-氟苯甲醛-PFBHA 衍生物, 使内标浓度为 0.5  $\mu\text{g/mL}$ , 再进 GC/MS 分析。15 种羰基化合物的线性回归系数  $R^2$  在 0.991~0.999 之间。选择信噪比在 5~10 的标样 (信噪比 10, 浓度 0.005  $\mu\text{g/mL}$ ), 重复进样 7 次, 利用公式  $LOD=3.14 \cdot S$  (其中  $S$  为标准偏差), 得出各羰基化合物的检测限范围为 0.35~3.83  $\text{ng/m}^3$  (表 1)。

为确保滤膜系统第 1 层颗粒相浓度测量的准确性, 对比了滤膜系统和  $\text{PM}_{2.5}$  采样器颗粒相羰基化合物浓度。结果发现, 不同采样器, 颗粒相羰基化合物的差异在 8%~27% 之间, 平均差异为 23%, 并无显著差异。因此滤膜系统中颗粒相浓度是准确的。滤膜系统气相羰基化合物的收集效率为

$$\varepsilon_{i2} = C_{i2} / (C_{i2} + C_{i3}) \quad (1)$$

$$\varepsilon_{ig} = 1 - (1 - \varepsilon_{i2})^2 \quad (2)$$

其中  $C_{i2}$ ,  $C_{i3}$  分别是羰基化合物在第 2 和第 3 层滤膜上的质量浓度;  $\varepsilon_{i2}$  为第 2 层滤膜的收集效率; 假设目标化合物在每层滤膜上的采集效率不受浓度水平的影响, 则目标化合物在两层串联滤膜上的采集效率即为  $\varepsilon_{ig}$ 。所有羰基化合物采集效率见表 1, 可以看出不同目标物单层滤膜的收集效率达到 75%~89%, 总收集效率都在 94% 以上。

### 2.2 对滤膜系统采样条件的优化

衍生剂的涂布量直接影响采集效率, 如果衍生剂涂布量少, 就没有足够的衍生剂与羰基化合物发生反应, 导致羰基化合物穿透滤膜; 如果衍生剂涂布的太多, GC/MS 分析时影响羰基化合物的定量, 并可导致色谱柱过载。过大的采样流速会导致样品的突破, 而过小的流速使得时间分辨率低。因此选择合适的衍生剂的量以及采样流速对于采样效率非常重要。

#### 2.2.1 衍生剂 PFBHA 用量的优化

大气中总羰基化合物的含量一般小于 50  $\mu\text{g/m}^3$ , 以此量为计算标准, 按 1:5、1:10、1:15、1:20 的比例探究合适的衍生剂的涂布量, 约为 4、8、12、20  $\mu\text{mol}$  PFBHA。从反应动力学的角度, 涂布 PFBHA 量多, 可以通过将表面界面的羰基化合物转化为相应的 PFBHA 衍生物使分配的平衡推向吸附相促进气固反应的速率<sup>[18]</sup>。随着衍生剂量不断增加, 反应最终达到平衡。但加入太多的衍生剂会导致色谱柱过载以影响羰基化合物定量<sup>[19]</sup>。由图 3 可知, 衍生剂 PFBHA 的涂布量从 4  $\mu\text{mol}$  增大至 20  $\mu\text{mol}$ , 羰基化合物的浓度呈现先增大后趋平衡状态。最终, 本实验确定的衍生剂最佳涂布量为 12  $\mu\text{mol}$ 。

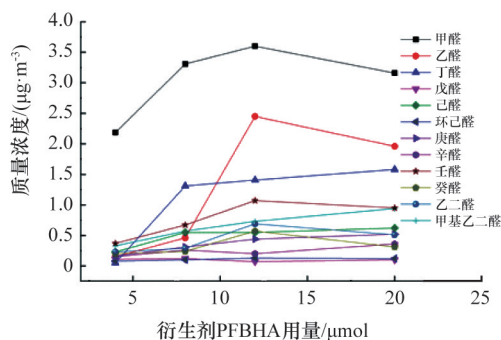


图3 衍生剂用量的优化

Fig. 3 Optimization of the coating amount of PFBHA

#### 2.2.2 采样流速和时间的优化

采样流速和采样时间对采集到的羰基化合物浓度有显著影响。采样流速过大, 气相羰基化合物未能及时与衍生剂 PFBHA 充分反应就被吹走, 导致滤膜系统被穿透<sup>[7]</sup>。同时, 羰基化合物在大气中的寿命很短, 样品采集的时间分辨率对于羰基化合物的研究也十分重要。为保证采样系统具有较高的采集效率, 参考先前的研究采用的流速<sup>[7,18]</sup>, 将本实验的采样流速设定为 3、4 和 5 L/min, 在每个流速下分别采集 3、4、5 和 6 h。

