

福建茫荡山春季大气、雨水和雾水甲醛观测研究

王晓彦, 王会祥*, 马亿园

(北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871)

摘要: 2009年3~4月在福建省茫荡山采用2,4-二硝基苯肼(DNPH)高效液相色谱(HPLC)法采集并检测了大气、雨水和雾水样品中的甲醛浓度. 研究发现茫荡山大气、雨水和雾水中甲醛浓度均值分别为 4.0×10^{-10} 、2.19 $\mu\text{mol/L}$ 和2.94 $\mu\text{mol/L}$, 均属于低浓度水平; 根据以往研究阐述了甲醛在液相中存在水解和与S(IV)的反应等多种化学反应过程, 进而使甲醛在液相中的溶解度高于理论值的现象; 并通过雨水和雾水的液相甲醛浓度和对应的气态浓度以及采样温度分别计算得到现场实测亨利系数 H_{me} 和有效亨利系数 H^* , 比较 H_{me} 和 H^* 的大小发现, 茫荡山地区雨水和雾水中甲醛液相实际浓度均高于理论浓度, 与文献研究一致; 并进一步发现, 茫荡山雾水中 H_{me}/H^* 高于雨水, 从而验证了雾水甲醛浓度略高于雨水的这一检测结果; 茫荡山地区春季雨雾丰富, 促使该地区的湿沉降成为甲醛去除的重要途径.

关键词: 甲醛; 大气; 雨水; 雾水; 湿沉降

中图分类号: X831 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)08-1762-06

Observational Study of Formaldehyde in Air, Rain and Fog Water at a Site on the Mangdang Mountain of Fujian, China

WANG Xiao-yan, WANG Hui-xiang, MA Yi-yuan

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Through 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) high-performance liquid chromatography (HPLC) method, the levels of formaldehyde in ambient air, rain and fog samples were measured in Mangdang Mountain, Fujian Province, from March to April 2009. The average concentrations of formaldehyde in ambient air, rain and fog are 4.0×10^{-10} , 2.19 $\mu\text{mol/L}$ and 2.94 $\mu\text{mol/L}$, respectively. Based on previous researches, this study described formaldehyde hydrolysis and reacting with S(IV) and other chemical reaction processes in liquid phase, explaining the phenomenon that the solubility of formaldehyde in the liquid phase is higher than the theoretical value. On-site measured Henry coefficients (H_{me}) and the effective Henry coefficients (H^*) were derived from concentration of formaldehyde in ambient air, rain and fog samples and references. Comparing H_{me} and H^* , this study found that the measured liquid phase concentrations of formaldehyde are higher than the theoretical concentrations, consistent with the references. The further founding is that H_{me}/H^* in fog is higher than in rain, proving the result of Mangdang Mountain that the concentration of formaldehyde in fog is higher than in rain. Considering the climatic characteristics of Mangdang Mountain in spring, the wet deposition of formaldehyde is an important way in this area.

Key words: formaldehyde; atmosphere; rainwater; fog; wet deposition

醛类化合物在对流层化学中扮有重要角色^[1], 而甲醛是大气中含量最高(70%~80%)的醛类化合物^[2,3]. 甲醛不稳定^[4], 在大气中会参与一系列物理和化学转化过程^[5]. 甲醛是碳氢化合物光化学氧化的中间产物^[4], 是大气自由基的重要来源, 同时作为光化学烟雾的主要组分, 而成为城市和工业地区臭氧污染最重要的前体物^[2,6]. 甲醛的光化学性质和备受关注的健康效应, 使其成为大气化学研究的重点物质.

