

城市大气环境中醛酮类化合物污染状况及变化规律

彭华

(河南省环境监测中心站, 河南 郑州 450004)

摘要: 2003 年对郑州市城市环境空气中醛酮类化合物的污染状况及变化规律进行了初步调查研究。结果表明: 大气环境中醛酮类污染物的质量浓度范围为未检出 ~ 167 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 主要污染物为甲醛、乙醛和丙酮; 醛酮类污染物含量在不同季节的变化趋势是: 夏季 > 春季 > 冬季; 醛酮类污染物主要来源于大气中有机物的光化学反应, 甲醛与乙醛、甲醛与丙酮有较好的相关性。

关键词: 大气环境; 醛酮类化合物; 空气污染; 郑州市

中图分类号: X831 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)01-0039-03

Research on Aldehydes and Ketones Pollutants in Urban Air

PENG Hua

(Henan Environment Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450004 China)

Abstract Pollution situation and change tendency of aldehydes and ketones in urban air were analyzed in 2003. It was indicated that the concentration of aldehydes and ketones were from Not Detection to 167 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, the main pollutants were formaldehydes, aldehydes and acetone. The content levels of pollutants in different seasons were summer > spring > winter. The aldehydes and ketones in the air were derived from the photochemical reaction of organics. There were significant correlation between formaldehydes and aldehyde, also between formaldehyde and acetones.

Key words Atmospheric environment; Aldehydes and Ketones compound; Air pollution; Zhengzhou

醛酮类羰基化合物在大气污染中扮演着重要的作用, 是光化学烟雾的主要成分。大气中醛酮类物质一是来源于汽车尾气、化工行业、木材加工防腐、建筑材料、家具、装饰材料及吸烟等直接产生的醛酮类物质^[1-2], 另一种来源为大气中有机物的光化学反应^[3-4]。

近年来为降低大气中铅的污染, 许多国家禁用含铅汽油, 但为提高汽油的辛烷值向汽油中添加甲基叔丁基醚。目前, 为缓解石油资源短缺, 改善大气环境, 促进农业发展, 实施国民经济可持续发展的战略部署, 一些国家正推行使用车用乙醇汽油。研究表明向汽油中添加甲基叔丁基醚和使用乙醇汽油将提高汽车排放醛酮类等有机物的浓度。

自 20 世纪 60 年代洛杉矶的光化学烟雾发生后, 国外对大气中羰基化合物进行了广泛而深入的研究^[5-7]。美国制定了大气中醛酮类分析的标准

方法 (US EPA method TO-5)^[8]。我国目前对空气中醛酮类物质污染主要是分析方法的研究, 大气环境中醛酮类物质污染状况及变化规律的研究报道很少。

徐竹等^[9]检测了 9 种羰基化合物, 冯艳丽等^[10-11]和迟玉广等^[12]检测了 3 种羰基化合物。乙醇汽油的使用会增加空气中醛酮类物质的含量, 郑州市自 2003 年开始使用乙醇汽油, 为了解城市大气环境中醛酮类物质的污染状况, 在不同功能区设置监测点位对空气中 15 种醛酮类化合物的污染水平进行监测分析^[13-14]。

收稿日期: 2010-09-03 修订日期: 2010-11-12

基金项目: 河南省科学技术厅计划基金资助项目 (0324470002)

作者简介: 彭华 (1967-), 女, 河南信阳人, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

1 研究方法

1.1 监测点位

设置监测点位的原则为: ①监测点位应具有代表性, 能客观反映一定空间范围的环境空气污染水平和变化规律; ②各监测点位的设置条件尽可能一致, 使监测结果具有可比性; ③对照区应设置在城市主导风向的上风向不受城市污染影响的位置。根据需要共设置了 8 个监测点位, 见表 1。

表 1 监测点位的设置

Table 1 Situation of monitoring sites

序号	监测点位置	功能区名称	基本情况
1	中荷乳业培训基地	对照区	周围为农田和树木
2	二七广场	交通密集区	郑州市主要交通路口
3	金水路与东明路交叉口		
4	107 国道与郑汴路交叉口		
5	热电厂	工业区	周围有郑州铝业公司、金属结构厂、泡沫塑料厂等
6	郑州卷烟厂	混合区	交通路口、工厂、宾馆、饭店、市场、居民等
7	河南省博物院	居民区、文化区	主要为学校、居民区
8	河南省银行学校	居民区、文化区	主要为学校、居民区

1.2 样品采集及采样频次

将涂渍 2,4-二硝基苯肼的硅胶填充柱采样管与采样器连接, 采样流量为 0.5 mL/min, 采样时间为 3 h。采样结束后, 将采样管两端密封, 装入专用衬膜袋内, 运回实验室, 在 0℃~4℃冰箱中避光保存。