如图 4 所示, 在不同采样流速下, 随着采样时间不断增大, 目标化合物浓度都呈现先增大后减小的趋势, 并在采样时间为 4 h 左右时, 几乎所有目标化合物浓度达到最大值。在不同采样时间下, 羰基化合物浓度在流速为 4 L/min 时达到最大。因此, 本实验认为采样时间为 4 h、采样流速为 4 L/min 的采样条件具有最佳的羰基化合物采集效率。

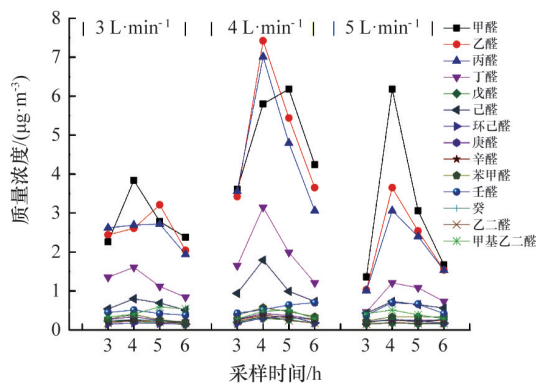


图4 不同采样时间和采样流速下的羰基化合物质量浓度

Fig. 4 Concentrations of carbonyl compounds at different sampling times and flow rates

## 3 上海市大气颗粒相与气相羰基化合物的研究

### 3.1 上海市大气颗粒相和气相羰基化合物的季节变化

大气样品是在上海大学宝山校区 D 楼 6 层楼顶采集。采样时间从 2013 年 12 月到 2014 年 7 月的晴天, 从 7:00 到 19:00, 每 4 h 采 1 个样, 1 天共采集 3 个样品。其中, 冬季样品采集时

间为2013年12月7—24日;春季样品采集时间为2014年3月17—23日;夏季样品采集时间为2014年5月12—22日和7月7—10日。采样期间记录下每日的空气质量状况、温度和相对湿度。

图5是样品和空白样色谱图,空白样中除甲醛外均未检测到其他羰基化合物,且样品中甲醛浓度约为空白样的500倍。由图5可看出,上海市不同季节大气颗粒相和气相中共检测出15种羰基化合物。