全球甲醛的最主要来源是甲烷的光化学氧化, 而在城市地区则主要来源于机动车废气和工业排放等人为源^[7]. 光解和被 $\cdot\text{OH}$ 光氧化是对流层甲醛主要的汇^[8], 同时甲醛也可以通过降雨降雪、颗粒物

干沉降以及气液交换等途径从大气中清除^[9]. 甲醛具有较高的亨利系数^[5], 易溶于云水、雾水和雨水等液相中并以较高的浓度存在, 因此液相的湿沉降也是甲醛重要的去除途径^[10]. 在土耳其的一项研究发现, 甲醛的总沉降中83.7%来自于湿沉降^[9].

目前, 国内外针对甲醛的研究多限于大气环境, 较少涉及到液相甲醛^[11]. 本研究采用2,4-二硝基苯肼(DNPH)高效液相色谱(HPLC)法^[12]同时采集了福建茫荡山地区春季大气、雨水和雾水样品, 目的

收稿日期: 2009-10-11; 修订日期: 2009-11-23

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB422204)

作者简介: 王晓彦(1985~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: wxyhanling@126.com

* 通讯联系人, E-mail: hxwang@pku.edu.cn

在于系统全面地分析甲醛在气相和液相中的浓度水平,并利用现场实测亨利系数(H_{me})和有效亨利系数(H^*)来阐述甲醛的气液平衡,并初步探讨了该地区湿沉降对甲醛去除的重要作用。

1 材料与方法

1.1 采样概述

2009 年 3 ~ 4 月,在福建省南平市茫荡山(E118°06',N26°50'),对大气甲醛进行了在线连续观测,期间同步采集了部分雨水及雾水样品。

茫荡山位于南平市西北部,距市区直线距离约 10 km,是省级自然保护区。采样点设立在茫荡山第二高峰,海拔 1 216 m,大气采样口距地面约 4 m,附近无人污染源。观测期间约有一半天数有降雨,清晨多雾水,大部分天数的傍晚有雾或降水发生。

1.2 大气样品采集及分析

大气甲醛样品的采集和分析采用低温螺旋管吸收 2,4-二硝基苯肼(DNPH)高效液相色谱(HPLC)法^[12],气态甲醛经过在螺旋管内液相吸收后,与 2,4-二硝基苯肼吸收液在加热条件下充分反应,生成的甲醛衍生产物苯腙通过高效液相色谱分离后进入紫外吸收检测器,在 360 nm 处进行检测。整个采样和分析系统使用 DasyLab 软件编程实现自动连续运行。该方法可实现大气甲醛连续在线观测,时间分辨率为 1 h,检测限为 8×10^{-11} (体积分数)。

1.3 雨水样品采集及分析

雨水样品的采集采用长沙湘蓝 APS-3A 型降水分级自动采样器。采样高度距地面 1.4 m,均为自动分段采集,每段采集体积为 3 mm 降水(约 210 mL)。雨水的采集与气体采集同步,在低温螺旋管采集大气样品的同时开启降水自动采样器,雨水采集随着采气的结束而终止。采样后,按照 Kieber 等^[13]建立的雨水样品的检测方法,迅速移取 1 mL 雨水样品,加入 DNPH 吸收液,暗处反应 1 h 后,手动进样,在与大气样品相同的检测参数条件下,经高效液相色谱分离后进入紫外吸收检测器进行检测。该方法的检测限为 10 nmol/L,精确度可达 5%^[13]。

1.4 雾水样品采集及分析

雾水是由微小的水滴~ ,液滴直径一般几 μm 到几十 μm ^[14]。雾水样品根据自然凝结原理进行采集,以往的研究多采用在室外牵拉若干条特殊材质的细绳来收集凝结在绳上的雾水^[15]。本研究在大气采样点周围距地面 2 m 的高度悬挂 5 根聚乙烯电缆线,每根直径约 8 mm,采样前将线上水滴清除

至无液滴可见,雾水凝结后,以干净烧杯收集线上的大颗粒水珠。采集到足够量的雾水后,迅速移取 1 mL 样品,加入 DNPH 吸收液在暗处反应 1 h,之后的样品检测与雨水检测相同。

