

珠三角典型地区挥发性有机化合物浓度水平及 化学反应活性季节变化特征^{*}

张 涛^{1,2,3} 周 炎³ 岳玘利³ 陈多宏³ 区宇波³ 王新明^{1#}

(1. 有机地球化学国家重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 国家环境保护区域空气质量监测重点实验室, 广东省环境监测中心, 广东 广州 510308)

摘要 为探究珠三角典型地区挥发性有机化合物(VOCs)及其化学反应活性的季节变化特征,于2016年在广东大气超级监测站,开展四季VOCs、NO_x、O₃和PM_{2.5}的连续观测,共获得2 142组有效数据。结果表明:(1)VOCs、羟基自由基消耗速率(L_{OH})、O₃生成潜势(OFP)和二次气溶胶生成潜势(SOAFP)均具有明显季节变化特征。VOCs的L_{OH}由大到小依次为春季、秋季、夏季、冬季;OFP和SOAFP由大到小依次为春季、冬季、秋季、夏季。低碳(C2~C5)烯烃和苯系物对本地区L_{OH}、OFP的贡献分别为85%、82%;苯系物对SOAFP的贡献最大,占97%~98%。(2)VOCs、NO_x和PM_{2.5}的四季浓度日变化均反映出早晚高峰现象。观测站点所在区域在夏、秋季属于光化学反应活跃区,本地O₃浓度主要取决于上风向O₃前体物的排放状况及传输过程中的反应条件。(3)根据甲苯和苯体积比可知,观测站点受附近工业活动影响较大,且在冬、春季扩散条件不佳时影响更明显。

关键词 二次有机气溶胶 羟基自由基消耗速率 O₃生成潜势 二次有机气溶胶生成潜势

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2021.01.001

Seasonal variation characteristics of concentration and chemical reactivity of VOCs in typical areas of the Pearl River Delta ZHANG Tao^{1,2,3}, ZHOU Yan³, YUE Dingli³, CHEN Duohong³, OU Yubo³, WANG Xinming¹. (1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Guangdong 510640; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049; 3. State Environmental Protection Key Laboratory of Regional Air Quality Monitoring, Guangdong Environmental Monitoring Center, Guangzhou Guangdong 510308)

Abstract: In order to explore the seasonal variation characteristics and chemical reactivity of VOCs in typical areas of the Pearl River Delta (PRD), the continuous observation of VOCs, NO_x, O₃ and PM_{2.5} was carried out at Guangdong Atmospheric Supersite (GAS) in the four seasons of 2016. During the observation period, a total of 2 142 groups of valid data were obtained. The results showed that: (1) VOCs, •OH loss rate (L_{OH}), Ozone Formation Potential (OFP) and Secondary Organic Aerosol Formation Potential (SOAFP) of VOCs had obvious seasonal variation characteristics during the observation period. L_{OH} of VOCs from large to small followed by spring, autumn, summer and winter, while OFP and SOAFP of VOCs from large to small followed by spring, winter, autumn and summer. The C2-C5 alkenes and BTEX contribution to L_{OH} and OFP in this region was respectively 85%, 82%. BTEX contributed the most SOAFP in this region, and its contribution was between 97%-98%. (2) The diurnal variations of VOCs, NO_x and PM_{2.5} all reflected the morning and evening peaks. In the summer and autumn, the study area belongs to the active region of photochemical reaction, and the local O₃ concentration mainly depended on the emissions of its precursors at the upper wind and the reaction conditions during the transmission. (3) According to the ratios of toluene to benzene, the observation site was greatly affected by the nearby industrial activities, and the influence was more significant in winter and spring when the diffusion conditions were poor.

Keywords: Secondary Organic Aerosol; •OH loss rate; Ozone Formation Potential; Secondary Organic Aerosol Formation Potential

挥发性有机化合物(VOCs)是大气对流层非常重要的痕量组分,具有相对分子质量小、饱和蒸气压较高、沸点较低、亨利常数较大、辛烷值较低等特征,其以多种重要角色参与到大气化学反应过程中,作

第一作者:张 涛,男,1984年生,博士研究生,主要从事大气化学与地气交换研究。# 通讯作者。

* 国家重点研发计划项目(No. 2018YFC0213903);国家自然科学基金资助项目(No. 91743109);广州珠江科技新星专项(No. 201506010079)。

为光化学污染的关键前体物与驱动者,大气对流层中许多重要的二次污染物如 O_3 、过氧化物、醛、过氧酰基硝酸酯(PANs)和二次有机气溶胶(SOA)等的形成都与 VOCs 密切相关^[1]。

对流层中活性较强的 VOCs 物种,在强光照、低风速、低湿度等条件下,可由羟基自由基($\cdot OH$)引发使其与 NO_x 发生光化学反应,反应过程中产生的过氧烷基($RO_2\cdot$)、过氧羟基($HO_2\cdot$)等自由基中间体会促使 NO 向 NO_2 转变,最终 NO_2 光解形成 O_3 ^[2]。同时,经过一系列化学反应生成氧化性较强的二次有机物,如 PANs 等^[3-4]。加之,某些二次有机物由于其较低的蒸气压,可通过成核作用、凝结、气粒分配等过程形成 $PM_{2.5}$ 的重要组分——SOA。有研究指出,SOA 对地表平均有机物的贡献率在 10%~20%,而在一些温度较低的极地地区贡献率甚至达到 50%。在平流层,某些 VOCs 物种会在太阳紫外线作用下被分解并释放出氯原子,与 O_3 发生化学反应而造成 O_3 损耗^[5]。同时,VOCs 还间接影响全球气候变化。如一些卤代烃直接破坏了平流层的 O_3 ,改变了平流层 O_3 浓度,使得更多太阳光紫外线进入对流层,加速了甲烷的光化学反应,使其辐射强迫作用减少,从而导致气候冷却;另一方面,VOCs 与 NO_x 的光化学反应使得对流层 O_3 浓度增加而带来一些增温作用;VOCs 生成的 SOA 也可能引发降温作用^[6-7]。