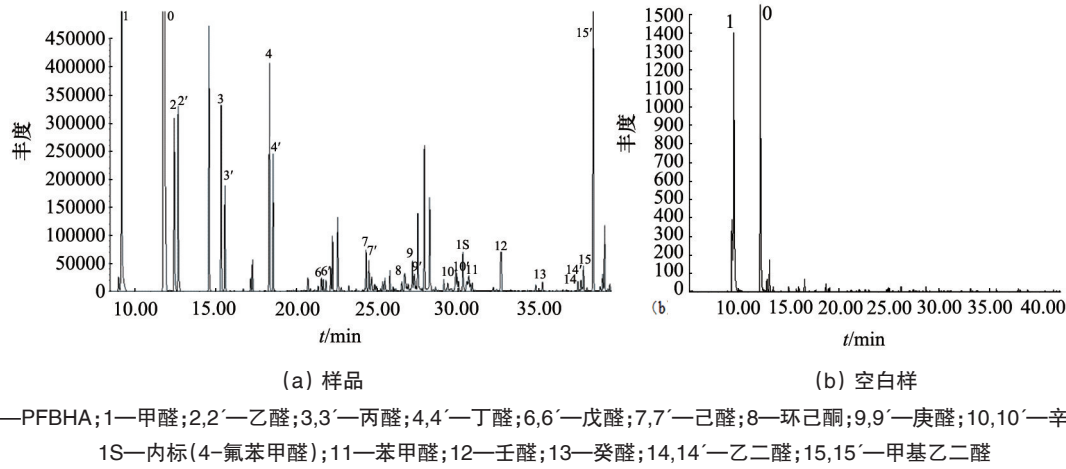


图5 样品和空白样的气相色谱图

Fig. 5 Gas chromatogram for samples and blank

由表2可知,冬季( $10.5 \pm 5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )和春季羰基化合物总质量浓度( $14.0 \pm 7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )分别只占夏季( $33.8 \pm 15.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )的31%和41%。冬季甲醛、乙醛浓度均小于夏季浓度,与许嘉钰等<sup>[20]</sup>的研究结果一致,说明冬季羰基化合物的来源主要为机动车污染<sup>[11,21]</sup>和饭店的油烟污染;夏季除了机动车和油

污污染外,光化学反应起着重要作用<sup>[11,22]</sup>。Possanzini等<sup>[21]</sup>和Ho等<sup>[23]</sup>的研究也表明,夏季较强的光化学反应会导致一些羰基化合物浓度水平增加。此外,本研究中采集到的羰基化合物水平与任青青等<sup>[24]</sup>的AD-FP系统采样对比,甲醛、乙醛等浓度水平较低,而壬醛、癸醛以及两种二羰基化合物水平较

表2 大气中气相和颗粒相中羰基化合物的质量浓度

Table 2 Concentrations of carbonyls in gaseous and particulate phases ( $\bar{x} \pm s$ )

羰基化合物	质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$					
	冬季(12月份)		春季(3月份)		夏季(5月份)	
	气相	颗粒相	气相	颗粒相	气相	颗粒相
甲醛	1.99±0.63	1.63±1.17	1.49±0.85	1.19±0.63	4.43±1.90	1.96±2.03
乙醛	0.72±0.51	0.11±0.04	1.43±1.21	0.26±0.09	5.54±2.74	0.82±0.76
丙醛	0.35±0.28	0.12±0.04	1.10±1.04	0.22±0.05	5.57±2.56	0.52±0.38
丁醛	0.31±0.20	0.11±0.03	1.59±1.48	0.33±0.07	7.83±3.44	0.30±0.17
戊醛	0.41±0.16	BDL	0.22±0.05	0.24±0.05	0.30±0.06	0.10±0.02
己醛	0.70±0.43	0.11±0.01	1.13±0.37	0.41±0.13	1.51±0.46	0.19±0.05
环己醛	0.54±0.36	BDL	0.31±0.07	0.12±0.04	0.35±0.15	BDL
庚醛	0.24±0.06	BDL	0.39±0.08	0.15±0.02	0.43±0.07	0.12±0.01
辛醛	0.28±0.07	0.10±0.01	0.31±0.08	0.16±0.03	0.35±0.05	0.15±0.02
苯甲醛	0.40±0.23	BDL	0.53±0.15	0.11±0.01	0.58±0.12	BDL
壬醛	0.75±0.36	0.16±0.02	0.85±0.23	0.32±0.08	0.56±0.19	0.33±0.11
癸醛	0.30±0.06	0.13±0.01	0.17±0.07	0.13±0.02	0.30±0.09	0.17±0.04
乙二醛	0.34±0.09	0.12±0.01	0.16±0.02	0.13±0.02	0.31±0.05	0.13±0.01
甲基乙二醛	0.47±0.16	0.10±0.01	0.42±0.16	0.13±0.01	0.83±0.43	0.11±0.02
总质量浓度	7.79±3.60	2.68±1.35	10.11±5.86	3.90±1.25	28.89±12.31	4.89±3.62

注:BDL表示低于检测限。

高。FP系统对壬醛、癸醛、乙二醛和甲基乙二醛等大分子量羰基化合物采集效果较好,对甲醛、乙醛等小分子量羰基化合物效果不如AD-FP。

### 3.2 上海市大气颗粒相和气相中羰基化合物浓度日变化趋势

壬醛、辛醛、乙二醛、甲基乙二醛在大气中均可通过气粒分配形成SOA<sup>[25]</sup>,本文以这4种羰基化合物为代表讨论羰基化合物浓度日变化趋势(图6)。

