

合肥市不同功能区大气醛酮化合物特征和来源解析

赵旭辉,董昊,程龙,王含月,张付海

安徽省生态环境监测中心,安徽合肥 230071

摘要:基于2023年夏季(6—8月)挥发性有机物在线监测数据和空气质量常规监测数据,系统分析合肥市城市综合区(包河区点位)和工业源区(庐阳区点位)大气中醛酮化合物的浓度特征、光化学反应活性、健康风险以及污染源特征。结果显示:工业源区醛酮化合物平均浓度为 9.32×10^{-9} ,比城市综合区高9.8%。两个功能区的甲醛浓度日变化均呈现单峰形特征;乙醛、丙醛和丙酮浓度日变化均呈双峰形,均在07:00—09:00达到第一个峰值,在19:00—20:00再次达到峰值。城市综合区受机动车排放影响显著,其甲醛的浓度、羟基自由基消耗速率、臭氧生成贡献以及致癌风险均高于工业源区,而工业源区乙醛、丙醛和丙酮等物种的浓度、光化学反应活性较为突出。城市综合区甲醛和乙醛浓度比值(C1/C2)、乙醛和丙醛浓度比值(C2/C3)分别为10.98、0.76,比工业源区分别高91.6%、8.6%,说明两个功能区受人活动影响较大,醛酮化合物的一次来源分别以机动车排放和工业排放为主。城市综合区主要醛酮化合物的来源以二次生成为主,贡献率超过27%,一次源的贡献次之;一次源和二次生成对工业源区的贡献相当,均占总污染贡献的约25%。甲醛、乙醛和丙醛的二次转化生成前体物主要是烯烃,其贡献占比为42.6%~85.8%;丙酮的二次转化生成前体物仅为烷烃。城市综合区大气中的烯烃以及工业源区大气中的烷烃、芳香烃和含氧挥发性有机物的醛酮化合物生成产率较高。因此,对移动源和工业源等人为源的烯烃和烷烃排放进行科学管控,有利于抑制大气中醛酮化合物的二次生成。

关键词:醛酮化合物;光化学反应活性;健康风险;来源分析

中图分类号:X502

文献标志码:A

文章编号:1002-6002(2026)01-0209-13

DOI:10.19316/j.issn.1002-6002.2026.01.19

Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Carbonyls in Different Functional Areas of Hefei City

ZHAO Xuhui, DONG Hao, CHENG Long, WANG Hanyue, ZHANG Fuhai

Anhui Eco-Environmental Monitoring Centre, Hefei 230071, China

Abstract: Based on online monitoring data of volatile organic compounds (VOCs) and routine air quality monitoring data from June to August 2023, this study systematically analyzed the concentration characteristics, photochemical reactivity, health risks, and pollution source characteristics of atmospheric carbonyls in two functional areas of Hefei City: the urban comprehensive zone (observational site in Baohe District) and the industrial source zone (observational site in Luyang District). The results showed that the average concentration of carbonyls was 9.32×10^{-9} in the industrial source zone, which was 9.8% higher than that in the urban comprehensive zone. The diurnal variations of formaldehyde concentrations in both functional areas showed a single-peak pattern, while acetaldehyde, propionaldehyde and acetone showed double-peak patterns, with the first peak appeared from 07:00 to 09:00, and the second peak appeared from 19:00 to 20:00. The urban comprehensive zone was significantly affected by motor vehicle emissions, with formaldehyde concentrations, hydroxyl radicals consumption rates, contributions to ozone generation, and carcinogenic risks all higher than those in the industrial source zone. In contrast, the concentration of species such as acetaldehyde, acetaldehyde, and acetone, as well as photochemical reaction activity, were more prominent in the industrial source zone. The concentration ratios of formaldehyde to acetaldehyde (C1/C2) and acetaldehyde to propionaldehyde (C2/C3) in the urban comprehensive zone were 10.98 and 0.76, respectively, which were 91.6% and 8.6% higher than those in the industrial source zone. This indicated that two functional areas were significantly affected by human activities, with vehicle emissions and industrial emissions being the primary sources of carbonyls in the urban comprehensive area and industrial source area, respectively. In the urban comprehensive area, secondary formation was the dominant source of major carbonyls, contributing over 27%, followed by primary sources. In the industrial source area, primary sources and secondary generation contributed equally,

收稿日期:2024-11-29;修订日期:2025-03-03

基金项目:大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG202116);安徽省重点研发计划(202304a05020010);安徽省科技重大专项(202203a07020004)

第一作者简介:赵旭辉(1986—),男,硕士,高级工程师,554770520@qq.com。

通讯作者:张付海,754485827@qq.com。

each accounting for approximately 25% of the total pollution. The secondary transformation of formaldehyde, acetaldehyde, and propionaldehyde was primarily derived from olefins, with contribution rates ranging from 42.6% to 85.8%, while the secondary transformation of acetone was solely derived from alkanes. The urban comprehensive zone exhibited higher formation yields of olefins, while the industrial source area showed higher yields of alkanes, aromatic hydrocarbons, and oxygenated volatile organic compounds. Therefore, scientifically and reasonably controlling emissions of olefins and alkanes from motor vehicles and industrial emissions will help mitigate the secondary formation of carbonyls.

Keywords: carbonyls; photochemical reactivity; health risk assessment; source apportionment

醛酮化合物 (Carbonyls) 属于含氧挥发性有机物 (OVOCs), 是挥发性有机物 (VOCs) 在大气光化学反应中不可或缺的中间体, 在活性氧自由基、臭氧 (O_3) 和二次有机气溶胶的生成过程中发挥了至关重要的前体物质作用^[1-3]。这些高活性强氧化剂可极大提高大气氧化能力^[4-5], 加快大气中 VOCs 的氧化以及气态污染物 [二氧化硫 (SO_2)、氮氧化物 (NO_x)、氨气 (NH_3) 等] 向颗粒态的转化^[6-8], 对区域环境质量造成显著负面影响^[7]。此外, 醛酮化合物对人类健康存在严重的潜在威胁^[9]。例如, 甲醛毒性强、易致癌, 乙醛被世界卫生组织下属的国际癌症研究机构确定为潜在致癌物质^[10]。因此, 深入研究大气中的醛酮化合物有助于揭示区域大气环境污染的成因, 并为制定有效的减排措施提供科学依据。

近期的研究趋势显示, 醛酮化合物的科研焦点已经集中在两个主要议题上: 一是醛酮化合物污染特征和来源解析, 旨在评价本地污染源排放情况^[11-13]; 二是醛酮化合物的关键组分和对 O_3 生成的影响, 旨在了解大气污染形成机制^[1, 14]。相关研究表明, 醛酮化合物的浓度在夏季达到峰值, 显著高于其他季节。同时, 甲醛和乙醛的日浓度变化显示出双峰形态, 在早晚交通高峰期出现高值^[15]。大气中的醛酮化合物主要源于自然过程 (如植物释放和火山喷发等^[16-17]), 机动车排放、工业排放、燃烧排放和溶剂涂料挥发等人为源^[15, 18-19], 以及光化学反应二次生成。现有醛酮化合物源解析方法主要有物种比值法^[15, 20]、正交矩阵因子分解 (Positive Matrix Factorization, PMF) 模型法^[21]、多元线性回归模型法^[3, 22]、生成产率法^[23-24]等。其中: 物种比值法无法定量分析各类污染源的贡献; PMF 模型和多元线性回归模型可以计算一次污染源和二次污染源的贡献, 但在醛酮化合物主要前体物质识别方面还需要进行进一步的研究^[23]。因此, 本研究拟采用生成产率法计算不同前体物的反应速率, 以获取各前体物对醛