1.5 质量控制与质量保证

螺旋管吸收 2,4-二硝基苯肼(DNPH)高效液相色谱(HPLC)法的检测限为 8×10^{-11} ;实验中所有溶剂均为 HPLC 级纯,并采用 DNPH-HCHO 标准试剂(1.0 mg/L),经梯度稀释做出工作曲线,曲线范围为 $5 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-5}$ mol/L,涵盖大气中可能的甲醛浓度;保留时间定性,峰面积定量,峰面积与 DNPH-HCHO 浓度具有很好的线性关系($R^2 = 0.999$),计算方法的相对标准偏差 < 5%。

大气样品采集之前,对采样系统各部件管路的连接处进行气密性检查以保证不漏气;每周进行一次全 F,每天进行一次单点标定;每 3 d 测定一次现场空白。雨水和雾水样品采集所用到的定量瓶、聚乙烯收集瓶和聚乙烯电缆线等,在采样之前均用自来水和去离子水清洗干净以避免污染。

2 结果与讨论

2.1 甲醛浓度对比与分析

2.1.1 大气甲醛浓度分析

采样期间,共检测到 676 个大气甲醛样品。图 1 是大气甲醛浓度变化曲线。大气甲醛浓度频数最高的区间是 $2 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-10}$,占到所有观测数据的 80.77%,见图 2。甲醛的平均浓度为 4.0×10^{-10} ,最小值 1.5×10^{-10} ,最大值 1.34×10^{-9} 。以往的研究结果显示,较为清洁的森林及农村地区,大气甲醛浓度多在 $0.4 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-9}$ 之间,只有少数光化学反应较强的农村甲醛大气浓度会高达 $7 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-9}$ ^[15]。相对而言,茫荡山区的大气甲醛浓度处于低水平。这一方面是由于茫荡山远离市区,受人为

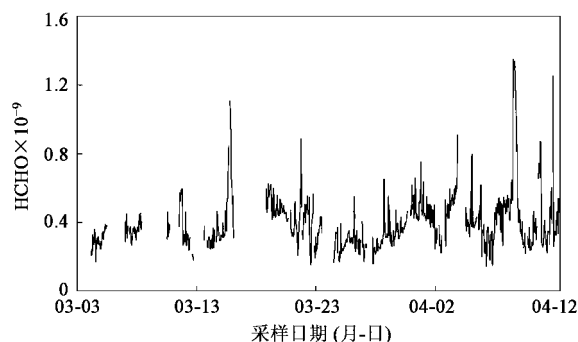


图 1 观测期间甲醛浓度变化

Fig. 1 Variations of ambient HCHO during the study period

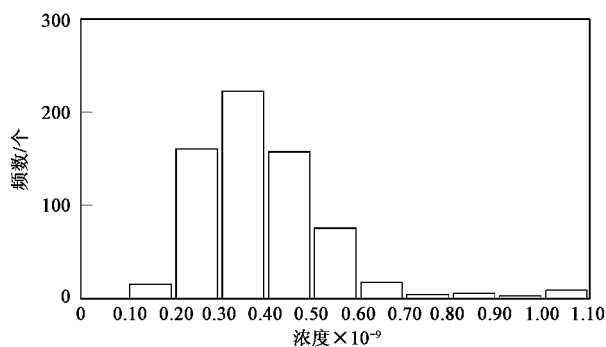


图2 观测期间甲醛浓度分布

Fig. 2 Frequency distribution of ambient HCHO

表1 福建茫荡山雨水中甲醛浓度与文献报道比较

Table 1 Comparison of formaldehyde level in rainwater between Mangdang Mountain and other references

