

泉州郊区春节燃放烟花时段大气污染特征

赵金平^{1,2}, 徐亚^{1,3}, 张福旺^{1,3}, 陈进生^{1*}

(1. 中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021; 2. 广东省环境监测中心, 广州 510030; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:研究了泉州郊区 2009 年春节燃放烟花期间空气污染特征. 采用在线监测和中流量采样器对该时段气溶胶进行了颗粒物实时监测和采集. 目的是阐明泉州郊区燃放烟花期间大气中颗粒物、多环芳烃 (PAHs) 和水溶性离子的浓度及分布特征, 探讨其污染物的来源. 结果表明, 除夕 00:57~01:27 为颗粒物浓度受燃放烟花影响最大时段, $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 浓度 30 min 平均值高达 $1102.43 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1610.22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 除夕燃放烟花前后气相和颗粒相中多环芳烃的浓度最高达到 $54.18 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $47.10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 明显高于春节前后正常时段 PAHs 的浓度, 但根据 PAHs 的诊断参数判断, 泉州郊区 PAHs 主要以燃煤、生物质燃烧和柴油机动车的混合局地源污染为主. 水溶性离子的数据结果说明, 烟花燃放是春节期间水溶性离子浓度升高的主要原因. 烟花燃放、燃煤和机动车辆尾气排放的污染气体 NO_x 和 SO_2 则是二次污染物 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 形成的前驱物的主要来源.

关键词:春节; 烟花燃放; 多环芳烃; 水溶性离子; 空气污染

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)05-1224-07

Atmospheric Pollution Characteristic During Fireworks Burning Time in Spring Festival in Quanzhou Suburb

ZHAO Jin-ping^{1,2}, XU Ya^{1,3}, ZHANG Fu-wang^{1,3}, CHEN Jin-sheng¹

(1. Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. Guangdong Provincial Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510030, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Atmospheric pollution characteristics during fireworks burning time in 2009 Spring Festival in Quanzhou suburb were studied. Particulate aerosol has been monitored and collected using real-time monitor and middle-volume sampler during fireworks burning time. The objectives of this study were to identify the contents and distributing characteristics of particles, polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) and water-soluble ions and to discuss sources of these pollutants. The results showed that $PM_{2.5}$ and PM_{10} were increased significantly during fireworks burning time. The highest concentration of particles presented time of 00:57-01:27 on New Year's Eve, which the average concentration of $PM_{2.5}$ and PM_{10} were reached $1102.43 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $1610.22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in 30 min. The concentration of particle- and gas-PAHs were $54.18 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ and $47.10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively, during fireworks burning time in New Year's Eve, which were higher than that in the normal day. It can be judged by the diagnostic ratios that the primary source of PAHs in Quanzhou suburb were the combustion of coal, biomass and the exhaust emission from diesel vehicles in this region. Results of water-soluble ions indicated that fireworks burning were the main reason to lead to higher concentration of these ions during Spring Festival. Moreover, pollution gases of NO_x and SO_2 that were originated from fireworks burning, coal combustion and exhaust emission from motor vehicle were supplied precursors to form secondary pollutants, such as NO_3^- and SO_4^{2-} .

Key words: Spring Festival; fireworks burning; PAHs; water-soluble ions; pollution characteristic

烟花的燃放会释放大量的气态污染物 (如臭氧、二氧化硫、氮氧化物)^[1,2] 和悬浮颗粒物^[3]. 而这些颗粒物中又含有多种污染物质, 包括金属元素, 元素碳和二次污染物 (如硝酸盐和有机物)^[4-7] 等. 大量烟花的燃放不仅容易造成伤亡事故的发生^[8]; 而且燃放烟花导致的大气颗粒物浓度增加并由此对环境和人体健康造成的诸多负面效应等问题已经引起世界范围内的普遍关注^[2,9-11]. 因此, 研究燃放烟花期间大气污染特征, 对于认识和了解烟花燃放对大气污染物形成的影响具有重要意义. 已有研究报道了北京、杭州和洛阳春节燃放烟花对环境空气的影

响^[7,10-14]; 米兰、美因兹、加拿大和西班牙等地的学者也就烟花燃放引起的大气污染特征进行了研究^[15-18].