酮化合物二次生成的贡献。

近年来, 合肥市 O_3 污染问题愈发严重。2023年, O_3 作为首要污染物的污染天数占合肥市总污染天数的 75.6%。 O_3 已成为影响合肥市空气质量优良率的主要污染物, 尤其是在夏季。醛酮化合物作为 O_3 污染的重要前体物, 其光解反应是大气中活性氧自由基的主要来源^[25]。本研究的目标是深入探究合肥光化学反应高峰期 (夏季) 大气中醛酮化合物的浓度、光化学反应活性和健康风险, 并采用多种分析手段对其来源进行综合评估, 以期对 O_3 污染成因研究及区域联防联控策略制定提供科学支撑。

1 数据与方法

1.1 数据来源

本研究中的合肥市城市综合区观测点位于包河区市场监督管理局楼顶 ($117.328 0^\circ E$, $31.779 1^\circ N$)。该区域属于集生活、商业和交通于一体的典型城市环境, 周围没有明显的局地工业排放源, 因而其观测结果可代表合肥城区大气污染水平。合肥市工业源区观测点位于庐阳区创新园区楼顶 ($117.221 8^\circ E$, $31.906 3^\circ N$), 受工业源排放影响较大, 因而其观测结果可反映区域工业污染状况 (图 1)。整体上, 两个典型功能区的污染监测结果能够综合反映合肥市的大气污染状况, 有助于深入分析各类排放源对大气中醛酮化合物的影响程度。

本研究中, 所有观测点位均配备了基于气相色谱-氢火焰离子化检测 (GC-FID) 原理的大气 VOCs 在线监测设备 (杭州谱育, EXPEC2000-GCMS/315P)。为保证监测数据的有效性和可靠性, 监测期间每日使用美国 Linde 公司生产的标准气体进行标定, 利用不同浓度的标准气体绘制工作曲线。当相关系数值介于 0.992 ~ 1.000 之间时, 表示目标化合物浓度与色谱峰面积之间具

有显著的线性相关性。甲醛在线分析仪(杭州谱育, FMS-700)采用的是 Hantzsch 荧光法原理。开始监测前,使用甲醛标准溶液对设备进行多点标定,以确保标准曲线的决定系数(R^2)高于 0.999。监测期间,每日开展两次零点检查,每周开展一次跨度检查(误差绝对值控制在 $\leq 1 \times 10^{-9}$)。醛酮化合物监测严格执行《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1010—2018)的有关要求,以保证监测数据的准确性和有效性。常规监测数据 [O_3 、细颗粒物($PM_{2.5}$)、可吸入颗粒物(PM_{10})、二氧化氮(NO_2)、 SO_2 和一氧化碳(CO)]为合肥市包河区和庐阳区大气国控站点自动监测数据,时间分辨率为 1 h,符合《环境空气质量评价技术规范(试行)》(HJ 663—2013)对数据有效性和完整性的要求。

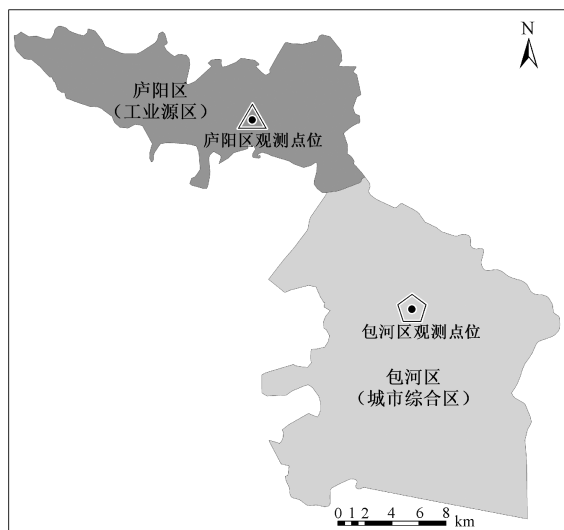


图 1 观测点位分布示意图

Fig. 1 Distribution of observational sites

1.2 分析方法

1.2.1 光化学反应活性评估

分别利用大气中醛酮化合物的最大增量反应活性(MIR)和羟基自由基反应速率常数($k_{\cdot OH}$),评估醛酮化合物对 O_3 生成的贡献^[26]及大气光化学反应活性。醛酮化合物的 $k_{\cdot OH}$ 值参考相关文献^[27-28], O_3 生成贡献及大气光化学反应活性计算分别见公式(1)及公式(2)。

$$OFP = \sum MIR_i \times \rho_i \quad (1)$$

$$L_{\cdot OH} = \sum k_{\cdot OH,j} \times n_j \quad (2)$$

式中:OFP 为 O_3 生成潜势, $\mu g/m^3$; MIR_i 为第 i 种醛酮化合物的最大增量反应活性, g/g ; ρ_i 为第

种醛酮化合物的质量浓度, $\mu g/m^3$; $L_{\cdot OH}$ 为羟基自由基消耗速率, s^{-1} ; $k_{\cdot OH,j}$ 为第 j 种醛酮化合物的羟基自由基反应速率常数, $cm^3/(molecule \cdot s)$; n_j 为第 j 种醛酮化合物的分子浓度, $molecule/cm^3$ 。

1.2.2 多元线性回归模型

多元线性回归模型主要用于评估醛酮化合物的一次排放和二次生成浓度,通过选取一次人为排放源和二次污染源的标识物种来实现。常用的一次人为排放源标识物有乙炔、甲苯、 NO_x 、CO 和黑碳(BC)等,二次污染源标识物有 O_3 、光化学氧化剂(O_x , 为 NO_2 和 O_3 体积浓度之和)、过氧乙酰基硝酸酯(PAN)和乙二醛等^[29]。利用多元线性回归模型开展模拟计算,能较好地将醛酮化合物的一次排放和二次生成浓度进行区分^[30-31],其基本计算原理见公式(3)。

$$\varphi = \varphi_0 + \beta_1 \varphi_1 + \beta_2 \varphi_2 + \dots \quad (3)$$

式中: φ 、 φ_1 、 φ_2 等分别为目标醛酮化合物、一次排放标识物、二次生成标识物等的体积浓度, 10^{-9} ; φ_0 为目标醛酮化合物的背景体积浓度, 10^{-9} ; β_1 、 β_2 等为一次排放浓度、二次生成浓度等对应的系数,无量纲。

1.2.3 生成产率法

为弥补多元线性回归模型无法识别二次生成的醛酮化合物来自哪些前体物的不足,本研究采用生成产率估算法进行补充分析^[23]。醛酮化合物生成产率是指前体物的消耗速率与前体物生成醛酮化合物的产率的乘积之和,即单位前体物可转化为醛酮化合物的量^[24,32],计算方法详见公式(4)。

$$F_p = \sum (k_{\cdot OH,i} \times n_i \times Y_i \times \varphi_{\cdot OH}) \quad (4)$$

式中: F_p 为醛酮类化合物生成产率, $10^{-9} s^{-1}$; $k_{\cdot OH,i}$ 为第 i 种 VOCs 前体物与羟基自由基的反应速率常数, $cm^3/(molecule \cdot s)$; n_i 为第 i 种 VOCs 前体物的分子浓度, $molecule/cm^3$; Y_i 为第 i 种 VOCs 生成醛酮类化合物的产率,基于 Master Chemical Mechanism (MCM) 化学机理估算得出^[33],无量纲; $\varphi_{\cdot OH}$ 为大气中羟基自由基的体积浓度, 10^{-9} 。

2 结果与讨论

2.1 不同功能区醛酮化合物浓度特征

2.1.1 总体浓度特征

2023 年夏季,合肥市包河区观测点位(城市

综合区)大气中醛酮化合物的浓度为 8.49×10^{-9} , 其中甲醛、乙醛、丙醛、丙酮浓度分别为 4.63×10^{-9} 、 0.42×10^{-9} 、 0.55×10^{-9} 、 1.48×10^{-9} , 占比分别为 54.5%、4.9%、6.5%、17.4%。2023 年, 庐阳区第二产业增加值超过 200 亿元, 主要工业产业集中在光电、仪器仪表以及新能源等领域。研究发现, 乙醛、丙醛、丙酮、丙烯醛和苯甲醛等醛酮化合物主要来源于有机溶剂使用以及有机加工工艺等环节^[34]。在工业源的影响下, 庐阳区观测点位(工业源区)醛酮化合物浓度(9.32×10^{-9})比包河区观测点位高 9.8%, 其中乙醛、丙醛、丙酮浓度分别高 54.8%、67.3%、55.4%。但庐阳区观测点位大气中甲醛的浓度比包河区低 18.6%, 这可能与包河区观测点位周边较高的车流量有关, 表明机动车排放对甲醛浓度有显著影响。甲醛是一种有害气体, 其浓度偏高会对人体健康和生态环境产生不利影响。本研究发现, 包河区点位的甲醛致癌风险高于庐阳区点位, 这说明亟需相关部门出台措施加强对醛酮化合物的排放控制。