郑州市各功能区分春、夏、冬 3 个不同季节采集样品, 每个季节连续采集 5 d, 采样时间为冬季 (2003 年的 1 月 13 日—1 月 17 日), 春季 (2003 年的 4 月 3 日—4 月 7 日), 夏季 (2003 年的 8 月 25 日—8 月 29 日)。

2 结果与讨论

2.1 醛酮类化合物污染状况

15 种目标醛酮类化合物共检出 13 种, 其中甲醛检出率最高, 为 100%, 其次是乙醛和巴豆醛 (丁烯醛), 检出率均为 96%, 丙烯醛、丙酮、丁酮、苯甲醛、丙醛、异戊醛、正戊醛、对甲基-苯甲醛、对甲基-苯甲醛和苯乙酮的检出率由高至低分别为

87%、86%、83%、83%、74%、64%、64%、17%、17% 和 11%, 对甲基丁基酮和 2,5-二甲基苯甲醛在各监测点位均未检出。郑州市环境空气中醛酮类污染物的监测结果见表 2。

表 2 郑州市空气中醛、酮类化合物平均值 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Table 2 Average contents of aldehydes and ketones in air at Zhengzhou $\mu\text{g}/\text{m}^3$

化合物名称	春季	夏季	冬季
甲醛	114	167	56.0
乙醛	47.7	74.6	31.3
丙烯醛	7.06	13.4	0.70
丙酮	25.8	40.7	11.8
丙醛	17.8	28.9	8.02
巴豆醛	2.76	13.4	0.92
丁酮	9.24	4.77	9.36
苯甲醛	—	8.52	—
异戊醛	—	8.18	—
正戊醛	—	10.8	—
苯乙酮	—	8.04	—
对-甲基苯甲醛	—	10.0	—
间-甲基苯甲醛	—	2.91	—
甲基丁基酮	—	—	—
2,5-二甲基苯甲醛	—	—	—

郑州市市区大气中醛酮类化合物含量为: 春季被测羰基化合物的质量浓度约为 $224 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 甲醛、乙醛和丙酮占总羰基化合物的 85.5%。夏季被测羰基化合物的质量浓度总量约为 $391 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 甲醛、乙醛和丙酮占总羰基化合物的 72.2%。冬季被测羰基化合物的质量浓度约为 $118 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 甲醛、乙醛和丙酮占总羰基化合物的 84.0%。各季其他醛酮类的含量均较低, 占羰基化合物总浓度的 10% 以下。甲醛、乙醛和丙酮是郑州市环境空气中主要的醛酮类污染物。

2.2 醛酮类化合物污染变化规律

郑州市醛酮类污染物的质量浓度的变化趋势是夏季 > 春季 > 冬季, 不同季节的变化趋势见图 1。

春、夏、秋三季均呈现出交通密集区醛酮类污染物的质量浓度高于居民区。不同功能区醛酮类污染物的测定结果见表 3。

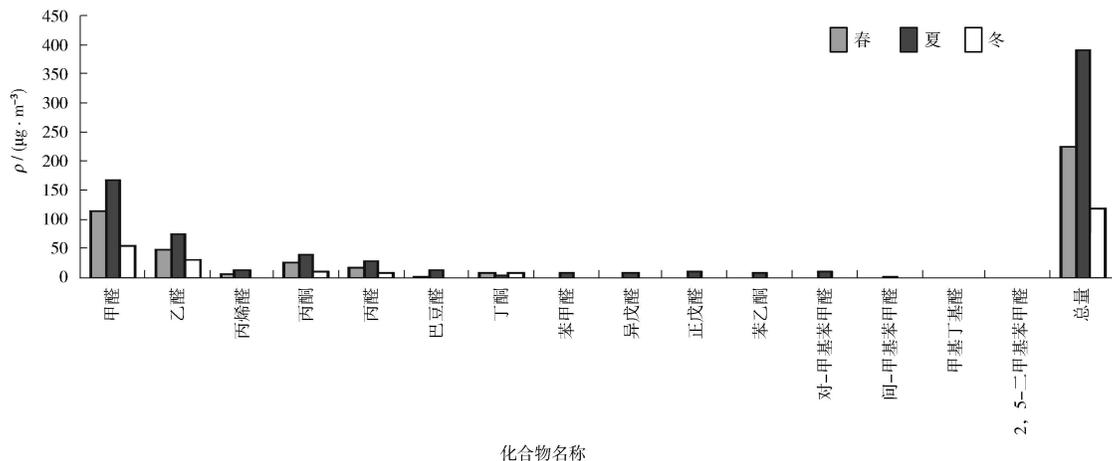


图 1 醛酮类不同季节的变化趋势

Fig 1 Contents change tendency of aldehydes and ketones in different seasons

表 3 郑州市不同功能区醛、酮类测定结果 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Table 3 Contents of aldehydes and ketones in different functional zones at Zhengzhou $\mu\text{g}/\text{m}^3$