对南方滨海城市 (包括福建) 尤其是沿海郊区, 有关烟花燃放对大气污染产生的影响未见报道. 本研究选取泉州郊区南安 2009 年春节烟花燃放期间

收稿日期: 2010-06-07; 修订日期: 2010-07-12

基金项目: 厦门市科技计划项目 (3502Z20081117); 福建省青年基金项目 (2009J05104)

作者简介: 赵金平 (1979~), 男, 博士, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: jpzhao@iue.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: jschen@iue.ac.cn

为研究时段,实时监测细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)和粗颗粒物(PM_{10})的变化特征及相关的气象条件;阐明颗粒相(总悬浮颗粒物, TSP)和气相样品中美国 EPA 优控的 16 种多环芳烃(PAHs)的分布特征、获得 TSP 中 9 种水溶性离子的含量及其来源,以期掌握燃放烟花对空气质量造成的污染特征。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点位于泉州郊区南安(NA)一居民楼顶,距地约 15 m,采样点周边分布着密集的农田、居民区和一些县级公路。于 2009 年 1 月 23 ~ 27 日春节期间进行了 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 颗粒物的实时监测;同时对 TSP 和气相样品进行了采集,采样时间为 24 h 一个周期。为了进行燃放烟花时段和正常时段泉州郊区污染特征的对比,于 2008 年 12 月 28 ~ 30 日和 2009 年 2 月 21 ~ 23 日在该点同样进行了 TSP 和气相样品的采集作为正常时段泉州郊区的气溶胶样品。

本研究 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 颗粒物的实时监测仪器为 Thermo 公司 TEOM 1405-D 型颗粒物在线监测仪,同时实时记录温度、相对湿度和气压。TSP 和气相样品的采样仪器为美国 Thermo 公司生产的 PS-1 型中流量采样器(流量为 $160 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)。颗粒相和气相分别用石英滤膜(QFF, $\phi 10.16 \text{ cm}$, Whatman 公司)和聚氨酯泡沫(PUF, 高 8.0 cm , $\phi 6.25 \text{ cm}$)进行采集。采集样品之前,石英滤膜放在马弗炉中 450°C 烘烤 5 h 以去除空白滤膜中可能含有的有机物,冷却后用干净的铝箔纸包好放入密封袋保存。采样后的滤膜放在同样的铝箔纸和密封袋中低温保存(-20°C)待分析。采样前后滤膜要放在在恒温恒湿箱[温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$; 湿度 $(50 \pm 1)\%$ (GB/T 15432-1995)]中平衡 24 h 后用分析天平(Sartorius T-114, Germany)称重得到颗粒物重量。PUF 采样前用二氯甲烷进行抽提 72 h 后保存于干净的聚乙烯密封袋中保存,采样后的 PUF 使用处理干净的滤纸和铝箔包裹后放入密实袋中密封,低温保存待分析。

1.2 样品提取和仪器分析

1.2.1 PAHs 前处理及仪器分析

(1) PAHs 的前处理

样品处理过程中,颗粒相和气相样品分别加入 4 种氘代物(D_{10} -萘, D_{10} -菲, D_{12} -蒎和 D_{10} -芘)的混标作回收率指示物,然后使用二氯甲烷(200 mL)索氏抽提 72 h,旋转蒸发后的浓缩液经过硅胶氧化铝层析柱净化(2:1, 体积比),用 70 mL 正己烷和二氯甲

烷(7:3, 体积比)的混合溶剂冲淋出目标组分,再旋转蒸发浓缩至 1 mL ,转移至进样瓶中,在柔和的氮气下定容为 $200 \mu\text{L}$,仪器分析之前再加入内标 D_{10} -芘用以定量。