从月均变化(图 2)来看, 在 8 月份, 包河区点位和庐阳区点位的醛酮化合物浓度均达到最高, 分别为 9.93×10^{-9} 和 12.96×10^{-9} 。其中, 包河区点位 8 月的醛酮化合物浓度比 6 月和 7 月分别高 10.9% 和 50.5%, 庐阳区则分别高 96.7% 和 81.8%。研究表明, 在夏季, 醛酮化合物从气相转移到颗粒相的量会减少^[28], 尤其是在 8 月。相关数据显示, 合肥市 8 月的日平均气温高于 30 °C 的频率比 6 月和 7 月分别高 9.9 个百分点和 0.7 个百分点, 加之光照辐射强, 导致溶剂蒸发排放量高于其他时段^[15], 醛酮化合物的光化学反应生成量有所增加。在 6 月, 光化学反应强度明显低于 7 月和 8 月, 此时甲醛在醛酮化合物中占主导地位,

导致包河区醛酮化合物浓度比庐阳区高 35.8%。此外, 小风和高湿等气象条件也促进了包河区醛酮化合物浓度的升高。因此, 在强辐射、高污染排放以及二次光化学反应的共同作用下, 合肥市工业源区大气中乙醛、丙醛和丙酮等醛酮化合物的浓度高于城市综合区。

在合肥市两个功能区大气中, 浓度较高的醛酮化合物物种主要包括甲醛、乙醛、丙醛和丙酮, 这些物种的浓度之和在醛酮化合物总浓度中的占比均超过了 80%。对比其他城市醛酮化合物浓度水平(表 1)发现, 合肥市的甲醛、乙醛和丙酮平均浓度整体仅高于张家界^[20](森林公园), 而低于多数其他典型城市^[15, 35-38]。此外, 丙醛浓度低于上海^[35]和长沙^[36], 但高于济南^[2]和沈阳^[37]。考虑到各城市在区域地理位置、监测时间、污染物排放源以及大气污染防治措施实施成效等方面存在显著差异, 可能正是这些差异导致了醛酮类化合物浓度水平的不同。

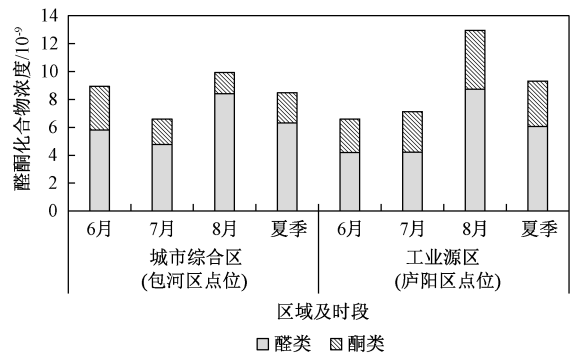


图 2 2023 年夏季合肥市醛酮化合物浓度和构成

Fig. 2 Concentrations and composition of carbonyls in the summer of 2023 in Hefei

表 1 不同地区大气中醛酮类化合物浓度

Table 1 Concentrations of carbonyls in the atmosphere of different regions

10^{-9}

城市/区域	监测时间	甲醛	乙醛	丙醛	丙酮	参考文献
合肥包河	2023 年 6—8 月	4.63	0.42	0.55	1.48	本研究
合肥庐阳	2023 年 6—8 月	3.77	0.65	0.92	2.30	本研究
济南	2022 年 6 月	8.23	4.17	0.45	3.23	[2]
北京	2020 年 1—12 月	7.70	3.90	—	10.80	[15]
太原	2018 年 8 月	7.80	1.60	—	0.50	[38]
沈阳	2017 年 8—9 月	5.90	2.95	0.49	8.71	[37]
长沙	2014 年 7—10 月	13.86	7.28	0.88	7.14	[36]
上海	2014 年 7—8 月	5.50~7.60	1.50~3.20	0.95~2.64	12.80~24.60	[35]
张家界	2014 年 8 月	3.52	0.53	—	1.26	[20]

注:“—”表示未检出或文献资料中没有相关数据。

2.1.2 主要醛酮化合物日变化特征

2023年夏季,合肥市包河区和庐阳区观测点位 O_3 超标天的醛酮化合物浓度比非 O_3 超标天分别高27.2%和14.0%。图3详细描述了甲醛、乙醛、丙醛和丙酮这4种典型醛酮类化合物的浓度日变化特征。两个功能区甲醛浓度的日变化均呈现单峰模式,峰值均出现在10:00—12:00,说明此时段的甲醛主要由光化学反应引起的二次过程产生。包河区观测点位甲醛峰值浓度(5.08×10^{-9})比庐阳区观测点位高21.5%,表明包河区观测点位昼间甲醛浓度受二次反应影响更大。此外,甲醛的直接人为排放源和生物排放源比乙醛多,导致其浓度显著高于乙醛。此后,随着午后光照强度减弱,甲醛浓度逐渐降低。

合肥市两个功能区大气中乙醛、丙醛和丙酮的浓度整体表现为夜高昼低,均呈现双峰形变化特征,与早晚交通流量高峰时段的分布高度一致,说明机动车排放是大气中乙醛、丙醛和丙酮的主要来源。其中,第一个峰值出现在07:00—

09:00,这一阶段的光化学反应的生成速率超过消耗速率。此后,随着二次反应生成的减少,消耗速率开始超过生成速率,导致大气中乙醛、丙醛和丙酮的浓度逐渐降低^[18]。第二个峰值出现在晚间交通高峰时段(19:00—20:00),推测与昼间光化学产物的积累,以及晚高峰机动车排放量的增加有关。丙酮在大气中的活性较低,具有较长的寿命^[36],因而丙酮浓度较稳定,浓度值高于乙醛和丙醛。庐阳区观测点位受工业排放影响更大,乙醛、丙醛和丙酮日均浓度比包河区观测点位分别高14.0%~74.6%、28.0%~93.3%和34.3%~71.7%。综上,受机动车排放及甲醛的低反应活性影响,城市综合区大气中甲醛的浓度高于其他醛酮类化合物;受工业排放、二次反应,以及乙醛、丙醛和丙酮的高反应活性影响,工业源区大气中乙醛、丙醛和丙酮的浓度高于城市综合区。因此,通过日变化特征可以初步推断,城市综合区大气醛酮化合物浓度主要受机动车排放的影响,工业源区则更多地受工业排放的影响。