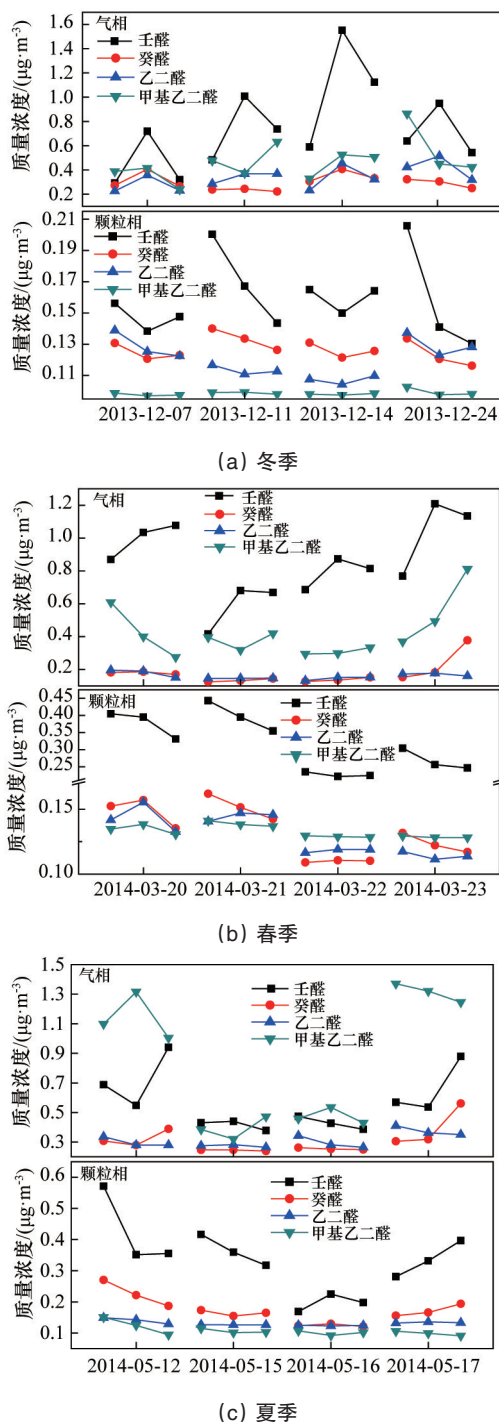


图6 不同季节羰基化合物的日变化趋势

Fig. 6 Diurnal variations of the carbonyl compounds

由图6可以看出,壬醛、癸醛、乙二醛和甲基乙二醛的浓度在3个季节均有明显的日变化趋势。羰基化合物浓度变化受很多因素影响,如排放源、气象条件等。在某种程度上,羰基化合物的日变化趋势可以反映不同因素对其影响的大小。结果表明,4种羰基化合物气相浓度均在中午时达到最大值,而颗粒相在中午时浓度最低。这是因为中午交通繁忙、太阳辐射强、温度高,同时光化学反应强烈,增加了羰基化合物的来源。另一方面,气温升高,羰基化合物更易分配到气相中。本研究中颗粒相羰基化合物的变化趋势与付正茹等<sup>[8]</sup>对上海市PM<sub>2.5</sub>中羰基化合物研究结果一致。

### 3.3 羰基化合物的气粒分配

由图7可以看出,4种羰基化合物的气粒分配比值与气温具有一致的变化趋势,与相对湿度的变化趋势相反,表明气温升高有利于羰基化合物分配到气相中,而相对湿度升高则有利于分配到颗粒相。这是因为温度升高,光化学反应加剧,打破气粒平衡状态,促使颗粒相羰基化合物向气相分配。当湿度增加,羰基化合物在酸性介质液相中会发生各种反应,即通过含水颗粒物表面的非均相反应和内部的液相氧化反应等生成极性二次产物。这与Matsunaga等<sup>[26]</sup>对森林中大气羰基化合物的研究结果一致。不同的羰基化合物之间气粒分配存在差异,这是因为化合物饱和蒸气压的不同也会导致气粒分配的差异,饱和蒸汽压越小化合物更易存在于颗粒相中,则气粒分配比值越低<sup>[27]</sup>。