(2) PAHs 的仪器分析

PAHs 分析仪器为安捷伦气相色谱[Hewlett-Packard (HP) 7890A GC]-质谱联用仪(HP 5975 MS),电子轰击电离(EI)源(70 eV)。使用超低流失色谱柱 HP-5MS UI (长 $30 \text{ m} \times$ 直径 $0.25 \text{ mm} \times$ 涂层 $0.25 \mu\text{m}$)进行分析检测。色谱柱的升温程序为:起始温度 50°C 保留 1 min ,以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 200°C ,再以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 280°C 保留 12 min ,后运行温度升到 300°C 持续 10 min 。仪器检测限定义为 3 倍信噪比(即 $S/N = 3$),当色谱峰的 $S/N \geq 3$ 时,认为该色谱峰被检出。载气为氮气,无分流进样($1 \mu\text{L}$),质谱采用选择性离子扫描。

1.2.2 水溶性离子前处理及仪器分析

(1) 水溶性离子的前处理

将采集 TSP 的石英滤膜样品剪取 4.5 cm^2 ,剪成条状浸泡在装有 20 mL Mill-Q 水的 50 mL 离心管中,置于超声波仪器(KQ300DE, 昆山)中超声 40 min ,摇匀后静置,取上层清液经 $0.45 \mu\text{m}$ 水溶性滤头将液体转移至 2 mL 的细胞瓶中后进行离子色谱分析。

(2) 水溶性离子的仪器分析

9 种水溶性离子的分析仪器为美国戴安公司的 ICS-3000 型离子色谱仪,样品进样量为 $10 \mu\text{L}$ 。水溶性阴离子成分的分析柱为 IonPac AS11-HC $\times 250 \text{ mm}$,抑制柱为 IonPac ASRS-4,淋洗液为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸钠;水溶性阳离子成分的分析柱为 IonPac CS12A $\times 250 \text{ mm}$,抑制柱为 IonPac CSRS-4,淋洗液为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲磺酸。

1.3 质量控制与保证(QA/QC)

1.3.1 PAHs 的 QA/QC

用 1.5 个 PUF 做穿透实验,结果表明,后半块 PUF 中几乎检测不到目标物(小于前一个 PUF 中含量的 1%),表明前 PUF 有效地捕捉了气相中的目标物。现场空白(包括颗粒相和气相空白)仅检测到少量 PAHs,其含量小于样品中的 3%,实验空白($n = 3$)中的 PAHs 含量均低于现场空白。回收率指示物 D_{10} -萘、 D_{10} -菲、 D_{12} -蒎和 D_{10} -芘的回收率分别为:78.45% ~ 86.57%、73.60% ~ 84.12%、75.61% ~ 101.76% 和 89.90% ~ 116.05%,报道结果均扣除空白但未经回收率校正。

1.3.2 水溶性离子的 QA/QC

样品处理及淋洗液的配制全部用 Mill-Q 水(电阻系数 $>18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). 每 15 个样品中包括 3 个空白样品和 3 个随机样品的平行样. 样品测试过程中每 9 个样品加入一个标准样品的测试, 以确保仪器的稳定性.

标准样品测试的标准曲线相关系数达到 0.999. F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 方法检测限分别为 0.026、0.058、0.013、0.010、0.013、0.087、0.048、0.084 和 $0.067\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 水溶性离子的测量结果均已扣除空白.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的浓度变化特征

从图 1 中可以看出, 除夕(2009-01-25)00:00 一直持续到初一(2009-01-26)05:00, 南安 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的质量浓度都较高, 污染相当严重. 尤其在 26 日 00:57 和 01:27, $\text{PM}_{2.5}$ 的 30 min 平均质量浓度高达 $1\,102.43\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1\,085.56\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 比 00:27 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度增加了 $689.39\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; PM_{10} 的 30 min 平均质量浓度则高达 $1\,610.22\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1\,542.35\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 比 00:27 PM_{10} 的浓度增加了 $1\,005.16\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 这与该时段烟花爆竹的燃放最为集中有关(图 1, 虚线框所示). 该结果与国内外的诸多研究认为烟花爆竹燃放会明显增加 PM_{10} 浓度^[5-7, 14]也是一致的. 26 日当天 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的日平均值也分别到了 $209.06\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $311.96\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 由此可见, $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度远高于美国 EPA 规定的 $\text{PM}_{2.5}$ 日均值 $65\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 而 PM_{10} 的浓度也高出了国家一级标准