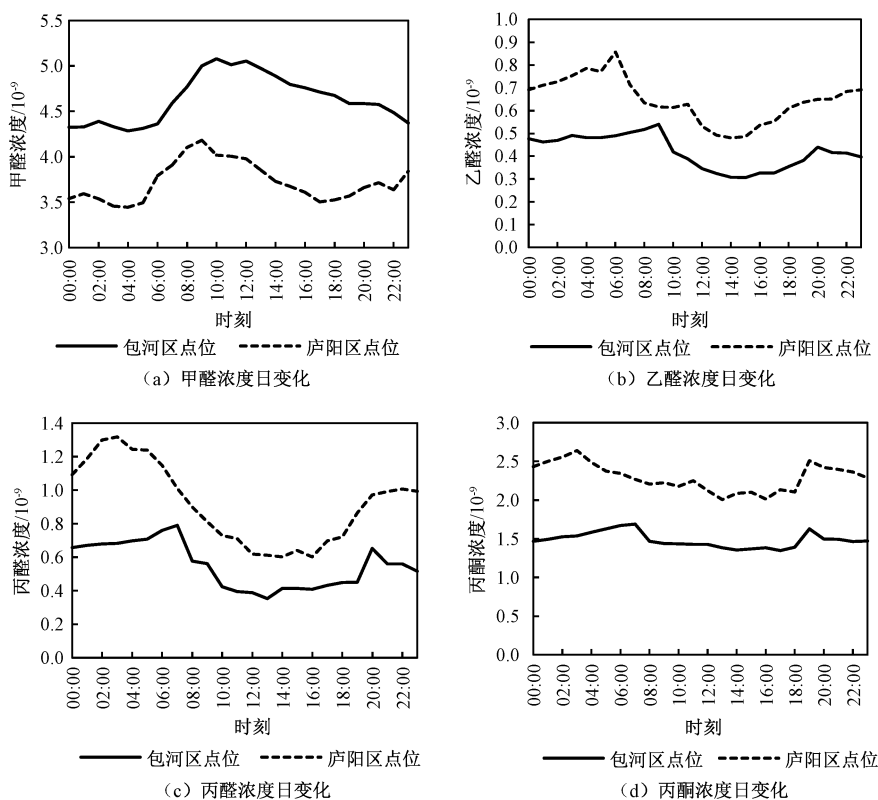


图3 2023年夏季合肥市甲醛、乙醛、丙醛、丙酮浓度日变化

Fig. 3 Daily variations of formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde and acetone concentrations in the summer of 2023 in Hefei

2.2 醛酮化合物反应活性

2.2.1 光化学反应活性分析

各类醛酮化合物在大气中的反应机制和速率存在显著差异,导致其对 O_3 生成的贡献各不相同。值得注意的是,当醛酮化合物浓度偏高时,其浓度与光化学反应活性、 O_3 生成潜在贡献并非总是正相关。因此,本研究通过评估醛酮化合物的反应活性和 O_3 生成潜势,识别对羟基自由基消耗速率和 O_3 生成能力具有显著影响的关键组分。

2023年夏季,合肥市不同功能区醛酮化合物对羟基自由基的消耗速率贡献见图4。醛类物质浓度较高且在大气中的反应活性较强,导致其对羟基自由基消耗速率的贡献占比超过97%。其中,包河区和庐阳区点位大气中甲醛的羟基自由基消耗速率最大,分别为 0.97 s^{-1} 和 0.78 s^{-1} ;乙醛的贡献占比分别为9.3%和13.3%,均低于甲

醛和丙醛。丙醛和正丁醛的羟基自由基反应速率常数较大,使其对羟基自由基消耗速率的贡献量显著增加。其中,包河区和庐阳区点位大气中丙醛的羟基自由基消耗速率分别占总消耗速率的16.0%和24.9%。根据张崇旭^[39]的研究,在夏季,丙醛是导致羟基自由基消耗速率偏高的主要醛酮类化合物。酮类化合物在羟基自由基消耗速率中的贡献占比低于3%。尤其是丙酮,虽浓度较高,但因在对流层中的强化学稳定性,与羟基自由基的反应速率远不及其他醛酮化合物^[6],导致其光化学反应活性较低,贡献占比不足1%。综上,受机动车排放影响明显的包河区点位大气中甲醛的羟基自由基消耗速率比庐阳区点位高24.4%,受工业排放源影响较大的庐阳区点位大气中乙醛和丙醛的羟基自由基消耗速率比包河区点位分别高50.0%和66.7%。

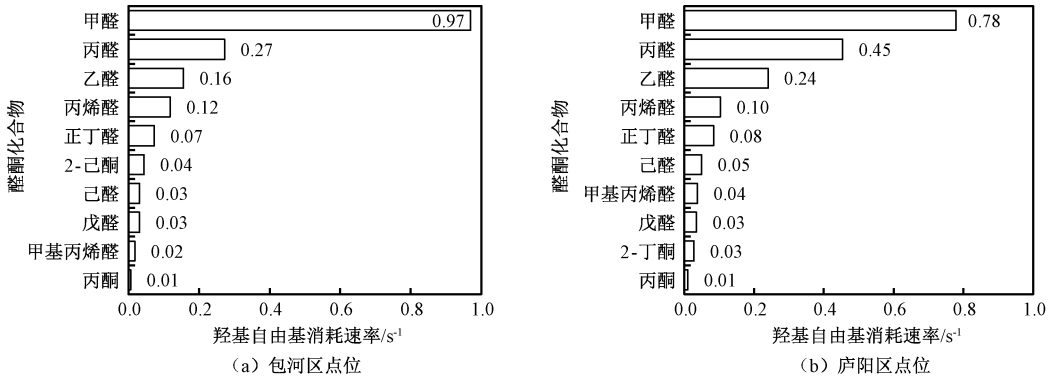


图4 2023年夏季合肥市站点各醛酮化合物的羟基自由基消耗速率

Fig. 4 Consumption rate of hydroxyl radicals of various carbonyls in the summer of 2023 in Hefei

2.2.2 O_3 生成贡献分析

从醛酮化合物对 O_3 生成的贡献来看(图5),合肥市两个功能区大气中的醛类物质对 O_3 生成的贡献超过90%。甲醛由于具有较高的浓度和反应活性,对 O_3 生成的贡献最大。其中,包河区和庐阳区点位大气中的甲醛对 O_3 生成的贡献率分别为65.9%和53.1%;丙醛次之,分别为11.4%和19.0%;丙酮虽然浓度较高,但最大增量反应活性偏低,叠加夏季强光化学反应的影响^[39],使之对 O_3 生成的贡献均低于3%。工业排放是影响大气中 O_3 生成的关键醛酮化合物的主要来源^[39-40],这可能是导致庐阳区点位乙醛和丙醛对 O_3 生成的贡献比包河区点位分别高53.8%和66.7%的主要原因。包河区点位较高的机动车排放水平可能增强了甲醛对 O_3 生成的促进作用,从而导致其甲醛的 O_3 生成潜势比庐阳区点位

高24.5%。

综合分析结果显示,在合肥市夏季大气中,甲醛具有较高的羟基自由基消耗速率和 O_3 生成潜势,其贡献占比均超过40%;乙醛和丙醛表现出较强的反应活性,对 O_3 生成具有显著贡献。其中,受机动车排放影响,城市综合区大气中甲醛的羟基自由基消耗速率和 O_3 生成潜势较高;工业源区的高污染排放特征显著,使得其大气中乙醛和丙醛的羟基自由基消耗速率和 O_3 生成潜势明显高于城市综合区。因此,在光化学反应高峰期,甲醛、乙醛和丙醛是能显著影响醛类物质的二次反应的关键活性组分,对降低 O_3 污染水平具有重要作用。

2.3 不同功能区醛酮化合物来源探究

2.3.1 主要醛酮化合物来源定性分析

甲醛与乙醛(C1/C2)以及乙醛与丙醛(C2/C3)的浓度比值可作为判断醛酮类化合物来源的

重要指标^[11,15]。C1/C2 值高,表明植物源 VOCs 经光氧化产生的甲醛比乙醛多;其值低,则意味着人为源 VOCs 排放占优。受人类活动影响显著区

域的 C1/C2 值通常为 1~2^[15,41]。C2/C3 值可用于评估人为源对大气中醛酮化合物的贡献程度,其值越低表明人为源排放的影响越显著^[11,19]。