区域	地点	观测时期	平均值/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	样品数	文献
城市	Wilmington, 美国	1996 ~ 1998 年	3.0	116	[17]
	Izmir, 土耳其	2003 ~ 2004 年	3.1	27	[9]
	北京, 中国	2005 年(6 ~ 8 月)	5.48	3	[11]
农村	Deuselbach, 德国	1975 ~ 1978 年	4.7	19	[18]
	Agra, 印度	1995 ~ 1996 年	4.4	17	[19]
海洋	Enewetak Atoll, 太平洋	1979 年(6 ~ 8 月)	0.3	6	[20]
	Heraklion, 希腊	1999 ~ 2000 年	3.15	66	[4]
高山	福建茫荡山, 中国	2009 年(3 ~ 4 月)	2.19	5	本研究

2.1.3 雾水甲醛浓度分析

观测期间共检测到 6 份有效雾水样品, 甲醛平均浓度为 $2.94 \mu\text{mol/L}$, 略高于雨水浓度; 与此 6 份雾水样品同时采集的大气样品的甲醛平均浓度为 3.7×10^{-10} , 低于雨水样品对应的气相平均浓度. 与以往研究结果(表 2)比较, 茫荡山雾水中甲醛浓度处于较低水平.

表2 福建茫荡山雾水中甲醛浓度与文献报道比较

Table 2 Comparison of formaldehyde level in fog between Mangdang Mountain and other references

地点	观测时期	中值/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	文献
Yokohama, 日本	2003 年	0.27	[1]
San Joaquin Valley, 美国	2000 ~ 2001 年	21	[14]
Angiola, 美国	2000 ~ 2001 年	21.5	[22]
Po Valley, 意大利	1988 年	130	[23]
福建茫荡山, 中国	2009 年	2.86	本研究

与以往文献研究结果一致, 雾水中甲醛浓度高于雨水^[1,21]. 分析其原因如下: ①液相中甲醛浓度受液滴大小影响, 雨水液滴大于雾水液滴, 对甲醛的稀释作用较强^[1]; ②雾水具有较大的比表面积, 与大气接触充分, 更有利于甲醛的溶解吸收; ③雾水存在时间久, 一般从几 min 至几 h^[24]; ④茫荡山区多形成上坡雾和辐射雾, 雾水在由山下向山顶逐渐弥漫爬

污染源的影响小, 可视为清洁背景地区; 另一方面清洁区域的甲醛主要来源于大气中碳氢化合物的光化学氧化过程^[16], 而在观测期间茫荡山多为阴雨天气, 光照强度弱, 导致光化学反应生成的甲醛减少, 从而使大气甲醛处于低浓度.

2.1.2 雨水甲醛浓度分析

观测期间共采集到 5 份有效雨水样品, 其甲醛平均浓度为 $2.19 \mu\text{mol/L}$, 与这 5 份雨水样品同时采集的大气样品的甲醛平均浓度为 4.2×10^{-10} . 与以往研究结果(表 1)比较, 作为清洁地区的茫荡山, 其春季雨水中的甲醛浓度处于较低水平.

升的过程中, 会不断吸收溶解沿途新鲜气团中的甲醛, 尤其是地表植被释放的甲醛^[25], 更有利于物质传输和交换.

2.2 甲醛的气液平衡

2.2.1 甲醛气液传输动力学

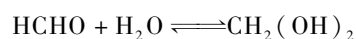
亨利定律用于描述气体在气相和液相之间的分配平衡, 但是未考虑到液相对气体吸收过程的时间跨度^[22]. 气体吸收速率受到气相扩散、界面传输、液相扩散及液相化学反应等因素的影响^[26]. 甲醛的吸收过程包括气相扩散、界面传输和液相扩散 3 个步骤, 液相扩散是速度最慢的一步^[27].

研究显示, 甲醛的吸收速率在 pH 为 4 ~ 10 之间没有明显变化, 几乎不受 pH 值的影响, 而且在 10s 左右即可达到气液平衡^[28]. 雾水存在时间从几 min 至几 h^[24], 完全满足甲醛达到气液平衡所需时间; 假设雨水从 500 m 以上的云层下落, 由于空气阻力的影响, 降落时间也足够使甲醛达到气液平衡. 再考虑到实际的采样过程, 可以保证雨水和雾水样品中的甲醛在样品检测前已达到气液平衡或准平衡状态, 可以用亨利定律描述.