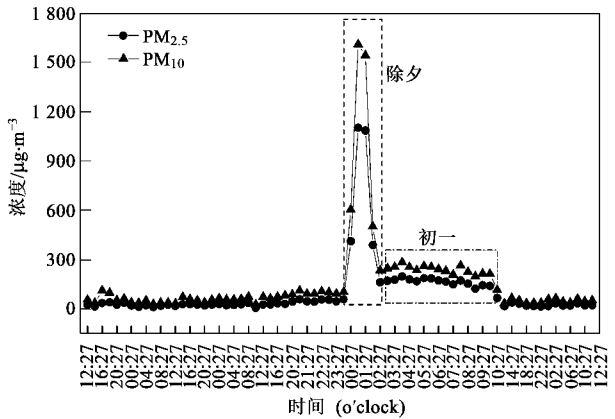


图 1 2009 年 1 月 23 ~ 27 日 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的浓度特征

Fig.1 Half an hourly distributional variation of concentration for $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} from 12:27 January 23 to 12:27 January 27, 2009

(日均限值 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 6 倍多, 高出国家二级标准(日均限值 $150\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 2 倍多. 同时还发现, 除夕后(初一, 图 1, 点划线框所示)的气溶胶平均质量浓度要高于除夕前, 除夕后 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的平均质量浓度为 $58.58\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $94.01\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 除夕前 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的平均质量浓度仅有为 $29.40\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $62.84\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 这是因为除夕夜大量烟花爆竹的燃放使得颗粒物浓度急剧增加, 加上除夕之后大气相对湿度又有所上升(如图 2)以及逆温层的频繁出现, 使得燃放烟花产生的颗粒物不易扩散, 导致了大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的质量浓度短时间内还是高于除夕前.

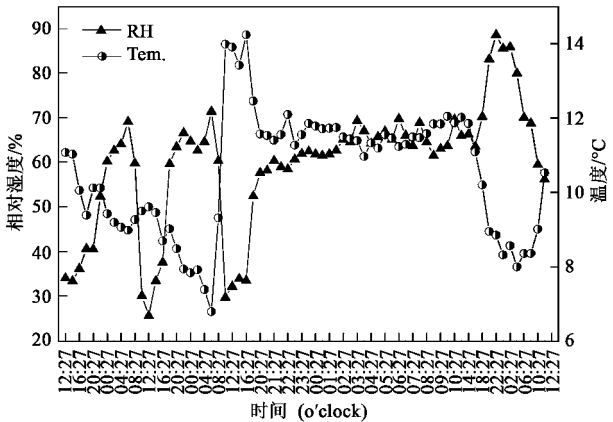


图 2 2009 年 1 月 23 ~ 27 日 12:27 相对湿度和温度的变化

Fig.2 Half an hourly variation of relative humidity and temperature from 12:27 January 23 to 12:27 January 27, 2009

图 3 是烟花爆竹燃放前后 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{2.5-10}$ 与 PM_{10} 之间的相关性. 从图 3 可以看出, $\text{PM}_{2.5}$ 与 $\text{PM}_{2.5-10}$ 及 PM_{10} 均呈现非常显著的正相关, 表明烟