化合物	functional zones at Zhengzhou $\mu\text{g}/\text{m}^3$					
	春季		夏季		冬季	
	居民区	交通区	居民区	交通区	居民区	交通区
甲醛	101	116	153	180	33.8	80.2
乙醛	43.2	52.2	73.7	76.0	18.4	42.3
丙烯醛	6.50	7.64	11.0	16.4	0.23	0.50
丙酮	24.8	26.8	28.6	52.8	9.32	14.4
丙醛	11.8	23.8	15.9	41.8	6.28	9.77
巴豆醛	2.00	3.51	11.7	15.2	0.70	1.14
丁酮	7.58	10.9	2.75	6.79	8.60	10.1
苯甲醛	—	—	8.58	8.46	—	—
异戊醛	—	—	7.11	9.24	—	—
正戊醛	—	—	10.0	11.5	—	—
苯乙酮	—	—	4.78	11.3	—	—
对-甲基苯甲醛	—	—	6.68	13.4	—	—
间-甲基苯甲醛	—	—	2.30	3.52	—	—
甲基丁基酮	—	—	—	—	—	—
2,5-二甲基苯甲醛	—	—	—	—	—	—

其比值, 结果见表 4

表 4 甲醛、乙醛和丙酮的质量浓度关系比较

Table 4 Correlations among formaldehyde, acetaldehyde and acetone concentrations

化合物	春季	夏季	冬季	交通区	居民区
$\rho(\text{甲醛})/\rho(\text{乙醛})$	2.39	2.34	1.79	2.13	2.21
$\rho(\text{乙醛})/\rho(\text{丙酮})$	1.85	1.83	2.65	2.16	1.81
$\rho(\text{甲醛})/\rho(\text{丙酮})$	4.42	4.10	4.75	4.59	4.00

甲醛与乙醛、甲醛与丙酮有比较好的相关关系, 相关系数分别为 0.986 和 0.920, 乙醛与丙酮有一定相关性, 相关系数为 0.847, 说明这 3 种化合物可能来自相同的污染源。 $\rho(\text{甲醛})/\rho(\text{乙醛})$ 为 1.79~2.39, 低于以机动车为主要污染源的大气中的 $\rho(\text{甲醛})/\rho(\text{乙醛})$ (3.6~4.0), 而与大气中有机物光化学反应时 $\rho(\text{甲醛})/\rho(\text{乙醛})$ (1.5~2.2) 比较接近, 同时郑州市大气环境中醛酮类污染物的质量浓度在夏季明显高于春季和冬季, 基本上可以确定郑州市大气中的醛酮类物质主要由光化学反应产生。

2.3 醛酮类化合物之间的关系及来源

研究表明, 通过醛酮类化合物之间的相关关系和醛类化合物之间的比值来判断醛酮类化合物的来源, 相同的污染源, 醛酮类化合物的比例相对恒定。机动车尾气为大气的主要污染源, $\rho(\text{甲醛})/\rho(\text{乙醛})$ 为 3.6~4.0, A. Itsuhera^[15] 在研究大气有机物的光化学反应时, 计算得出 $\rho(\text{甲醛})/\rho(\text{乙醛})$ 在冬季为 1.5, 春季为 1.9, 夏季为 2.2。

对郑州市大气环境中主要的醛酮类污染物甲醛、乙醛和丙酮之间的关系进行了回归分析并计算

3 结论

在 2003 年对郑州市城市大气环境中醛酮类的污染状况进行了研究。结果表明, 空气中主要污染物为甲醛、乙醛和丙酮, 醛酮类污染物的质量浓度为未检出 ~ 167 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 醛酮类污染物含量夏季

(下转第 50 页)

富营养化, 其中磷是富营养化主要限制因子。两功能区的水质差异比较显著, 相比而言, 东湖水质稍优于西湖, 表明功能区的划分对云龙湖水质产生显著影响。

5 建议

应合理控制人工养鱼规模, 减轻渔业养殖对水质影响; 加大云龙湖水体的补水量和取水量, 促使水体的流动; 限制磷排放, 建立云龙湖水质监测系统和水系安全预警系统, 防止富营养化进一步加剧; 种植水葱、蒲苇等水生植物^[5], 既可以改善水体富营养化, 也可以娱乐观赏。

[参考文献]

- [1] 万成炎, 唐支亚, 陈光辉, 等. 云龙湖水库的理化特性和初级生产力评价 [J]. 水利渔业, 2005 (1): 53- 55.
- [2] 熊集兵, 刘汉湖, 张满满, 等. 徐州市云龙湖不同功能区水质监测及富营养化评价 [J]. 中国农村水利水电, 2010 (5): 72

- 74.