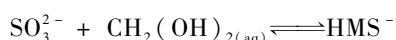
2.2.2 液相甲醛的化学平衡

甲醛属于易溶于水的可挥发性有机物, 一旦溶于水, 就会与水充分并可逆地发生化学反应, 生成光

化学稳定性更高的甲二醇 $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, 并且在水相中 99% 甲醛是以甲二醇的形式存在. 这一化学平衡始终伴随着甲醛由气相向液相的传输过程而进行, 因此会导致甲醛气液传输通量的增加^[29].



如果液相中含有 $\text{S}(\text{IV})$, 如 HSO_3^- 和 SO_3^{2-} , $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ 会与 $\text{S}(\text{IV})$ 反应生成羟基甲磺酸根 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3^-$, 简称为 HMS^- . HMS^- 的不断生成, 导致甲醛在液相中的溶解度增大, 使甲醛的液相浓度高于由亨利定律计算得到的理论浓度^[22].



液相中甲醛还可被 $\cdot\text{OH}$ 氧化生成甲酸 HCOOH 和过氧化氢 H_2O_2 ^[17]. 甲醛的液相化学反应归纳于图 3^[22,29,30].

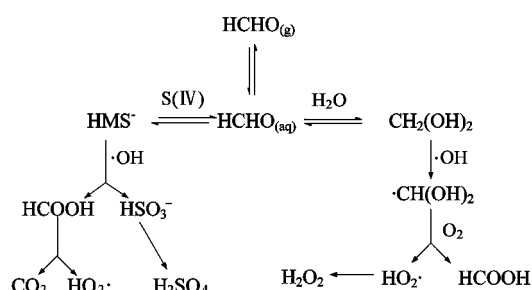


图 3 甲醛液相反应

Fig. 3 Chemical reactions of HCHO in liquid-phase

2.2.3 现场实测亨利系数与有效亨利系数比较

亨利系数是表征气体气液平衡的重要参数, 通过对现场实测亨利系数 H_{me} 和有效亨利系数 H^* 进行比较, 可以反映出甲醛实测浓度和理论浓度的差异程度, 进而推断甲醛在液相中的化学反应过程.

根据亨利定律, 亨利系数定义为:

$$H = \frac{P_{(\text{HCHO})}}{c_{(\text{HCHO})}} \quad (1)$$

式中, $P_{(\text{HCHO})}$ 代表甲醛的分压 (Pa), $c_{(\text{HCHO})}$ 表示液相的甲醛浓度 (mol/L).

液相中存在甲醛和甲二醇的平衡, 故在实验室条件下测得的甲醛有效亨利系数 H^* ^[29] 可表示为:

$$H^* = \frac{P_{(\text{HCHO})}}{c_{(\text{HCHO})} + c_{[\text{CH}_2(\text{OH})_2]}} \quad (2)$$

有效亨利系数 H^* 与温度呈反比, 并符合以下关系式^[31]:

$$\ln H^* = -1641.3/T - 3.089 \quad (3)$$

在外场观测采集到的雨水和雾水样品中, 大气污染会导致液相样品中有 $\text{S}(\text{IV})$ 的存在, 甲醛与 $\text{S}(\text{IV})$ 反应生成的 HMS^- 会成为液相甲醛的另一种存在形式^[22]. 因此现场实测的亨利系数 H_{me} ^[13] 可表示为:

$$H_{\text{me}} = \frac{P_{(\text{HCHO})}}{c_{(\text{HCHO})} + c_{[\text{CH}_2(\text{OH})_2]} + c_{(\text{HMS}^-)}} \quad (4)$$

根据雨水和雾水的液相甲醛浓度和对应的气态浓度计算得到 H_{me} , 并根据雨水和雾水采样温度计算得到 H^* , 从而得到 H_{me}/H^* 的比值. 结果显示在图 4 中: 雨水样品 H_{me}/H^* 的均值为 107.4%, 而雾水样品 H_{me}/H^* 均值为 75.9%, 可见雨水中甲醛的溶解度和亨利定律计算的理论值相近, 而甲醛在雾水中表现出更大的溶解度. 这与上文中雾水甲醛浓度大于雨水甲醛浓度这一结果是一致的.