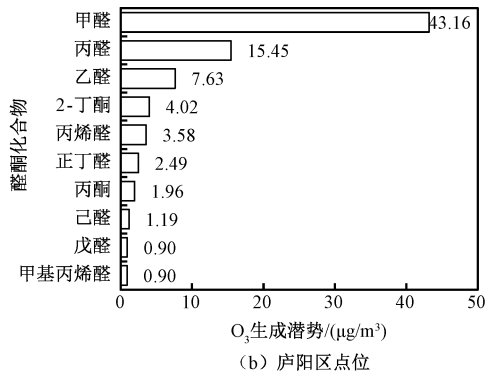
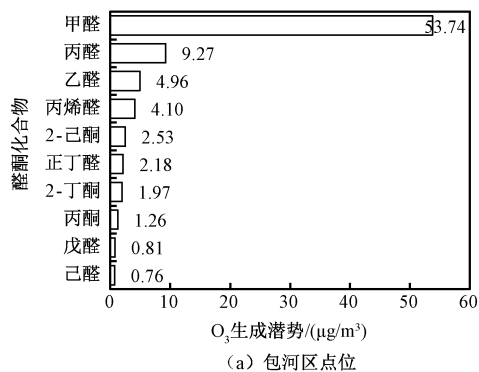


图 5 2023 年夏季合肥市站点各醛酮化合物 O₃ 生成潜势

Fig. 5 Ozone formation potential of carbonyls in the summer of 2023 in Hefei

2023 年夏季,包河区 and 庐阳区点位 C1/C2 值分别为 10.98 和 5.73, C2/C3 值分别为 0.76 和 0.70,其中包河区点位 C1/C2 和 C2/C3 值比庐阳区点位分别高 91.6% 和 8.6%。由此可推测,庐阳区点位受工业源排放叠加二次反应生成影响,乙醛浓度高,而包河区点位受机动车排放影响,甲醛浓度高,表明夏季合肥市大气中的醛酮类化合物受到人为源和植物源的双重影响,其中植物源的影响尤为突出^[15]。两点位 C1/C2 值均显示出显著的单峰形日变化特征。其中,包河区点位 C1/C2 值具有明显的峰值(16.20),且高于庐阳区点位(7.82),说明包河区点位受到的二次光化学反应的影响显著高于庐阳区点位。两点位 C2/C3 值均呈现明显的双峰形(图 6),均在夜间出现低值,这主要是由于夜间光照强度较弱、气温较低,植物源 VOCs 排放减少,乙

醛和丙醛消耗速率也随之变慢。在 10:00—15:00,两个指标均出现峰值,C1/C2 峰值的出现时段稍晚于 C2/C3。两个指标的峰值出现时段与合肥市日间异戊二烯排放高峰时段相一致,说明午间高温和强辐射环境促使植物源排放的异戊二烯在光氧化反应中高效地转化为甲醛。乙醛和丙醛与羟基自由基的反应速率常数均高于甲醛,并且在早晚交通高峰出现浓度累积,因而在日间叠加了有利的光化学反应条件后,乙醛和丙醛被快速消耗^[11,42-43]。夜间,包河区点位 C2/C3 值高于庐阳区点位,主要是夜间柴油车排放的乙醛不断累积所致^[3]。综上,两个功能区在峰值时段主要受二次光化学反应的影响,在早晚交通高峰时段受人为源排放影响更为突出,两时段的醛酮化合物的来源分别以机动车排放和工业排放等一次排放为主。

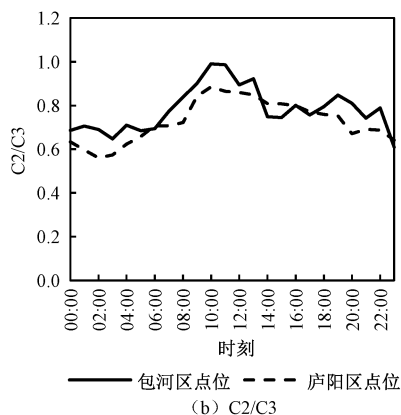
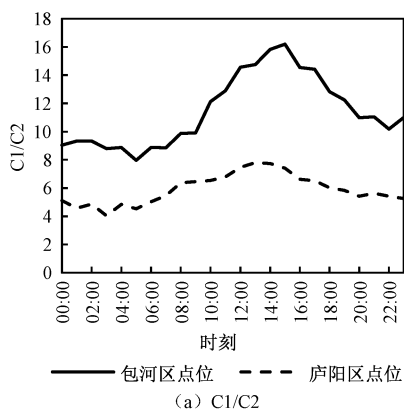


图 6 2023 年夏季合肥市 C1/C2 和 C2/C3 日变化

Fig. 6 The diurnal variations of C1/C2 and C2/C3 of in the summer of 2023 in Hefei

甲醛是机动车尾气中主要的醛类成分。除甲醛外,其他醛酮化合物(乙醛、丙醛和丙酮等)主要来源于工业有机溶剂使用以及有机加工工艺等过程^[34]。在本研究中,包河区点位的甲醛与其他醛酮化合物呈显著负相关,而庐阳区点位的甲醛与其他醛酮化合物则呈显著正相关。此外,两个功能区的乙醛、丙醛和丙酮之间的相关性均较强(大于0.650),表明三者可能具有相同或相似的来源。因此,包河区点位甲醛浓度主要受机动车排放影响,而庐阳区点位甲醛及其他醛酮化合物

主要来源于机动车排放和化工行业排放。在醛酮化合物与常规污染物相关性分析中, O_3 与甲醛、丙酮呈正相关,这可能是因为甲醛和丙酮的前体物在累积过程中生成了大量自由基,从而促进了光化学反应,加速了 O_3 的生成。此外, $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 NO_x 、CO均与醛酮化合物呈正相关(表2)。综上,两个功能区大气中的醛酮化合物在峰值时段主要受二次光化学反应影响,在早晚高峰时段主要受人为源排放影响,其中城市综合区和工业源区分别以机动车排放和工业排放为主。

表2 2023年夏季合肥市醛酮化合物与常规污染物的相关性

Table 2 The correlation of carbonyls and conventional pollutants in the summer of 2023 in Hefei

点位	指标	甲醛	乙醛	丙醛	丙酮	O_3	$PM_{2.5}$	PM_{10}	NO_x	CO
包河区	甲醛	1.000								
	乙醛	-0.312**	1.000							
	丙醛	-0.091**	0.759**	1.000						
	丙酮	-0.116**	0.800**	0.719**	1.000					
	O_3	0.274**	-0.163**	-0.166**	0.215**	1.000				
	$PM_{2.5}$	0.445**	0.153**	0.321**	0.379**	0.119**	1.000			
	PM_{10}	0.510**	0.101**	0.288**	0.381**	0.217**	0.839**	1.000		
	NO_x	0.190**	0.205**	0.447**	0.145**	-0.541**	0.427**	0.416**	1.000	
	CO	0.282**	0.218**	0.400**	0.408**	-0.039	0.654**	0.541**	0.535**	1.000
	庐阳区	甲醛	1.000							
乙醛		0.340**	1.000							
丙醛		0.327**	0.692**	1.000						
丙酮		0.397**	0.722**	0.763**	1.000					
O_3		0.126**	-0.089**	-0.140**	0.162**	1.000				
$PM_{2.5}$		0.155**	0.343**	0.367**	0.380**	0.234**	1.000			
PM_{10}		0.086**	0.272**	0.305**	0.303**	0.285**	0.873**	1.000		
NO_x		-0.008	0.294**	0.428**	0.161**	0.444**	0.429**	0.460**	1.000	
CO		0.009	0.310**	0.358**	0.270**	-0.036	0.530**	0.459**	0.454**	1.000

注:“*”表示相关性在95%置信水平(双侧)上显著;“**”表示相关性在99%置信水平(双侧)上显著。

2.3.2 主要醛酮化合物来源定量分析

采用多元线性回归的方法,以CO、乙炔、甲苯作为人为源的标志物,进行主要醛酮化合物来源分析。其中,CO主要产生于钢铁冶炼、机动车排放、煤炭燃烧以及生物质不完全燃烧等过程^[44],乙炔主要来自煤炭和生物质燃烧过程^[45],甲苯是机动车排放源和溶剂涂料使用源的典型示踪物种^[21]。本研究选取 O_x 作为二次源的示踪物,异戊二烯作为天然源的示踪物。通过综合分析多元线性回归的模拟结果,选取 R^2 较高的物种组合。总体来看,不同醛酮化合物的分析结果显示出差异化,表明需要根据具体情况选择合适的人为源示踪物。在包河区点位,CO、 O_x 和异戊二烯被选为甲醛的示踪物种组合,乙炔、 O_x 和异戊二烯被选为乙醛和丙醛的示踪物种组合,甲苯、 O_x 和异戊二烯则作为丙酮的示踪物种组合;在庐阳区点