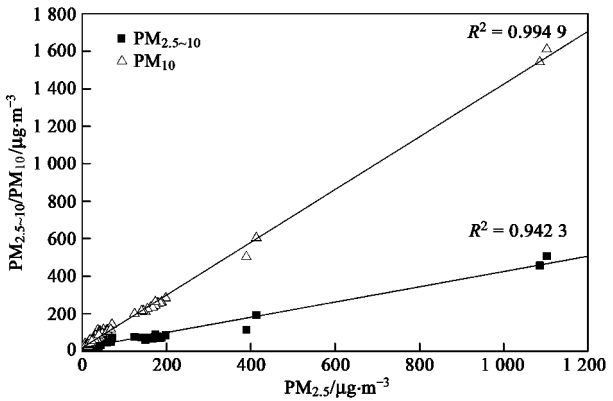


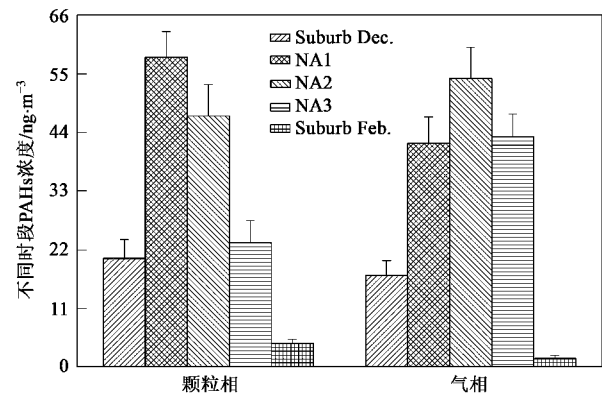
图 3 南安烟花爆竹燃放前后 $\text{PM}_{2.5}$ 与 $\text{PM}_{2.5-10}$ 和 PM_{10} 的相关性

Fig.3 Relativity of $\text{PM}_{2.5}$, $\text{PM}_{2.5-10}$ and PM_{10} during fireworks time in Nan'an

花燃放不仅对粗颗粒($PM_{2.5-10}$)和可吸入颗粒物(PM_{10})有较大贡献,对占 PM_{10} 质量浓度 50% 以上的细颗粒($PM_{2.5}$)浓度的急剧增加也有着重要影响.

2.2 气溶胶中 PAHs 的浓度分布特征

本研究对 2009 年 1 月 24 ~ 27 日以及春节前 2008 年 12 月 28 ~ 30 日和春节后 2009 年 2 月 21 ~ 23 日所采集到的颗粒相和气相样品中的 16 种 PAHs 的组成和含量进行了测定与分析. PAHs 在颗粒相和气相中的浓度如图 4. 从图 4 中明显看出,春节燃放烟花时段 PAHs 无论是气相还是颗粒相中的浓度均要明显高于春节前、后正常时段样品中 PAHs 的浓度,春节前气相和颗粒相 PAHs 的浓度为 $17.13\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $20.36\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$; 春节后气相和颗粒相 PAHs 的浓度仅为 $1.56\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $4.41\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$; 而燃放烟花前后 (NA1、NA2 和 NA3) PAHs 在气相和颗粒相中的平均值分别达到了 $42.86\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $46.44\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 分析原因是由于春节期间,外出务工人员回到家中,机动车出行频繁,家庭煤和生物质燃烧明显增加,从而相应增加了 PAHs 的排放源. 而春节后 PAHs 的浓度明显降低,主要与春节后 2 月中下旬有多股冷空气过境,使得大气扩散能力较强,污染物难以富集而易扩散. 从图 4 中也不难看出,除夕 (2009-01-25) 到初一 (2009-01-26) 颗粒相和气相样品中 PAHs 的浓度分别达到 $47.10\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $54.18\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 相关的研究^[14,19]表明:烟花燃放会造成一定程度的有机污染,如二噁英类化合物、挥发性有机物、芳烃类化合物等的浓度上升. 但就该研究而言,



Suburb Dec. 为春节前 2008 年 12 月 28 ~ 30 日在该点采集的样品; Suburb Feb. 为春节后 2009 年 2 月 21 ~ 23 日在该点采集的样品; NA1 为 2009 年 1 月 24 日 12:00 ~ 25 日 12:00 的样品; NA2 为 2009 年 1 月 25 日 12:10 ~ 26 日 12:10 的样品; NA3 为 2009 年 1 月 26 日 12:20 ~ 27 日 12:20 的样品,下同

图 4 南安春节前后 PAHs 的浓度变化特征

Fig. 4 Distribution characteristics of PAHs during Spring Festival's fireworks time in Nan'an

只能推测烟花燃放是增加 PAHs 浓度的一个原因,尤其对气相 PAHs 的影响较为显著,但直接的证据还有待进一步的深入研究.

图 5 是气相和颗粒相中不同环数 PAHs 的分布特征. 从中可以看出,颗粒相 PAHs 主要由 4 ~ 6 环化合物组成,尤其以五环为最,占到了 26.19% (Suburb Dec.) ~ 49.39% (NA1); 气相中 PAHs 则是以分子量低,易挥发的 2 ~ 4 环的化合物为主,其中菲占了绝对优势,占到 32.82% (NA3) ~ 55.07% (Suburb Feb.). 而非是煤燃烧的一种主要产物^[20],从而暗示了南安冬季能源的消耗中煤占了一定比例,这也是与当地居民生活方式和上面的阐述是一致的.