液相甲醛与 $\text{S}(\text{IV})$ 发生络合反应而生成 HMS^- , 导致甲醛在液相中的实际溶解度高于由亨利定律计算的理论浓度^[22]. 在模型研究中发现液相化学反应导致甲醛气液传输通量增加 2.8 ~ 4.1 倍^[29]. 在与茫荡山观测温度接近的 288 K 时, 甲醛的理论亨利系数为 $8.71 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa})$ ^[32], 而

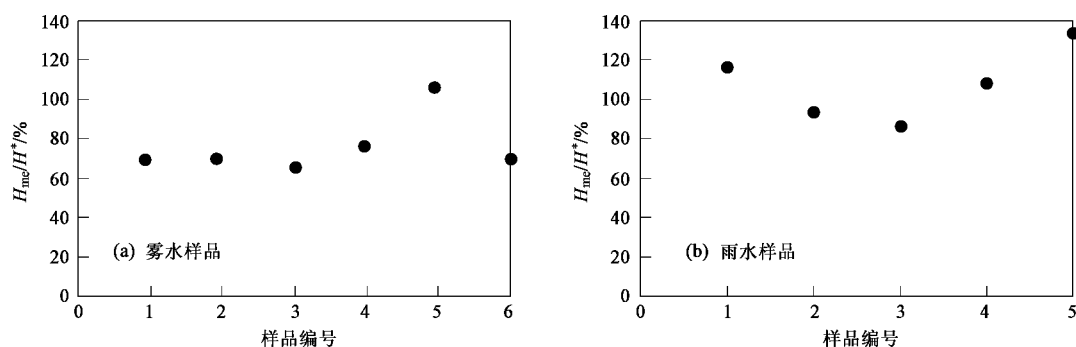


图 4 雨水和雾水中 H_{me}/H^*

Fig. 4 H_{me}/H^* in fog and rainwater

在液相化学反应的作用下,实验中雨水的实测亨利系数均值为 $0.436 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{Pa})$,雾水均值为 $0.778 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{Pa})$,可见,液相化学反应促使甲醛在液相中以显著高于理论值的浓度存在。

液相中 S(IV) 的浓度会影响 HMS^- 的生成,而液相 S(IV) 浓度又与液滴大小有关. 在加利福尼亚的一项研究中发现,大小液滴中 $[\text{S(IV)}]_{\text{tot}}/[\text{HCHO}]_{\text{aq}}$ 的比值分别为 0.1 和 0.2;低浓度的 S(IV) 会抑制 HMS^- 的生成,从而影响甲醛的溶解量^[22]. 雾水液滴小于雨水液滴,根据 $[\text{S(IV)}]_{\text{tot}}/[\text{HCHO}]_{\text{aq}}$,雾水中较高的浓度比值更有利于甲醛生成 HMS^- ,从而表现出更高的甲醛浓度. 本研究的检测结果也适用于这一结论。

2.3 甲醛的湿沉降作用

以往的研究认为,对流层中甲醛的主要去除途径是光解和与 $\cdot\text{OH}$ 反应^[8],但是从对液相化学和陆地植被的影响来看,甲醛的湿沉降过程也应该引起关注. 而且湿沉降的形式不能仅限于降雨过程,雾水和露水等沉降过程也是大气甲醛湿去除的重要途径^[1]. 相比于甲醛的干沉降,湿沉降在总的沉降过程中占有重要地位,在土耳其的一项研究中发现,甲醛湿沉降量占到年际总沉降量的 83.7%,起到绝对的主导作用^[9]. 天然水中甲醛浓度很低,一般不超过 $1\sim 2 \text{ nmol/L}$,而雨水中甲醛浓度要高出天然水 3 个数量级以上,因此雨水是地表水甲醛的主要来源^[17]. 此外,雨水和雾水在降落过程中可以吸附、夹带大气气溶胶,从而去除颗粒相甲醛。