位,甲苯、 O_x 和异戊二烯被选为4种主要醛酮化合物的示踪物种组合(表3)。

2023年夏季,包河区点位甲醛的二次源和一次源贡献占比分别为47.7%和25.3%;背景值为 0.918×10^{-9} ,占甲醛总浓度的12.5%;天然源排放占比为14.5%。庐阳区点位甲醛的二次源和一次源贡献占比分别为28.7%和23.7%;背景值为 2.316×10^{-9} ,占甲醛总浓度的22.1%。这说明城市综合区甲醛主要受机动车排放及异戊二烯光化学反应的影响。本文研究结果与武汉、珠三角等地区研究结果基本一致^[11,22],而北京和成都等地的相关研究显示其甲醛主要来自一次源^[3,46](表4)。包河区乙醛的一次源贡献占比比二次源高12.7个百分点,而庐阳区乙醛的一次源和二次源贡献占比相当(25%左右),表明工业源区乙醛浓度受工业源排放和二次生成的共同影响。包河区

丙醛的二次源贡献占比较大(43.7%),其次是天然源和一次源,而背景值的贡献占比显著低于甲醛和乙醛;庐阳区丙醛的一次源贡献占比较大(27.8%),其次是二次源(26.0%)。合肥市两个功能区丙酮的二次源贡献均占绝对优势地位,占比分别为62.0%、34.6%,一次源贡献次之,说明丙酮可能主要来自溶剂涂料使用源、机动车排放

源和燃烧源等一次源,以及前体物的二次转化。计算甲苯与苯的比值发现,包河区点位的比值为1.97(低于2),相较于庐阳区点位低20.2%,表明包河区点位受机动车排放影响较为显著^[47-48]。综上所述,城市综合区醛酮化合物以二次生成为主,机动车排放等一次排放的贡献次之;工业源区受工业排放等一次源和二次生成的共同影响。

表3 2023年夏季合肥市不同示踪物对醛酮化合物的回归结果

Table 3 Regression results of different tracers on carbonyls in the summer of 2023 in Hefei

点位	物种	人为源示踪物	二次源示踪物	天然源示踪物	$\varphi_0/10^{-9}$	β_1	β_2	β_3	R^2
包河区	甲醛	CO			0.918	0.002	0.043	0.272	0.416
	乙醛	乙炔	O_x	异戊二烯	0.153	0.130	0.002	0.050	0.398
	丙醛	乙炔			0.143	0.148	0.004	0.023	0.360
	丙酮	甲苯			0.058	0.714	0.016	0.172	0.635
庐阳区	甲醛				2.316	0.235	0.016	0.992	0.252
	乙醛	甲苯	O_x	异戊二烯	0.596	0.058	0.001	0.085	0.208
	丙醛				0.697	0.226	0.002	0.104	0.430
	丙酮				1.242	0.307	0.016	0.109	0.407

注: R^2 表示用于评价模型对数据的拟合结果, φ_0 为醛酮化合物背景体积浓度, β_1 、 β_2 、 β_3 为多元回归方程系数。

表4 2023年夏季合肥市醛酮化合物的不同来源贡献以及与其他研究结果的对比

Table 4 Comparison of source appointment results of carbonyls in the summer of 2023 in Hefei in this study with previous studies

物种	贡献率/%				研究区域	参考文献
	一次源	二次源	天然源	背景		
甲醛	25.3	47.7	14.5	12.5	合肥包河	本研究
乙醛	39.8	27.1	17.9	15.2		
丙醛	18.2	43.7	28.5	9.6		
丙酮	25.3	62.0	9.1	3.5		
甲醛	23.7	28.7	25.5	22.1	合肥庐阳	本研究
乙醛	25.4	25.9	25.0	23.7		
丙醛	27.8	26.0	23.7	22.5		
丙酮	24.0	34.6	21.0	20.4		
甲醛	18	67	—	15	武汉	[11]
甲醛	82.02	6.55	11.42(背景、传输等其他源)		北京	[3]
乙醛	74.45	5.95	19.61(背景、传输等其他源)			
丙酮	42.04	10.22	47.74(背景、传输等其他源)			
甲醛	9.7	43.5	19.3	27.5	东莞	[22]
	11.2	49.8	14.9	24.1	深圳	
	9.6	54.9	7.6	27.9	江门	
甲醛	72	28	—	—	成都	[46]
乙醛	77	23	—	—		
丙酮	58	22	—	19		

注:“—”表示未检测或文献资料中没有相关数据。

2.3.3 主要醛酮化合物前体物分析

基于生成产率法分别计算2023年夏季合肥市主要醛酮化合物的二次转化关键前体物贡献占比(图7)。烯烃是合肥市二次转化生成甲醛、乙醛、丙醛的主要前体物,其中包河区点位烯烃作为前体物对应的醛酮化合物生成产率分别为 1.41×10^{-9} 、 0.46×10^{-9} 、 $0.10 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$,比庐阳区分别高27.4%、14.8%、20.4%。结合利用多元线性回归

法解析得到两个功能区大气中二次源对甲醛浓度的贡献可知,烯烃作为甲醛的二次转化主要前体物,贡献占比均超过60%。其中,异戊二烯对甲醛浓度贡献最大,在两个功能区的贡献占比均超过35%;其次是乙烯和丙烯。顺-2-丁烯和丙烯对乙醛浓度的贡献较大,占比均超过10%,两者主要来自机动车排放源。丙酮的二次转化生成前体物仅为烷烃,按贡献率从大到小依次为异戊烷、丙

烷、异丁烷和2-甲基戊烷,其中对庐阳区点位的贡献率比对包河区点位高0.3~7.1个百分点。烷烃对甲醛、乙醛和丙醛的二次转化贡献较低。芳香烃对包河区点位甲醛的二次转化贡献仅为2.1%,比对庐阳区点位低10.9个百分点。研究表明,大气中的醛酮化合物主要是烯烃与羟基自由基通过光氧化反应生成并逐渐累积;相比烯烃,烷烃和芳香烃氧化生成醛酮化合物的速度较为缓

慢^[23]。OVOCs作为前体物对甲醛和乙醛的二次转化贡献超过10%,说明OVOCs转化也是甲醛和乙醛的重要二次生成途径之一。综上,城市综合区大气中烯烃的醛酮化合物生成产率显著高于工业源区,表明该类功能区受机动车排放影响更为显著;工业源区大气中烷烃、芳香烃和OVOCs的醛酮化合物生成产率相对较高,说明工业源排放是其主要贡献源。

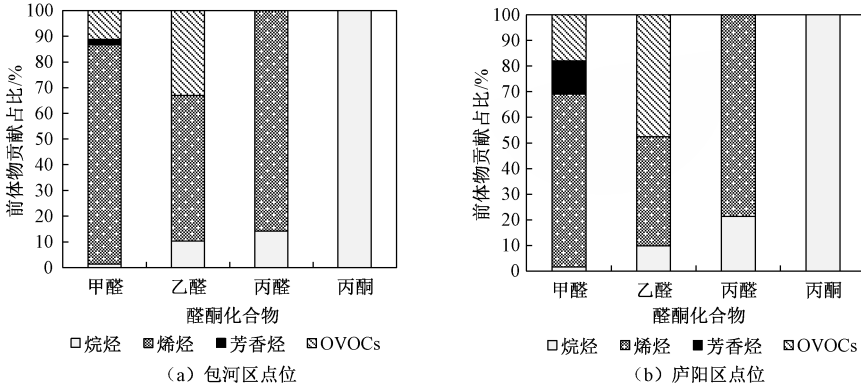


图7 2023年夏季合肥市醛酮化合物的前体物贡献占比

Fig. 7 The precursors and its proportions of carbonyls in the summer of 2023 in Hefei