近年来,国内许多专家学者对各地的 VOCs 污染特性及其对 O_3 、SOA 的生成贡献进行了一系列研究,但大多基于手工监测,其缺点是时间分辨率较低,无法准确揭示 VOCs 的日变化规律^[8-10];或观测时间较短,未能全面反映 VOCs 的污染特性及其对 O_3 、SOA 贡献的季节变化规律^[11-12]。本研究基于珠三角腹地的广东大气超级站 4 个季节 VOCs、 O_3 、 $PM_{2.5}$ 等参数的逐时在线监测结果,分析珠三角地区 VOCs 对 O_3 、SOA 的生成贡献,探讨 VOCs 关键活性物种的季节差异和日间变化趋势,以期为 O_3 和 $PM_{2.5}$ 污染控制提供科学依据。

1 实验观测

1.1 观测站点与时间

观测站点位于珠三角地区大气复合污染立体监测网络中的中国广东大气超级监测站(112°55'44"E, 22°43'40"N),海拔高度 60 m,距离广州、佛山和江门城区分别 80、50、30 km。在春、秋、冬季,该站点位

于珠三角污染排放较密集的广佛地区下风向,受区域污染传输影响较明显^[13]。

本研究的观测时间分为 4 个时段:2016 年 1 月 1—23 日、4 月 2—23 日、7 月 1 日至 8 月 1 日、10 月 15 日至 11 月 6 日,分别代表冬、春、夏、秋季。同时,将这 4 个时段的平均值作为年均值进行进一步分析。

1.2 主要观测参数及设备

VOCs 采用 TH-300B 大气 VOCs 快速在线监测系统(气相色谱(GC)-质谱(MS)/火焰离子化检测器(FID)联用^[14])在线观测。每 1 h 采集一次空气样品,每次采样 5 min,采样流量 60 mL/min,每个样品的采样分析周期为 1 h。本系统以冷冻的方式去除空气样品中的水,利用捕集柱对 VOCs 样品进行捕集,采用 FID、MS 分别检测 C2~C5、C5~C12 的碳氢化合物。FID、MS 的分离柱分别为 20.0 m×0.32 mm×3.0 μm 的 PLOT 柱、60.0 m×0.25 mm×1.4 μm 的 DB-624 柱。

NO - NO_2 - NO_x 采用 Thermo 42i 型 NO - NO_2 - NO_x 分析仪(化学发光法)、 O_3 采用 Thermo 49i 型 O_3 分析仪(紫外光度法)、 $PM_{2.5}$ 采用 Thermo 1405 型连续环境颗粒物监测仪(微量振荡天平法)进行观测。

1.3 质量控制

VOCs 观测设备:利用外标法对仪器进行校准,标准气体为美国 Linde 公司生产的 57 种美国环境保护署光化学污染监控网(PAMS)混标,各目标化合物定量标准曲线的 R^2 基本在 0.99 以上。

NO - NO_2 - NO_x 和 O_3 观测设备:利用国家标准物质研究中心生产的 NO 一级钢瓶气和经流量传递的气体动态校准仪(Thermo, 146i)进行定期校准,观测前利用 O_3 溯源到美国国家标准与技术研究院(NIST)的气体动态校准仪对 O_3 分析仪进行线性检查。观测期间,每两天进行一次零跨检查,每两周进行一次精度检查。

$PM_{2.5}$ 观测设备:观测前利用标准膜对颗粒物分析仪的弹簧常数(K_0)进行检查。观测期间,当滤膜负载率超过 60%时,更换滤膜;每两周清洗切割头并进行流量检查/校准。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度水平季节规律

本研究主要对 PAMS 公布的 57 种碳氢化合物进行分析,涵盖了参与大气二次化学反应较活跃

表 1 四季和全年各类 VOCs 统计
Table 1 Statistics of VOCs in four seasons and all year

项目	低碳烷烃	低碳烯烃	高碳烷烃	高碳烯烃	苯系物	炔烃	VOCs
冬季	7.411±3.239	1.712±0.826	2.245±2.026	0.018±0.011	7.448±6.203	1.509±0.589	20.344±11.829
春季	10.555±11.859	2.337±2.194	5.654±7.687	0.028±0.018	10.622±14.289	1.382±1.310	30.578±36.466
夏季	2.931±4.039	1.432±0.864	0.703±0.838	0.015±0.008	2.967±3.881	0.423±0.396	8.472±8.895
秋季	7.806±5.888	1.797±1.124	1.822±1.546	0.009±0.007	6.781±6.509	1.913±1.502	20.128±14.766
全年	6.692±7.217	1.767±1.323	2.333±4.093	0.017±0.013	6.485±8.525	1.229±1.162	18.523±20.978

的关键物种,结果可真实反映本地区 C2~C12 碳氢化合物浓度特征。全年,共获取了 2 142 组 VOCs 有效数据,其中冬、春、夏、秋季分别获得 518、430、690、504 组。根据化学分子结构,把 VOCs 分为低碳(C2~C5)烷烃、低碳烯烃、高碳(C6~C12)烷烃、高碳烯烃、苯系物和炔烃共 6 类。