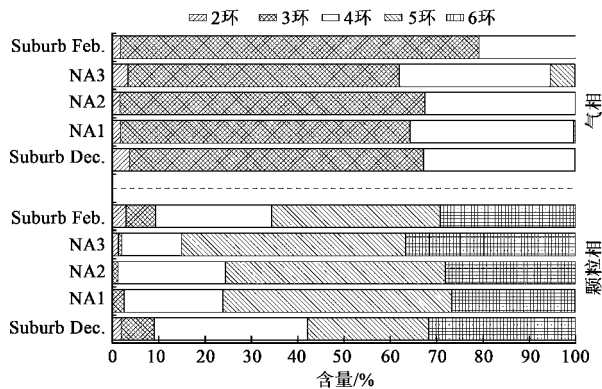


图 5 气相和颗粒相中 2-, 3-, 4-, 5-, 6-环 PAHs 分布特征

Fig. 5 Distribution of 2-, 3-, 4-, 5-, 6-ring PAHs in the particle and gas phase

虽然环境中 PAHs 的来源较为复杂,如机动车辆、工业生产、垃圾焚烧、居民生活等,均会不同程度地产生 PAHs^[21]. 但由于燃料种类和燃烧条件的不同,生成的 PAHs 组成特征会有一定的差异,而相对含量却相对比较稳定,比值法正式基于此差异来识别大气中 PAHs 的主要污染类型并确定其污染特征^[21,22]. 表 1 给出了本研究采用的诊断参数值来定性判断 PAHs 的来源.

从表 1 中可以看出,除了 Fla/(Pyr + Fla) 在 Suburb Feb. 时段的比值 (0.82) 较其他采样时段的比值 (0.65 左右) 高以外,比值 Phe/(Phe + Ant)、BaA/(Chr + BaA) 和 IcdP/(IcdP + BghiP) 在春节燃放烟花前后不同时间段的比值差别不大,比值范围分别为 0.86 ~ 0.96, 0.62 ~ 0.77 和 0.42 ~ 0.54.

Phe/(Phe + Ant) 比值在 0.90 左右,指示了燃烧源的存在,这与 USEPA^[22] 报道的油类燃烧 (0.89) 和煤燃烧 (0.85) 相近; 而 Fla/(Pyr + Fla) 的

表 1 南安春节燃放烟花前后 PAHs 的特征比值¹⁾
Table 1 Diagnostic ratios of PAHs during Spring Festival's fireworks time in Nan'an

样品	特征比值(总)			
	Phe/(Phe + Ant)	Fla/(Pyr + Fla)	BaA/(Chr + BaA)	IcdP/(IcdP + BghiP)
Suburb Dec.	0.96	0.62	0.70	0.54
NA1	0.90	0.66	0.68	0.50
NA1	0.86	0.65	0.62	0.50
NA1	0.87	0.66	0.74	0.45
Suburb Feb.	0.86	0.82	0.77	0.42

1) Phe、Ant、Fla、Pyr、BaA、Chr、IcdP 和 BghiP 分别代表菲、蒽、荧蒽、芘,苯并[a]蒽、䟽、䟽并[1,2,3-cd]芘和苯并[ghi]芘

比值在 0.65 左右,则进一步确定了燃煤源(0.57 ± 0.21, USEPA)的贡献,这与 Yunker 等^[21]研究认为当 Fla/(Pyr + Fla) > 0.50 时,则表示有煤和生物质燃烧源的结论是一致的;同时从 IcdP/(IcdP + BghiP) 的比值在 0.42 ~ 0.54 之间,该值与 USEPA^[22]报道的煤燃烧源(0.48)和木材燃烧源(0.42)也是吻合的;BaA/(Chr + BaA) 的比值在 0.62 ~ 0.77 之间,这与 USEPA^[23]确定的以柴油为动力的机动车辆源(0.65 ± 0.28)的贡献是相符的,一方面说明机动车辆污染的存在,同时也暗示了南安机动车辆污染主要以柴油车为主.因此,南安春节前后 PAHs 的主要来源为煤、生物质燃烧和柴油车辆尾气排放的混合污染,这与前面的分析也是一致的.