3 结论

1) 合肥市工业源区(庐阳区点位)大气中醛酮化合物的平均浓度为 9.32×10^{-9} ,比城市综合区(包河区点位)高9.8%。从主要醛酮化合物物种分布来看,在强辐射、高污染排放和二次光化学反应的影响下,工业源区大气中乙醛、丙醛和丙酮等醛酮化合物的浓度高于城市综合区。

2) 两个功能区大气中甲醛浓度的日变化呈现单峰形特征;乙醛、丙醛和丙酮浓度日变化呈双峰形,且峰值的出现时段与早晚交通高峰期基本吻合。城市综合区大气中具有低反应活性的甲醛的浓度、羟基自由基消耗速率、 O_3 生成潜势以及致癌风险均高于其他醛酮类化合物,而工业源区大气中具有高反应活性的乙醛、丙醛和丙酮的浓度均高于城市综合区。

3) 两个功能区的C1/C2值日变化呈现明显的单峰形,C2/C3值则呈现双峰形。包河区和庐阳区点位C1/C2值分别为10.98和5.73,C2/C3值分别为0.76和0.70;包河区点位C1/C2值、C2/C3值比庐阳区点位分别高91.6%、8.6%。这表明两个功能区均受人为源影响较大,城市综合

区和工业源区分别以机动车排放和工业排放为主。

4) 利用多元线性回归法解析醛酮化合物来源发现,城市综合区大气中的主要醛酮化合物以二次生成为主,其次是一次排放;工业源区受一次源排放和二次生成的共同影响。基于生成产率法可知,城市综合区大气中的烯烃,尤其是异戊二烯,生成主要醛类物质的产率显著高于工业源区,说明城市综合区受机动车排放影响更突出;工业源区大气中的烷烃、芳香烃和OVOCs的醛酮化合物生成产率较高,表明工业源排放是其主要贡献源。

5) 结合合肥市夏季不同功能区大气中醛酮化合物的特征及来源解析结果,提出以下防控对策建议:首先,应充分利用多种监测手段,加强对重点时段和重点区域各类污染物排放情况的监控力度,为实现精准管控提供坚实的数据支撑。其次,需重点关注光化学活跃期的醛酮化合物前体物管控工作,尤其是对乙烷、丙烷、异戊烷、异戊二烯、乙烯和丙烯等的管控。最后,依据不同功能区醛酮化合物的来源特征,应重点管控工业企业无组织排放,清理整治简易低效治理设施;同时应强化对柴油货车的管理,鼓励公众选择公共交通出行方式,以减少汽车尾气排放。

参考文献 (References):

- [1] QIAN X, SHEN H Q, CHEN Z M. Characterizing Summer and Winter Carbonyl Compounds in Beijing Atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 2019, 214: 116845.
- [2] 闫怀忠, 王杰, 石敬华, 等. 济南市区典型污染时期大气中醛酮化合物的组分特征及生成机制 [J]. 中国环境科学, 2024, 44 (1): 72-82.
YAN Huaizhong, WANG Jie, SHI Jinghua, et al. Component Characteristics and Formation Mechanism of Carbonyl Compounds in the Atmosphere During a Typical Pollution Period in Jinan Urban Area [J]. China Environmental Science, 2024, 44 (1): 72-82.
- [3] 李元昭, 李少华, 张成龙, 等. 北京市大兴区夏季大气中醛酮类化合物的污染水平、来源及影响 [J]. 环境化学, 2021, 40 (7): 1 999-2 015.
LI Yuanzhao, LI Shaohua, ZHANG Chenglong, et al. The Pollution Levels, Sources and Impact of Atmospheric Carbonyls in Summer of Daxing District, Beijing [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (7): 1 999-2 015.
- [4] ZHANG X, WU Z H, HE Z, et al. Spatiotemporal Patterns and Ozone Sensitivity of Gaseous Carbonyls at Eleven Urban Sites in Southeastern China [J]. Science of the Total Environment, 2022, 824: 153719.
- [5] LIU T T, HONG Y W, LI M R, et al. Atmospheric Oxidation Capacity and Ozone Pollution Mechanism in a Coastal City of Southeastern China: Analysis of a Typical Photochemical Episode by an Observation-Based Model [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2022, 22 (3): 2 173-2 190.
- [6] 李元昭. 京津冀地区大气中醛酮类化合物的污染特征及健康风险评估 [D]. 焦作: 河南理工大学, 2020.
- [7] WELZ O, SAVEE J D, OSBORN D L, et al. Direct Kinetic Measurements of Criegee Intermediate (CH_2OO) Formed by Reaction of CH_2I with O_2 [J]. Science, 2012, 335 (6 065): 204-207.
- [8] LI Z, SCHWIER A N, SAREEN N, et al. Reactive Processing of Formaldehyde and Acetaldehyde in Aqueous Aerosol Mimics: Surface Tension Depression and Secondary Organic Products [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11 (22): 11 617-11 629.
- [9] WENG M L, ZHU L Z, 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.
- [10] CHEN J Y, JIANG H H, CHEN S J, et al. Characterization of Electrophilicity and Oxidative Potential of Atmospheric Carbonyls [J]. Environmental Science Processes & Impacts, 2019, 21 (5): 856-866.
- [11] YANG Z, CHENG H R, WANG Z W, et al. Chemical Characteristics of Atmospheric Carbonyl Compounds and Source Identification of Formaldehyde in Wuhan, Central China [J]. Atmospheric Research, 2019, 228: 95-106.
- [12] LI Y F, LI H, ZHANG X, et al. Characteristics, Sources and Health Risk Assessment of Atmospheric Carbonyls During Multiple Ozone Pollution Episodes in Urban Beijing: Insights into Control Strategies [J]. Science of the Total Environment, 2023, 863: 160769.
- [13] LIU D Y, WANG M, HU K, et al. Sources and Budget Analysis of Ambient Formaldehyde in the East-Central Area of the Yangtze River Delta Region, China [J]. Atmospheric Environment, 2023, 305: 119801.
- [14] WANG C, HUANG X F, HAN Y, et al. Sources and Potential Photochemical Roles of Formaldehyde in an Urban Atmosphere in South China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2017, 122 (21): 11 934-11 947.
- [15] 丁萌萌, 周健楠, 常淼, 等. 北京大气中醛酮化合物污染特征与来源分析 [J]. 环境科学研究, 2023, 36 (6): 1 095-1 106.
DING Mengmeng, ZHOU Jiannan, CHANG Miao, et al. Pollution Characterization and Source Analysis of Carbonyls in Ambient Air in Beijing [J]. Research of Environmental Sciences, 2023, 36 (6): 1 095-1 106.
- [16] LUN X X, LIN Y, CHAI F H, et al. Reviews of Emission of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) in Asia [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 95: 266-277.
- [17] LI F X, WANG H Y, WANG X Z, et al. Pollution Characteristics of Atmospheric Carbonyls in Urban Linfen in Winter [J]. Atmosphere, 2020, 11 (7): 685.
- [18] 高天宇, 何秋生. 大气羰基化合物的安全风险特征研究 [J]. 山西科技, 2020, 35 (1): 44-47.
GAO Tianyu, HE Qiusheng. Research on Security Risk Characteristics of Atmospheric Carbonyls in Taiyuan City [J]. Shanxi Science and Technology, 2020, 35 (1): 44-47.
- [19] 畅云霞, 李凡修, 陈炫. 太原市冬、夏季醛酮化合物污染特征及来源分析 [J]. 中国环境监测, 2022, 38 (2): 37-45.