从茫荡山大气、雨水和雾水的观测结果可见,雨水和雾水中有相当浓度的甲醛,液相甲醛总量不可忽视. 同时,茫荡山春季多雨雾的气候特点,也有利于甲醛湿沉降的发生. 根据福建省南平市气象局发布的数据,茫荡山年降雨量约 2 000 mm,以所检测到的雨水甲醛平均浓度 $2.19 \mu\text{mol/L}$ 估算,茫荡山区年际雨水甲醛湿沉降量为 $4.38 \text{ mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$,而一般甲醛年际雨水湿沉降量为 $0.2\sim 4.6 \text{ mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$ ^[17],可见茫荡山区甲醛湿沉降量较高. 同时雾水甲醛的湿沉降贡献也有相当的比重. 总之,湿沉降是茫荡山区甲醛去除的重要途径。

3 结论

(1)福建省茫荡山大气、雨水和雾水中甲醛的测定结果显示,茫荡山的各类样品中的甲醛浓度处于较低水平。

(2)甲醛的液相化学反应促进甲醛的溶解,导

致雨水和雾水中实测的亨利系数和有效亨利系数之间存在差异,雾水相对于雨水能够溶解更多的甲醛。

(3)茫荡山春季多雨雾的气候特点,使得雨水和雾水的湿沉降成为甲醛重要的汇。

参考文献:

- [1] Matsumoto K, Kawai S, Igawa M. Dominant factors controlling concentrations of aldehydes in rain, fog, dew water, and in the gas phase [J]. *Atmos Environ*, 2005, **39** (38): 7321-7329.
- [2] Grosjean D. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air [J]. *Environ Sci Technol*, 1982, **16**: 254-262.
- [3] Possanzini M, Palo V, Petricca M, *et al.* Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air [J]. *Atmos Environ*, 1996, **30**: 3757-3764.
- [4] Economou C, Mihalopoulos N. Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean: occurrence, deposition and contribution to organic carbon budget [J]. *Atmos Environ*, 2002, **36**: 1337-1347.
- [5] Finlayson-Pitts B J, Pitts J N. *Atmospheric Chemistry: fundamentals and experimental techniques* [M]. New York: Wiley, 1986.
- [6] Jayne J T, Worsnop D R, Kolb C E. Uptake of Gas-Phase Formaldehyde by Aqueous Acid Surfaces [J]. *J Phys Chem*, 1996, **100**: 8015-8022.
- [7] Anderson L G, Lanning J A, Barrell R, *et al.* Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denver's ambient concentration data [J]. *Atmos Environ*, 1996, **30**: 2113-2123.
- [8] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmos Environ*, 2000, **34**: 2063-2101.
- [9] Seyfioglu R, Odabasi M, Cetin E. Wet and dry deposition of formaldehyde in Izmir, Turkey [J]. *Sci Total Environ*, 2006, **366**: 809-818.
- [10] Vong R J, Sigmon J T, Mueller S F. Cloud water deposition to Appalachian forests [J]. *Environ Sci Technol*, 1991, **25**: 1014-1021.
- [11] 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.
- [12] 王少丽, 王会祥, 刘斌. 北京市大气甲醛浓度研究 [J]. *环境科学研究*, 2008, **21** (3): 27-30.
- [13] Kieber R J, Mopper K. Determination of picomolar concentrations of carbonyl compounds in natural waters, including seawater, by liquid chromatography [J]. *Environ Sci Technol*, 1990, **24**: 1477-1481.
- [14] Herckes P, Chang H, Lee T, *et al.* Air Pollution Processing by Radiation Fogs [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2007, **181**: 65-75.
- [15] Kalabokas P, Carlier P, Fresnet P, *et al.* Field studies of aldehyde chemistry in the Paris area [J]. *Atmos Environ*, 1988, **22** (1): 147-155.
- [16] Dasgupta P K. Summertime Ambient Formaldehyde in Five U. S. Metropolitan Areas: Nashville, Atlanta, Houston, Philadelphia, and Tampa [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 4767-4783.