由表 1 可知,各类 VOCs 浓度水平具有明显的季节变化特征。低碳烷烃、低碳烯烃浓度由高到低依次为春季、秋季、冬季、夏季;高碳烷烃、苯系物和 VOCs 浓度由高到低依次为春季、冬季、秋季、夏季;高碳烯烃浓度由高至低依次为春季、冬季、夏季、秋季;炔烃浓度由高至低依次为秋季、冬季、春季、夏季。由于观测点位与广州城区在春、夏季节互为上下风向,在春季,本研究的 VOCs(30.578 nL/L)低于广州城区同期的观测结果(41.350 nL/L^[15]),这表明城区产生的 VOCs 在向观测点位的传输过程中存在反应消耗的现象;在夏季,VOCs(8.472 nL/L)则显著低于广州城区同期的研究结果(40.070 nL/L^[16]),这可能是此时观测站点位于广州城区的上风向,相对广州城区较清洁,且广州城区有大量 VOCs 产生的缘故。

由图 1 可知,四季中低碳烷烃、低碳烯烃、高碳烷烃、苯系物、炔烃占比分别为 32%(春季)~39%(秋季)、8%(冬季)~17%(夏季)、8%(夏季)~17%(春季)、33%(春季)~36%(冬季)、4%(春季)~9%

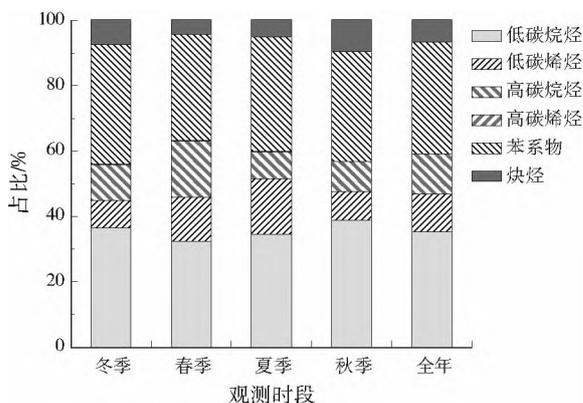


图 1 四季和全年各类 VOCs 占比

Fig.1 The ratio of VOCs in four seasons and all year

(秋季),高碳烯烃占比极低(均不到 1%)。全年,低碳烷烃、苯系物、高碳烷烃、低碳烯烃占比分别为 35%、34%、12%、12%,其中低碳烷烃和苯系物占比合计 69%,说明本地区受油气挥发、机动车、工业生产等人为活动影响较明显。

2.2 VOCs 化学活性季节规律

大气中 VOCs 的种类繁多,不同物种、不同化学结构的 VOCs 对大气氧化能力的贡献差异很大,本研究主要用 $\cdot\text{OH}$ 消耗速率(L_{OH})、 O_3 生成潜势(OFP)和二次气溶胶生成潜势(SOAFP)来表征 VOCs 的大气化学反应活性,以进一步识别 VOCs 的关键活性物种^[17-20]。

由表 2 可知,各类 VOCs 的化学反应活性存在明显的季节变化特征;春季低碳烯烃的 L_{OH} 最高,达到 4.73 s^{-1} ,其次为春季苯系物(2.72 s^{-1})。VOCs 的 L_{OH} 由大到小依次为春季(8.84 s^{-1})、秋季(3.95 s^{-1})、夏季(3.33 s^{-1})、冬季(3.29 s^{-1})。由图 2 可见,冬、秋季,苯系物对 L_{OH} 的贡献最高,分别为 60%、59%,其次是低碳烯烃,其贡献分别为 20%、25%;春、夏季,低碳烯烃贡献最高,分别为 53%、58%,其次是苯系物,其贡献分别为 31%、33%,其主要原因是化学活性较高的低碳烯烃占比在春、夏季明显高于冬、秋季。全年,各类 VOCs 的 L_{OH} 由大到小依次为低碳烯烃(1.98 s^{-1})、苯系物(1.97 s^{-1})、低碳烷烃(0.38 s^{-1})、高碳烷烃(0.30 s^{-1})、高碳烯烃(0.02 s^{-1})。其中,低碳烯烃、苯系物对 L_{OH} 的贡献分别为 43%、42%,两者对本地区的 L_{OH} 贡献达到 85%,该结论与邓雪娇等^[21] 研究结果类似。

四季中,VOCs 的 OFP 由大到小依次为春季(86.09 nL/L)、冬季(48.37 nL/L)、秋季(47.81 nL/L)、夏季(27.70 nL/L)。冬、秋季,苯系物对 OFP 的贡献最高,均为 53%;春、夏季,低碳烯烃对 OFP 的贡献最高,分别为 43%、44%,与对 L_{OH} 的贡献一致,这也印证了 $\cdot\text{OH}$ 是 VOCs 参与光化学反应的重要反应物之一。全年,各类 VOCs 的 OFP 由大到小依次为苯系物(23.09 nL/L)、低碳烯烃(17.87 nL/L)、低碳烷烃(5.37 nL/L)、高碳烷烃

表 2 四季和全年各类 VOCs 化学反应活性统计
Table 2 Statistics of chemical activity of VOCs in four seasons and all year