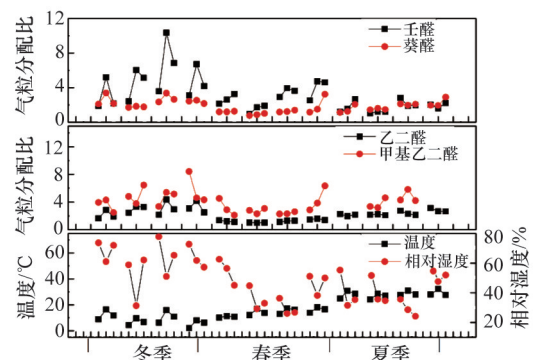


图7 羰基化合物的气粒分配以及和温度、相对湿度之间的关系

Fig. 7 Correlations between gas-particle partitioning and temperature, relative humidity

## 4 结论

利用FP滤膜采样系统,对上海市宝山区不同季节的大气羰基化合物进行了采集和分析,均检测出15种羰基化合物。其中,夏季的羰基化合物总质量浓度((33.8±15.9) µg/m<sup>3</sup>)显著高于冬季((10.5±5.0) µg/m<sup>3</sup>)和春季((14.0±7.0) µg/m<sup>3</sup>)。壬醛、癸醛、乙二醛和甲基乙二醛的浓度在3个季节均有明显的日变化趋势,即气相浓度在中午时达到最大值,颗粒相则相反。此外,4种羰基化合物的气粒分配比值和气温、相对湿度

度均有明显的相关性,表明气温升高,光化学反应加剧,有利于羰基化合物分配到气相中;而随着相对湿度增加,羰基化合物通过含水颗粒物表面的非均相反应和内部的液相氧化反应等生成极性二次产物,易于进入颗粒相。