- CHANG Yunxia, LI Fanxiu, CHEN Xuan. Pollution Characteristics and Sources of Aldehydes and Ketones in Winter and Summer in Taiyuan[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2022, 38(2): 37-45.
- [20] 蒋朝晖, 王玉娇, 郑玄, 等. 张家界森林大气中醛酮类化合物浓度变化特征[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(9): 1 272-1 278.
- JIANG Zhaohui, WANG Yujiao, ZHENG Xuan, et al. Variation Characteristics of Atmospheric Carbonyl Compounds in Zhangjiajie Forest [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(9): 1 272-1 278.
- [21] 赵玉龙. 兰州市城区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *中国环境监测*, 2022, 38(6): 117-124.
- ZHAO Yulong. Pollution Characteristics and Sources Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Summer in Lanzhou Urban Area [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2022, 38(6): 117-124.
- [22] 廖彤, 林玉君, 季文浩, 等. 珠江三角洲光化学活跃期甲醛及其前体物的源解析研究[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(12): 5 533-5 541.
- LIAO Tong, LIN Yujun, JI Wenhao, et al. Research on the Sources of Formaldehyde and Its Precursors During the Active Period of Atmospheric Photochemistry in the Pearl River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(12): 5 533-5 541.
- [23] PARRISH D D, RYERSON T B, MELLQVIST J, et al. Primary and Secondary Sources of Formaldehyde in Urban Atmospheres: Houston Texas Region [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(7): 3 273-3 288.
- [24] LIN Y C, SCHWAB J J, DEMERJIAN K L, et al. Summertime Formaldehyde Observations in New York City: Ambient Levels, Sources and Its Contribution to HO_x Radicals [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, 117(D8): D08305.
- [25] CHEN T S, XUE L K, ZHENG P G, et al. Volatile Organic Compounds and Ozone Air Pollution in an Oil Production Region in Northern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(11): 7 069-7 086.
- [26] CARTER W P L. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds [J]. *Air & Waste*, 1994, 44(7): 881-899.
- [27] ZHANG Y N, XUE L K, DONG C, et al. Gaseous Carbonyls in China's Atmosphere: Tempo-Spatial Distributions, Sources, Photochemical Formation, and Impact on Air Quality [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 214: 116863.
- [28] 杨雪. 华北典型地区大气羰基化合物污染特征、来源及对光化学污染的影响 [D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [29] RAPPENGLÜCK B, DASGUPTA P K, LEUCHNER M, et al. Formaldehyde and Its Relation to CO, PAN, and SO₂ in the Houston-Galveston Airshed [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(5): 2 413-2 424.
- [30] YANG X, XUE L K, YAO L, et al. Carbonyl Compounds at Mount Tai in the North China Plain: Characteristics, Sources, and Effects on Ozone Formation [J]. *Atmospheric Research*, 2017, 196: 53-61.
- [31] LI Y, SHAO M, LU S H, et al. Variations and Sources of Ambient Formaldehyde for the 2008 Beijing Olympic Games [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(21/22): 2 632-2 639.
- [32] SALMON R A, BAUGUITTE S J, BLOSS W, et al. Measurement and Interpretation of Gas Phase Formaldehyde Concentrations Obtained During the CHABLIS Campaign in Coastal Antarctica [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(14): 4 085-4 093.
- [33] CHEN W T, SHAO M, LU S H, et al. Understanding Primary and Secondary Sources of Ambient Carbonyl Compounds in Beijing Using the PMF Model [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(6): 3 047-3 062.
- [34] 李陵, 胡伟, 吕平江, 等. 工业园区挥发性有机物及其致臭物质污染特征和来源解析 [J]. *环境科学*, 2024, 45(9): 5 168-5 178.
- LI Ling, HU Wei, LYU Pingjiang, et al. Pollution Characterization and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds and Their Odor-Causing Species in Industrial Parks [J]. *Environmental Science*, 2024, 45(9): 5 168-5 178.
- [35] 景盛翱. 上海市典型区域大气羰基化合物水平研究 [J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(7): 713-716.
- JING Sheng'ao. Study on the Level of Ambient Carbonyl Compounds in Typical Regions of Shanghai [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2017, 39(7): 713-716.
- [36] 郑玄, 蒋朝晖, 翟海晴, 等. 长沙市大气中醛酮类化合物浓度变化特征 [J]. *中国环境监测*, 2019, 35(3): 93-99.
- ZHENG Xuan, JIANG Zhaohui, ZHAI Haiqing, et al. Variation Characteristics of Atmospheric Carbonyl

- Compounds in Changsha [J]. Environmental Monitoring in China, 2019, 35(3): 93-99.
- [37] 王楚涵, 张鑫, 吴鸣, 等. 沈阳市郊区环境空气中醛酮类化合物的污染特征与来源分析[J]. 环境科学研究, 2020, 33(12): 2 771-2 784.
WANG Chuhan, ZHANG Xin, WU Ming, et al. Pollution Characterization and Source Analyses of Carbonyls in the Ambient Air in a Suburban Area of Shenyang[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(12): 2 771-2 784.
- [38] 王敬, 张璐, 刘泽乾, 等. 太原城区大气醛酮化合物的污染特征[J]. 太原科技大学学报, 2020, 41(2): 83-87.
WANG Jing, ZHANG Lu, LIU Zeqian, et al. Pollution Characteristics of Atmospheric Aldehydes and Ketones in the Urban Area Taiyuan[J]. Journal of Taiyuan University of Science and Technology, 2020, 41(2): 83-87.
- [39] 张崇旭. 京津冀污染传输通道大气醛酮化合物的污染特征、来源及反应活性研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2019.
- [40] JIANG Z H, GROSSELIN B, DAËLE V, et al. Seasonal, Diurnal and Nocturnal Variations of Carbonyl Compounds in the Semi-urban Environment of Orléans, France [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 40: 84-91.
- [41] 周雪明, 谭吉华, 项萍, 等. 佛山市冬夏季羰基化合物污染特征[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 844-850.
ZHOU Xueming, TAN Jihua, XIANG Ping, et al. Chemical Characteristics of Atmospheric Carbonyls in Winter and Summer in Foshan City [J]. China Environmental Science, 2017, 37(3): 844-850.
- [42] JIANG Z H, ZHENG X, ZHAI H Q, et al. Seasonal and Diurnal Characteristics of Carbonyls in the Urban Atmosphere of Changsha, a Mountainous City in South-Central China [J]. Environmental Pollution, 2019, 253: 259-267.
- [43] PANG X B, MU Y J, LEE X Q, et al. Influences of Characteristic Meteorological Conditions on Atmospheric Carbonyls in Beijing, China [J]. Atmospheric Research, 2009, 93(4): 913-919.
- [44] 李宇飞, 李振华, 胡京南, 等. 轻型汽油车尾气 PM_{2.5} 的排放特征[J]. 环境科学研究, 2016, 29(4): 503-508.
LI Yufei, LI Zhenhua, HU Jingnan, et al. Emission Profile of Exhaust PM_{2.5} from Light-Duty Gasoline Vehicles [J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(4): 503-508.
- [45] YUAN B, SHAO M, LU S H, et al. Source Profiles of Volatile Organic Compounds Associated with Solvent Use in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(15): 1 919-1 926.
- [46] 鲍捷萌. 成都平原城市群区域性臭氧污染期间醛酮类化合物污染特征与来源分析[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2021.
- [47] 阎守政, 刘畅, 虞小芳, 等. 大连市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 中国环境监测, 2024, 40(5): 42-52.
YAN Shouzheng, LIU Chang, YU Xiaofang, et al. Pollution Characteristic and Source Analysis of Volatile Organic Compounds in Summer in Dalian [J]. Environmental Monitoring in China, 2024, 40(5): 42-52.
- [48] 叶露, 邵菁菁, 俞华明. 汽车工业区大气挥发性有机物(VOCs)变化特征及来源解析[J]. 环境科学, 2021, 42(2): 624-633.
YE Lu, TAI Jingjing, YU Huaming. Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Automobile Industrial Park of Shanghai [J]. Environmental Science, 2021, 42(2): 624-633.