指标	观测时段	低碳烷烃	低碳烯烃	高碳烷烃	高碳烯烃	苯系物	炔烃	VOCs
L_{OH}/s^{-1}	冬季	0.36	0.66	0.26	0.02	1.99		3.29
	春季	0.61	4.73	0.76	0.03	2.72		8.84
	夏季	0.19	1.93	0.09	0.01	1.11		3.33
	秋季	0.43	0.99	0.20	0.01	2.32		3.95
	全年	0.38	1.98	0.30	0.02	1.97		4.64
$OFP/(nL \cdot L^{-1})$	冬季	5.40	13.43	2.98	0.08	25.72	0.75	48.37
	春季	8.56	36.67	6.54	0.12	33.49	0.69	86.09
	夏季	2.57	12.11	0.90	0.07	11.85	0.21	27.70
	秋季	6.01	13.37	2.32	0.04	25.17	0.89	47.81
	全年	5.37	17.87	2.97	0.07	23.09	0.61	49.99
$SOAFP/(\mu g \cdot m^{-3})$	冬季			0.036		1.706		1.741
	春季			0.078		2.484		2.561
	夏季			0.020		0.676		0.696
	秋季			0.026		1.407		1.433
	全年			0.038		1.483		1.521

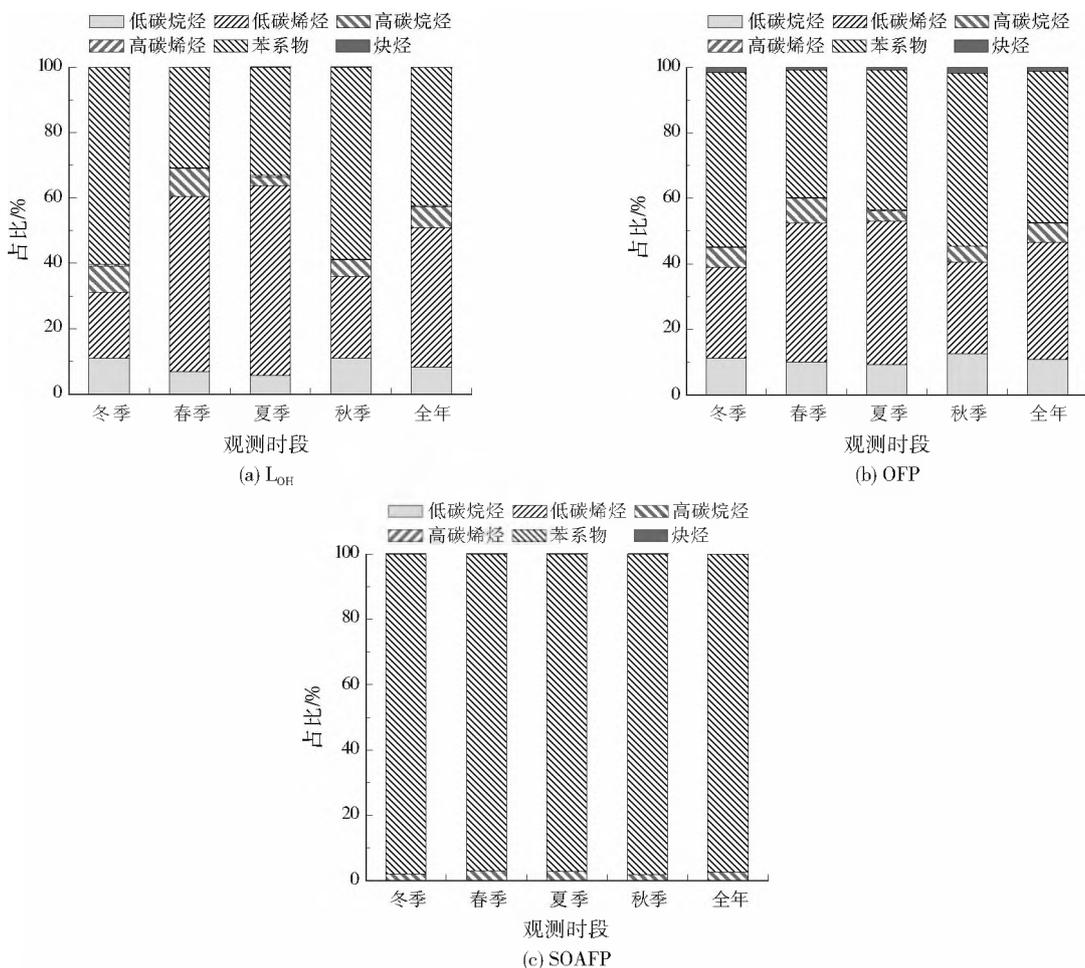


图 2 四季和全年各类 VOCs 化学反应活性占比
Fig.2 The ratio of chemical activity of VOCs in four seasons and all year

(2.97 nL/L)、炔烃(0.61 nL/L)、高碳烯烃(0.07 nL/L); 苯系物对 OFP 的贡献最高, 达到 46%, 其次为贡献 36% 的低碳烯烃, 两者对 OFP 的贡献达到 82%。由此可见, 苯系物、低碳烯烃贡献了绝大部分的 OFP。

四季中, 苯系物对 SOAFP 的贡献最大, 占 97%~98%, 其次为高碳烷烃, 占 2%~3%, 这与周胜等^[22]的研究结果一致。VOCs 的 SOAFP 由高到低依次为春季(2.561 $\mu g/m^3$)、冬季(1.741 $\mu g/m^3$)、

秋季($1.433 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、夏季($0.696 \mu\text{g}/\text{m}^3$),这说明 VOCs 对本地区 SOA 的生成存在明显的季节变化特征。全年, VOCs 的 SOAFP 为 $1.521 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 高于上海城区 ($1.434 \mu\text{g}/\text{m}^3$)^[23], 低于深圳 ($2.095 \mu\text{g}/\text{m}^3$)^[24]。