#### 参考文献(References)

- [1] Shah J J, Johnson M C, Charlson R J, et al. Carbonaceous aerosol at urban and rural sites in the United States[J]. Air Pollution Control Association, 1986, 36(3): 254-257.
- [2] Turpin B J, Saxena P, Andrews E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: Problems and prospects[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(18): 2983-3013.
- [3] Penner J E, Dickenson R E, O'Neill C A. Effects of aerosol from biomass burning on the global radiation budget[J]. Science, 1992, 256(5062): 1432-1434.
- [4] 汪午, 王省良, 李黎, 等. 天然源二次有机气溶胶的研究进展[J]. 地球化学, 2008, 37(1): 77-86.  
Wang Wu, Wang Shengliang, Li Li, et al. Advances in biogenic secondary organic aerosols[J]. Geochemical, 2008, 37(1): 77-86.
- [5] Jang M, Czoschke N M, Lee S, et al. Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions[J]. Science, 2002, 298(5594): 814-817.
- [6] 邹婷, 冯艳丽, 付正茹, 等. 五氟苯基羟胺衍生与GC/MS联用分析大气中的单羰基化合物和多羰基化合物[J]. 环境科学学报, 2012, 32(11): 2718-2724.  
Zou Ting, Feng Yanli, Fu Zhengru, et al. Determination of mono- and dicarbonyls in the atmosphere using gas chromatography/mass spectrometry after PFBHA derivatization[J]. Journal of Environmental Science, 2012, 32(11): 2718-2724.
- [7] 冯艳丽, 牟翠翠, 付正茹, 等. 涂布2,4-二硝基苯肼的环形溶蚀器/滤膜系统和高效液相色谱法检测大气中二羰基化合物[J]. 分析化学, 2011, 39(11): 1653-1658.  
Feng Yanli, Mu Cuicui, Fu Zhengru, et al. Determination of airborne dicarbonyls by annular denuder/filter pack system coated with 2, 4-dinitrophenylhydrazine and high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(11): 1653-1658.
- [8] 付正茹, 冯艳丽, 任青青, 等. 上海市大气PM<sub>2.5</sub>中羰基化合物的研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(11): 1937-1945.  
Fu Zhengru, Feng Yanli, Ren Qingqing, et al. Study of carbonyl compounds in the atmosphere of Shanghai[J]. China Environmental Science, 2013, 33(11): 1937-1945.
- [9] Ho S S H, Ho K F, Liu W D, et al. Unsuitability of using the DNPH-coated solid sorbent cartridge for determination of airborne unsaturated carbonyls[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(1): 261-265.
- [10] Feng Y L, Wen S, Chen T, et al. Ambient levels of carbonyl compounds and their sources in Guangzhou, China[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(10): 1789-1800.
- [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] Lü H X, Cai Q Y, Wen S, et al. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in the urban atmosphere of Guangzhou, China[J]. The Science of the Total Environment, 2010, 408(17): 3523-3529.
- [13] Wang H K, Huang C H, Chen K S, et al. Measurement and source characteristics of carbonyl compounds in the atmosphere in Kaohsiung city, Taiwan[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1): 1115-1121.
- [14] Weng M, Zhu L, Yang K, et al. Levels and health risks of carbonyl compounds in selected public places in Hangzhou, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2-3): 700-706.
- [15] Temime B, Healy R M, Wenger J C, et al. A denuder-filter sampling technique for the detection of gas and particle phase carbonyl compounds [J]. Environmental Science Technology, 2007, 41(18): 6514-6520.
- [16] Ortiz R, Shimada S, Sekiguchi K, et al. Measurements of changes in the atmospheric partitioning of bifunctional carbonyls near a road in a suburban area[J]. Atmospheric Environment, 2013, 81: 554-560.
- [17] Kawamura K, Okuzawa K, Aggarwal S G, et al. Determination of gaseous and particulate carbonyls (glycolaldehyde, hydroxyacetone, glyoxal, methylglyoxal, nonanal and decanal) in the atmosphere at Mt. Tai[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(10): 5369-5380.
- [18] Shee Y, Hee S S. Optimization of a solid sorbent dynamic personal air sampling method for aldehydes[J]. Applied Occupational and Environmental Hygiene, 2000, 15(2): 228-234.
- [19] Ho S H H, Yu J Z. Determination of airborne carbonyls: Comparison of a thermal desorption/GC method with the standard DNPH/HPLC method [J]. Environmental Science Technology, 2004, 38(3): 862-870.
- [20] 许嘉钰, 高阳. 北京市城区大气羰基化合物的季节变化[J]. 环境科学, 2009, 30(3): 625-630.  
Xu Jiayu, Gao Yang. Seasonal variations of carbonyl compounds in urban atmosphere of Beijing[J]. Environmental Science, 2009, 30(3): 625-630.
- [21] Possanzini M, Di Palo V, Petricca R, et al. Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(22): 3757-3764.
- [22] Pang X B, Mu Y J, Yuan J. Carbonyls emission from ethanol-blended gasoline and biodiesel-ethanol-diesel used in engines[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(6): 1349-1358.
- [23] Hu S, Yu J Z. Feasibility of collection and analysis of airborne carbonyls by on-sorbent derivatization and thermal desorption[J]. Analytical Chemistry, 2002, 74(6): 1232-1240.
- [24] 任青青, 冯艳丽, 王芳, 等. 利用涂布五氟苯基羟胺(PFBHA)/XAD-4的环形溶蚀器/滤膜系统和GC-MS分析大气中单羰基和二羰基化合物[J]. 上海大学学报, 已接收.  
Ren Qingqing, Feng Yanli, Wang Fang, et al. Determination of mono-carbonyl and dicarbonyl compounds in Shanghai atmosphere by annular denuder/filter pack system coated with XAD-4 and PFBHA using GC/MS[J]. Journal of Shanghai University, Accepted for Publication.
- [25] Jang M, Kamens R M. Atmospheric secondary aerosol formation by heterogeneous reactions of aldehydes in the presence of a sulfuric acid aerosol catalyst[J]. Environmental Science Technology, 2001, 35(24): 4758-4766.
- [26] Matsunaga S, Mochida M, Kawamura K. Variation on the atmospheric concentrations of biogenic carbonyl compounds and their removal processes in the northern forest at Moshiri, Hokkaido Island in Japan[J]. Journal of Geophysical Research-Atmosphere, 2004, 109(D4): 1-9.
- [27] Bao L, Matsumoto M, Kubota T, et al. Gas/particle partitioning of low-molecular-weight dicarboxylic acids at a suburban site in Saitama, Japan [J]. Atmospheric Environment, 2012, 47: 546-553.

(责任编辑 吴晓丽)