- [3] 赵春容, 赵万民. 模糊综合评价法在城市生态安全评价中的应用 [J]. 环境科学与技术, 2009 33 (3): 180- 183.
- [4] 王宪恩, 张海华, 赵文晋, 等. 模糊模式识别理论在规划环境影响评价中的应用 [J]. 吉林大学学报 (理学版), 2006, 44 (1): 138- 141
- [5] 孙文章, 曹升乐. 东昌湖水水质评价分析 [J]. 山东大学学报 (工学版), 2007, 37 (6): 95- 97
- [6] 张晟, 宋丹, 张可, 等. 三峡水库典型支流上游区和回水区营养状态分析 [J]. 湖泊科学, 2010, 22 (2): 201- 207.
- [7] 徐祖信, 姜雅萍. 湖泊营养状态的综合水质标识指数评价及检验 [J]. 同济大学学报 (自然科学版), 2009 37 (8): 32- 33.
- [8] 郑晓红, 汪琴. 淀山湖水质状况及富营养化评价 [J]. 环境监测管理与技术, 2009 21 (2): 68- 70.
- [9] 王明翠, 刘雪芹, 张建辉. 湖泊富营养化评价方法及分级标准 [J]. 中国环境监测, 2002, 18 (5): 47- 49
- [10] 张利民, 夏明芳, 王春. 江苏省 12 大湖泊水环境现状与污染控制建议 [J]. 环境监测管理与技术, 2008 20 (2): 46- 50

本栏目责任编辑 李文峻 薛光璞

(上接第 41 页)

> 春季 > 冬季, 交通密集区 > 居民区。醛酮类污染物主要来源于大气中有机物的光化学反应, 甲醛与乙醛、甲醛与丙酮有较好的相关性, 乙醛与丙酮有一定的相关性。

[参考文献]

- [1] KM K H, HONG Y J, PAL R, et al Investigation of carbonyl compounds in air from various industrial emission sources [J]. *Chemosphere*, 2008 70 (5): 807- 820.
- [2] SANTARSERO A, FUSELLIS Indoor and outdoor air carbonyl compounds correlation elucidated by principal component analysis [J]. *Environmental Research*, 2008 106 (2): 139- 147
- [3] CHRISTENSEN C S, SKOV H, NIELSEN T, et al Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi rural site in Denmark [J]. *Atmospheric Environment* 2000 34 (2): 287- 296
- [4] HO K F, LEE S C, LOUIE P K K, et al Seasonal variation of carbonyls compound concentrations in urban area of Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment* 2002 36 (8): 1259- 1265.
- [5] GROSJEAN D, GROSJEAN E, MOREIRA L F R. Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002 36 (7): 1389- 1395.
- [6] KEAN A J, GROSJEAN E, GROSJEAN D, et al On-road measurement of carbonyls in California high duty vehicle emis-

sions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001 35 (21): 4198- 4204.

- [7] POSSANZIN IM, PALO V D, PETRCCA M, et al Measurement of lower carbonyls in Rome ambient air [J]. *Atmospheric Environment* 1996 30 (22): 3757- 3764
- [8] US EPA. EPA Method TO-5 Method for the determination of aldehydes and ketones in ambient air using high performance liquid chromatography (HPLC) [EB/OL]. [2009- 11- 21] www. caslab. com /EPA-Method-5.
- [9] 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.
- [10] 冯艳丽, 陈颖军, 文晟, 等. 广州大气中羰基化合物特征 [J]. *环境科学与技术*, 2007, 30 (2): 51- 55.
- [11] 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- 865
- [12] 迟玉广, 李中阳, 冯艳丽, 等. 广东鼎湖山空气中羰基化合物含量的调查 [J]. *环境科学学报*, 2008 28 (11): 2347- 2353
- [13] 占永革, 黄湘燕, 汪晓军. 城市不同区域空气冷凝水的化学组成 [J]. *环境监测管理与技术*, 2009, 21 (4): 54- 57
- [14] 李锦菊, 伏晴艳, 吴逐名, 等. 上海大气面源 VOCs 排放特征及其对 O₃ 的影响 [J]. *环境监测管理与技术*, 2009 21 (5): 28- 31.
- [15] ALTSHULLER A P. Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes during the night and early morning hours [J]. *Atmospheric environment* 1993, 27 (1), 21- 32