2.3 VOCs 浓度日变化季节规律

各类 VOCs 每天出现峰值的时间并不相同,而且每个季节的日变化规律也不一致^[25-26]。

由图 3 可知,冬季 VOCs、NO_x 和 PM_{2.5} 均呈现

三峰特征,2:00 左右出现第 1 个高峰,9:00 左右伴随交通早高峰的到来,机动车排放增加,出现第 2 个小高峰,20:00 左右由于晚高峰机动车排放出现第 3 个高峰,并达到全天中的最高值。凌晨和晚间出现高峰的主要原因是观测点位于城区下风向, VOCs 在夜间消耗速率变小,由城区扩散传输的 VOCs 等污染物在近地面逐渐累积导致。

春季, VOCs、NO_x 和 PM_{2.5} 日变化趋势不明显,仅 O₃ 在下午时段出现小高峰。虽然春季低碳烷

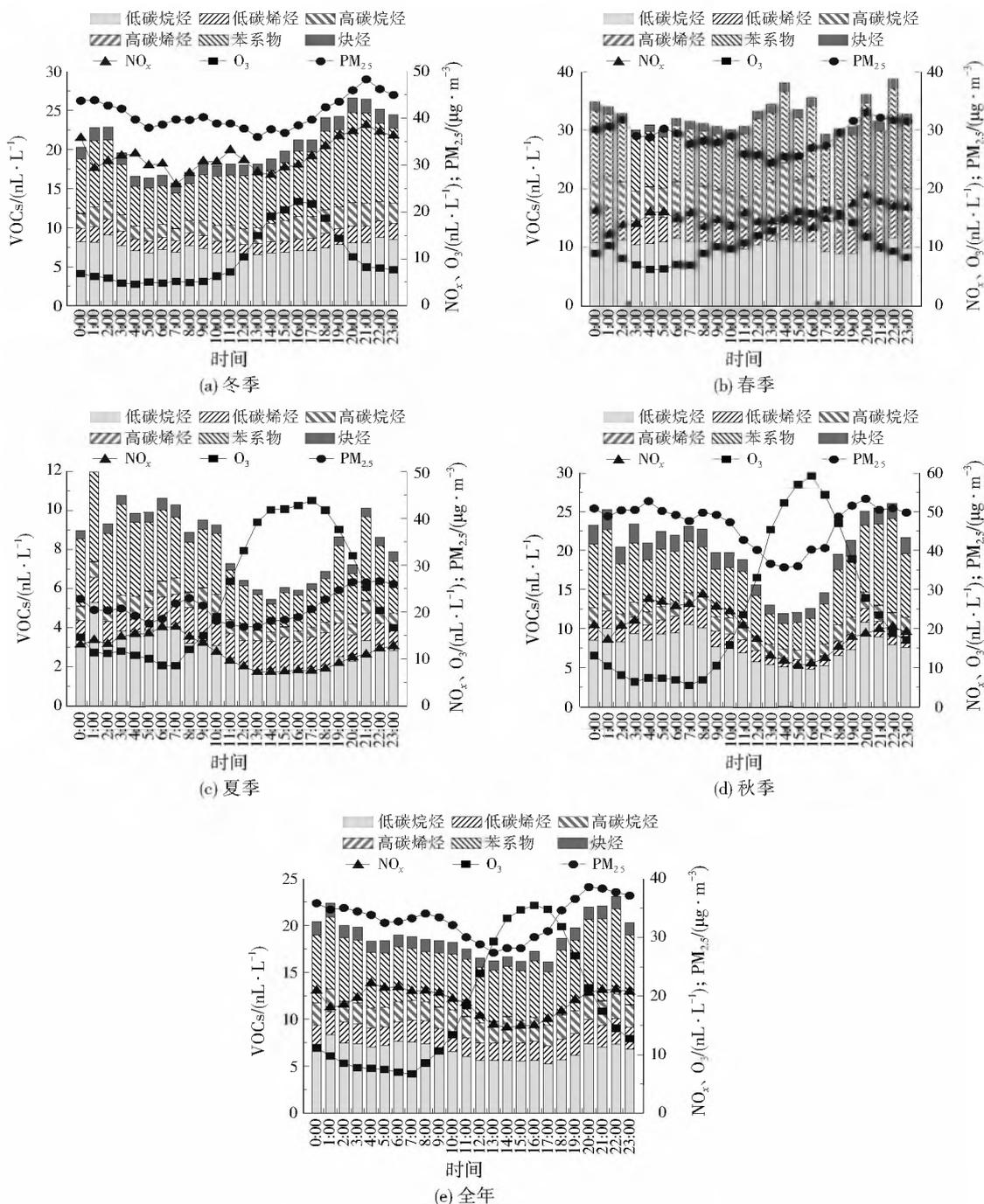


图 3 四季和全年 VOCs、NO_x、O₃ 及 PM_{2.5} 日变化

Fig. 3 The daily variation of VOCs, NO_x, O₃ and PM_{2.5} in four seasons and all year