- [17] Kieber R J, Rhines M F, Willey J D, *et al.* Rainwater formaldehyde: concentration, deposition and photochemical formation [J]. *Atmos Environ*, 1999, **33**: 3659-3667.
- [18] Klippel W, Warneck P. Formaldehyde in rain water and on the atmospheric aerosol[J]. *Geophys Res Lett*, 1978, **5**: 177-179.
- [19] Khare P, Satsangi G S, Kumar N, *et al.* HCHO, HCOOH and CH₃COOH in air and rain water at a rural tropical site in north central India[J]. *Atmos Environ*, 1997, **31**:3867-3875.
- [20] Zafiriou O C, Alford J, Herrena M, *et al.* Formaldehyde in remote marine air and rain: flux measurements and estimates [J]. *Geophys Res Lett*, 1980, **5**: 341-344.
- [21] Takeuchi M, Okochi H, Igawa M. A study on chemical components and acidification mechanism of dew-water [J]. *J Jpn Soc Atmos Environ*, 2000, **35**:158-169.
- [22] Ervens B, Herckes P, Feingold G, *et al.* On the Drop-Size Dependence of Organic Acid and Formaldehyde Concentrations in Fog[J]. *J Atmos Chem*, 2003, **46**: 239-269.
- [23] Facchini M C, Lind J, Orsi G, *et al.* The chemistry of carbonyl compounds in the Po Valley fog water[J]. *Sci Total Environ*, 1990, **91**: 79-86.
- [24] Noone K J, Ogren J A, Hallberg A, *et al.* Changes in aerosol size and phase distributions due to physical and chemical processes in fog[J]. *Tellus*, 1992, **44B**:489-504.
- [25] 张玉洁, 庞小兵, 牟玉静. 北京市植物排放的异戊二烯对大气中甲醛的贡献[J]. *环境科学*, 2009, **30**(4):976-981.
- [26] Schwartz S. Mass transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water clouds, in Jaeschke[M]. *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*, NATO ASI Series, Springer, Berlin, 1986. 415-471.
- [27] Xin R, Jeffrey L, Collett J R. Behavior of S (IV) and Formaldehyde in a Chemically Heterogeneous Cloud[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**:1023-1031.
- [28] Swartz E, Boniface J, Tchertkov I, *et al.* Horizontal bubble train apparatus for heterogeneous chemistry studies: Uptake of gas phase formaldehyde[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **37**: 2634-2641.
- [29] Seyfioglu R, Odabasi M. Investigation of air-water exchange of formaldehyde using the water surface sampler: Flux enhancement due to chemical reaction[J]. *Atmos Environ*, 2006, **40**:3503-3512.
- [30] 徐刚, 李心清, 黄荣生, 等. 贵阳市区大气降水中甲酸和甲醛含量的季节变化特征[J]. *环境科学*, 2008, **29**(7): 1780-1784.
- [31] Seyfioglu R, Odabasi M. Determination of Henry's Law Constant of Formaldehyde as a Function of Temperature: Application to Air-Water Exchange in Tahtali Lake in Izmir, Turkey [J]. *Environ Monit Assess*, 2007, **128**:343-349.
- [32] Betterton E A, Hoffmann M R. Henry's law constants of some environmentally important aldehydes[J]. *Environ Sci Technol*, 1988, **22**: 1415-1418.