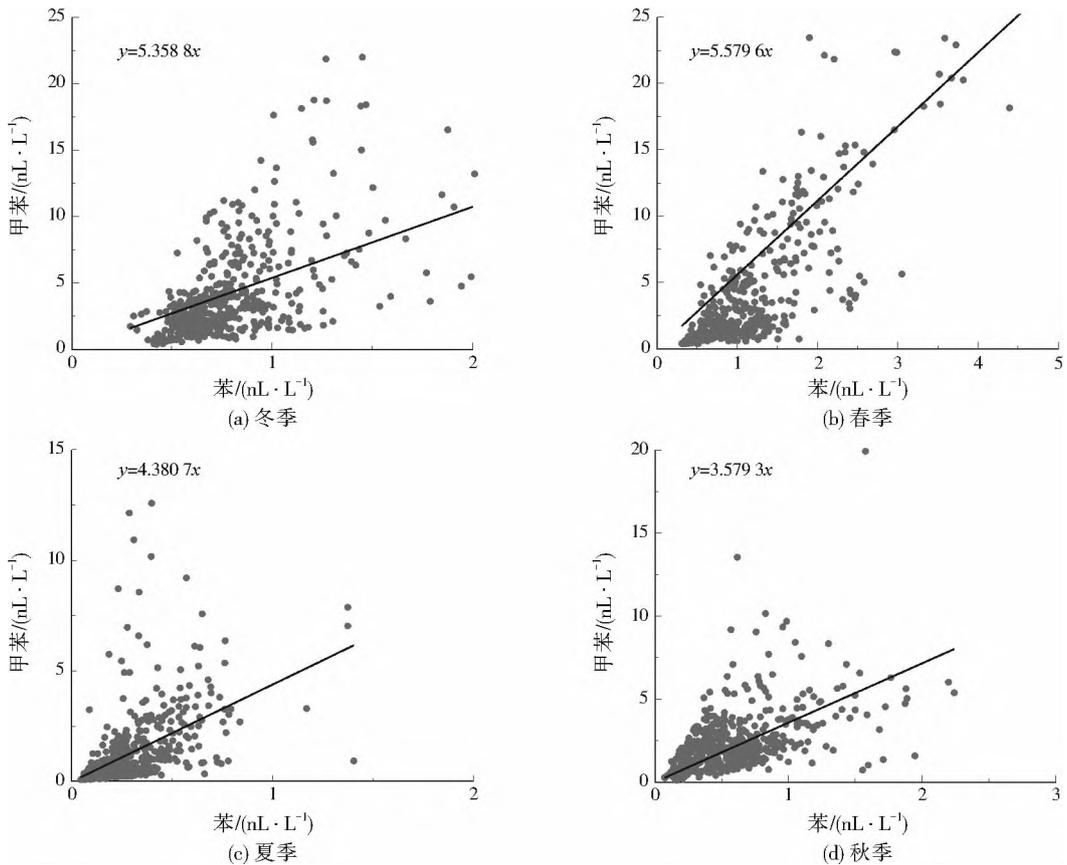


图 4 四季苯与甲苯体积浓度散点图

Fig.4 The scatter plot of volume concentrations of benzene and toluene in four seasons

烃、苯系物、高碳烷烃、低碳烯烃等各类 VOCs 在四季中浓度最高,大气化学反应活性最强,但同期的 NO_x 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 比冬季低,这表明春季观测点位的 VOCs 并未影响当地的环境质量。

夏季, VOCs、 NO_x 和 $\text{PM}_{2.5}$ 具有相似的日变化规律,表现为多个小峰,昼夜均有出现,而 O_3 在 15:00 左右达到峰值。相比于冬季, VOCs 和 NO_x 均较低,但 O_3 较高,这主要是因为夏季太阳辐射强度较强,大气光化学反应活跃,上风向排放的 VOCs 和 NO_x 迅速消耗并产生大量的 O_3 ,从而使得位于郊区的观测点位 O_3 居高不下。

秋季, VOCs 具有明显的多峰特征, NO_x 和 $\text{PM}_{2.5}$ 表现为三峰特征。8:00 左右 VOCs、 NO_x 和 $\text{PM}_{2.5}$ 出现峰值后,由于大气边界层的抬升以及光化学反应增强,导致三者浓度均逐渐下降。21:00 左右以及 4:00 左右的 NO_x 和 $\text{PM}_{2.5}$ 峰值,则可能是由于扩散条件变差,本地源排放及外来源输送的污染物在本地区累积所致。

四季中, VOCs、 NO_x 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的日浓度变化均反映出早晚高峰现象,作为人为源的重要指示物——苯系物,其四季均表现出明显的日变化特征。

夏、秋季 O_3 峰值最高,且 O_3 与 VOCs、 NO_x 的日浓度变化趋势存在明显的此消彼长现象;冬、春季,这种现象并不显著,这一方面印证了观测点所在区域在夏、秋季属于光化学反应活跃区^[27],本地 O_3 浓度的高低主要取决于上风向 O_3 前体物的排放状况及传输过程中的反应条件。

2.4 VOCs 来源季节变化规律初探

VOCs 组分中的特征污染物可作为污染来源的判别因子。甲苯和苯的体积比(甲苯/苯)常用于判断受机动车排放还是溶剂涂料和工业过程的影响^[28]。由于苯的致癌性,其被禁止在工业生产中使用,苯在城区的主要来源是机动车排放,而在乡村地区主要来自于生物质燃烧,但甲苯作为工业溶剂被广泛应用于喷涂、油漆、打印和清洗等工业生产中。因此,工业区的甲苯/苯会比以机动车排放为主的城区更大。通常,甲苯/苯大于 2 表明该点位受溶剂涂料和工业过程的影响较大。由图 4 可见,四季中,甲苯均高于苯,不同季节拟合方程的斜率由大到小依次为春季、冬季、夏季、秋季,斜率(即甲苯/苯)均大于 2。这表明,观测站点受到附近工业活动影响较大,且在冬、春季扩散条件不佳时影响更明显。因

此,在冬、春季的大气污染防治工作中,地方生态环境部门应更关注当地工业排放源的监督与管控。

3 结 论

(1) 各类 VOCs 浓度水平具有明显的季节变化特征。低碳烷烃、低碳烯烃浓度由高到低依次为春季、秋季、冬季、夏季;高碳烷烃、苯系物和 VOCs 浓度由高到低依次为春季、冬季、秋季、夏季;高碳烯烃浓度由高至低依次为春季、冬季、夏季、秋季;炔烃浓度由高至低依次为秋季、冬季、春季、夏季。全年,低碳烷烃和苯系物占比合计为 69%,表明本地区受油气挥发、机动车、工业生产等人为活动影响较明显。

(2) 各类 VOCs 的化学反应活性存在明显的季节变化特征。VOCs 的 L_{OH} 由大到小依次为春季、秋季、夏季、冬季;OFP 和 SOAFP 由大到小依次为春季、冬季、秋季、夏季。低碳烯烃和苯系物对本地区 L_{OH} 、OFP 的贡献分别为 85%、82%;苯系物对 SOAFP 的贡献最大,占 97%~98%。

(3) 四季中,VOCs、 NO_x 和 $PM_{2.5}$ 的日浓度变化均反映出早晚高峰现象,作为人为源的重要指示物——苯系物四季均表现出明显的日变化特征。观测站点所在区域在夏、秋季属于光化学反应活跃区,本地 O_3 浓度主要取决于上风向 O_3 前体物的排放状况及传输过程中的反应条件。

(4) 根据甲苯/苯可知,观测站点受附近工业活动影响较大,且在冬、春季扩散条件不佳时影响更明显。因此,在冬、春季的大气污染防治工作中,地方生态环境部门应更关注当地工业排放源的监督与管控。

参考文献:

- [1] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学[M].北京:高等教育出版社,2006.
- [2] SHAO M,ZHANG Y H,ZENG L M,et al.Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production[J].Journal of Environmental Management,2009,90(1):512-518.
- [3] TAYLOR O C.Importance of peroxyacetyl nitrate (PAN) as a phytotoxic air pollutant[J].Journal of the Air Pollution Control Association,1969,19(5):347-351.
- [4] SINGH H B,HERLTH D,O'HARA D,et al.Relationship of peroxyacetyl nitrate to active and total odd nitrogen at northern high latitudes; influence of reservoir species on NO_x and O_3 [J].Journal of Geophysical Research,1992,97(D15):16523-16530.
- [5] CHUNG S H,SEINFELD J H.Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols[J].Journal of Geophysical Research,2002,107(D19):4407-4440.
- [6] SEINFELD J H,PANDIS S N.Atmospheric chemistry and physics;from air pollution to climate change[M].3rd ed.Hoboken:John Wiley & Sons Incorporation,2016.
- [7] RAMANATHAN V,CRUTZEN P J,KIEHL J T,et al.Atmosphere aerosols,climate,and the hydrological cycle[J].Science,2001,294(5549):2119-2124.
- [8] LOUIE P K K,HO J W K,TSANG R C W,et al.VOCs and OVOCs distribution and control policy implications in Pearl River Delta Region, China [J]. Atmospheric Environment, 2013,47(5):125-135.
- [9] ZHANG Z,ZHANG Y L,WANG X M,et al.Spatiotemporal patterns and source implications of aromatic hydrocarbons at six rural sites across China's developed coastal regions[J].Journal of Geophysical Research Atmospheres,2016,121(11):6669-6687.
- [10] ZHANG Y L,WANG X M,ZHANG Z,et al.Sources of C2-C4 alkenes,the most important ozone nonmethane hydrocarbon precursors in the Pearl River Delta region[J].Science of the Total Environment,2015,502:236-245.
- [11] WANG M,SHAO M,CHEN W T,et al.A temporally and spatially resolved validation of emission inventories by measurements of ambient volatile organic compounds in Beijing, China[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2014,14(12):5871-5891.
- [12] LI L Y,XIE S D,ZENG L M,et al.Characteristics of volatile organic compounds and their role in ground-level ozone formation in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China[J].Atmospheric Environment,2015,113:247-254.
- [13] YUE D L,ZHONG L J,ZHANG T,et al.Pollution properties of water-soluble secondary inorganic ions in atmospheric $PM_{2.5}$ in the Pearl River Delta region[J].Aerosol and Air Quality Research,2015,15(5):1737-1747.
- [14] WANG M,ZENG L M,LU S H,et al.Development and validation of a cryogen-free automatic gas chromatograph system (GC-MS/FID) for online measurements of volatile organic compounds[J].Analytical Methods,2014,6(23):9424-9434.
- [15] 周炎,岳玓利,张涛.春季广州城区空气中 VOCs 来源解析[J].环境监控与预警,2017,9(1):42-47.
- [16] 虞小芳,程鹏,古颖纲,等.广州市夏季 VOCs 对臭氧及 SOA 生成潜力的研究[J].中国环境科学,2018,38(3):830-837.
- [17] ATKINSON R,BAULCH D L,COX R A,et al.Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry,organic species: supplement VIII, halogen species evaluation for atmospheric chemistry[J].Journal of Physical and Chemical Reference Data,2000,29(2):167-266.
- [18] CARTER W P L.Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J].Journal of Air and Waste Management Association,1994,44(7):881-899.
- [19] GROSJEAN D,SEINFELD J H.Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J].Atmospheric Environment,1989,23(8):1733-1747.
- [20] GROSJEAN D.In situ organic aerosol formation during a smog episode estimated production and chemical functionality [J].Atmospheric Environment,1992,26(6):953-963.
- [21] 邓雪娇,王新明,赵春生,等.珠江三角洲典型过程 VOCs 的平均浓度与化学反应活性[J].中国环境科学,2010,30(9):1153-1161.

(下转第 13 页)

该处的峰和 873 cm^{-1} 处小而尖的振动峰,可能与 CaCO_3 的形成有关^[22]。

3 结论

CaO 污泥干化耦合催化气化效果较好。污泥含水率随 CaO 添加比例增加而降低,添加 20% 的 CaO,污泥自然干化 1.5 h 后含水率降至 55.67%。添加 20% CaO 的干污泥,750 °C 气化合成气中 H_2 纯度最高,为 63.28%,LHV 为 16.15 MJ/m³。900 °C 气化合成气中 H_2 产率最大,为 196.95 mL/g。CaO 通过促进含氧官能团的分解来提升气化效果。CaO 对合成气中 CO_2 的捕获作用可以驱动水煤气转化反应,提高 H_2 的产率。

参考文献:

[1] KUMAR A, JONES D, HANNA M A, et al. Thermochemical biomass gasification: a review of the current status of the technology[J]. *Energies*, 2009, 2(3): 556-581.

[2] NIPATTUMMAKUL N, AHMED I I, KERDSUWAN S, et al. Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(21): 11738-11745.

[3] REED G P, PATERSON N P, ZHUO Y, et al. Trace element distribution in sewage sludge gasification: source and temperature effects[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(1): 298-304.

[4] ARNOLDR A, HILL J M. Catalysts for gasification: a review[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019(3): 656-672.

[5] 李珊. 煤催化气化催化剂发展现状及研究展望[J]. *化学工业与工程技术*, 2013, 34(5): 10-15.

[6] CHIANG K Y, LU C H, CHIEN K L. Enhanced energy efficiency in gasification of paper-reject sludge by a mineral catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(21): 14186-14194.

[7] 李博, 鄢丰, 王桂琴. 生物质热解半焦水蒸气气化制取富氢燃气实验研究[J]. *再生资源与循环经济*, 2019(10): 34-36.

[8] 田江. 生物质原位催化热解制富氢燃气的研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2018.

[9] 毛文静, 陈爱侠, 李晋, 等. 催化剂添加量对污泥快速热解特性研究[J]. *化工管理*, 2018(9): 30-31.

[10] 李阳, 刘洋, 冯伟, 等. 氧化钙对胜利褐煤焦水蒸气气化反应性能及微结构的影响[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(9): 1038-1043.

[11] 李晋, 陈爱侠, 陈贝, 等. 催化剂掺混对污泥快速热解产气的影响[J]. *环境污染与防治*, 2018, 40(11): 1234-1238.

[12] 汪墨, 马晓茜, 彭晓为, 等. CaO 改善印染污泥干化效果的微观研究[J]. *可再生能源*, 2016, 34(3): 462-468.

[13] 周五仁. 碱性试剂对市政污泥热力干化特性影响研究[J]. *广东化工*, 2018, 45(13): 66-68.

[14] GB/T 28731—2012, 固体生物质燃料工业分析方法[S].

[15] HUAN L, ZOU S. Liming pretreatment reduces sludge build-

up on the dryer wall during thermal drying[J]. *Drying Technology*, 2012, 30(14): 1563-1569.

- [16] ZHAO B, WANG J, ZHU D, et al. Adsorption characteristics of gas molecules (H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , and H_2) on CaO-based catalysts during biomass thermal conversion with in situ CO_2 capture[J]. *Catalysts*, 2019, 9(9): 757-766.
- [17] DING W J, ZHANG X D, ZHAO B F, et al. TG-FTIR and thermodynamic analysis of the herb residue pyrolysis with in situ CO_2 capture using CaO catalyst[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134(9): 389-394.
- [18] HANAOKA T, YOSHIDA T, FUJIMOTO S, et al. Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO_2 sorbent[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2005, 28(1): 63-68.
- [19] 陈宣龙. 改性钙基吸附剂在增强式生物质气化制氢应用中的实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [20] MENG F, YU J, TAHMASEBI A, et al. Characteristics of chars from low-temperature pyrolysis of lignite[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(1): 275-284.
- [21] GAI C, CHEN M J, LIU T T, et al. Gasification characteristics of hydrochar and pyrochar derived from sewage sludge[J]. *Energy*, 2016, 113(15): 957-965.
- [22] HLAVSOVÁ A, CORSARO A, RACLAVSKÁ H, et al. The effects of varying CaO content and rehydration treatment on the composition, yield, and evolution of gaseous products from the pyrolysis of sewage sludge[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 108(6): 160-169.

编辑: 胡翠娟 (收稿日期: 2020-10-27)

(上接第 7 页)

- [22] 周胜, 黄报远, 陈慧英, 等. 珠三角城市群 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 污染特征及 VOCs 组分敏感性分析[J]. *环境工程*, 2020, 38(1): 42-47, 92.
- [23] 王倩, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(2): 424-433.
- [24] 王扶潘, 朱乔, 冯凝, 等. 深圳大气中 VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(10): 2449-2457.
- [25] ZHANG Y L, WANG X M, DONALD R B, et al. Aromatic hydrocarbons as ozone precursors before and after outbreak of the 2008 financial crisis in the Pearl River Delta region, south China[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2012, 117(15): 1-16.
- [26] 刘莹. 北京和珠江三角洲大气挥发性有机物活性和来源研究[D]. 北京: 北京大学, 2007.
- [27] 区宇波, 岳珂利, 钟流举, 等. 中国广东大气超级监测站的规划建设与运行机制研究[J]. *环境科学与管理*, 2013, 38(11): 63-67.
- [28] JOBSON B T, MCKEEN S A, PARRISH D D, et al. Trace gas mixing ratio variability versus lifetime in the troposphere and stratosphere: observations[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1999, 104(D13): 16091-16113.

编辑: 黄苇 (收稿日期: 2020-02-25)