2.3 颗粒物中水溶性离子的污染特征

图 6 是南安春节烟花燃放前后水溶性离子的分布特征.从中可以看出,Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的浓度在燃放烟花时段前后均要明显高于春节前后对应的水溶性离子;NH₄⁺、Mg²⁺ 和 F⁻ 浓度变化则相应较小.NA1、NA2 和 NA3 三者的水溶性离子即 Na⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、K⁺、Ca²⁺、F⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的平均值要分别高出春节前后正常时段样品中相应离子平均值 57.4、3.2、36.7、183.4、23.2、10.9、80.6、16.3 和 56.1 倍,说明烟花燃放过程中存在这些水溶性离子如 K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Na⁺ 和 F⁻ 等.

K⁺ 是大气颗粒物中普遍使用的生物质燃烧源的标志物^[23,24].同时,钾盐,如硝酸钾、氯化钾等,是烟花爆竹的一种主要氧化剂^[14].本研究发现燃放烟花期间(NA2) K⁺ 浓度高达 442.2 μg·m⁻³,高出燃放烟花前 1 d(NA1) 和后 1 d(NA3) 16.1 和 15.4 倍,说明春节燃放烟花时段,烟花燃放是 K⁺ 的主要来源;同时暗示了 K⁺ 可以很好地作为烟花燃放的一种示踪元素.

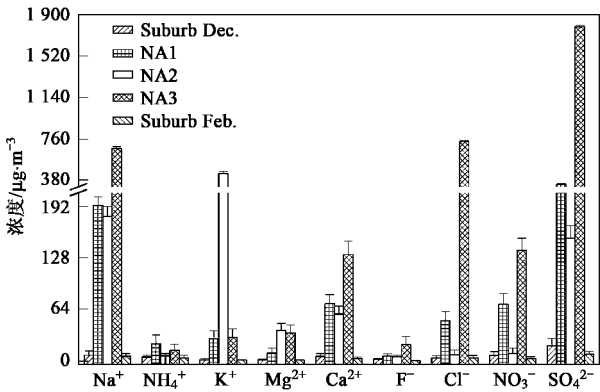


图 6 南安春节烟花燃放前后水溶性离子的分布特征
Fig.6 Distribution of water-soluble ions during Spring Festival's fireworks time in Nan'an

Na、Mg 和 Ca 元素是烟花不可或缺的色彩金属元素^[12],而研究显示 Cl⁻ 与 Na⁺ 和 Ca²⁺ 元素有很好的相关性,相关系数(R²) 分别达到了 0.912 和 0.713,说明这些元素主要以氯盐的形式存在烟花中.这与 Helmenstin^[25]研究认为氯是烟花色彩效果(color effects) 和色彩种类物质(color species) 重要组成是一致的.

虽然 NH₄⁺ 在 NA1、NA2 和 NA3 样品中的浓度也高于春节前后正常时段样品中的浓度,但仔细分析发现,NA1 和 NA3 中 NH₄⁺ 的浓度,尤其是 NA1,要高于烟花燃放时段 NA2 中 NH₄⁺ 的浓度.一方面说明烟花燃放不是 NH₄⁺ 的贡献源,另一方面究其原因,主要是因为春节前期,田间施肥增加了 NH₄⁺ 的来源.F⁻ 的研究目前相对较少,但就其形成机制^[26] 而言,南安样品中 F⁻ 除了一部分来自土壤和一些生物有机体的降解贡献外,更多是来源于煤的燃烧.

烟花的填料除了一些金属元素外,也还有一些非金属性材料,如木炭、硫磺、红磷等.这些材料燃烧以后释放大量的污染气体,如 CO、CO₂、SO₂、NO_x、P₂O₅ 和一些碳颗粒.在燃放烟花时段的静风天气和

随后的几天很容易在近地上空形成污染物,较高的湿度(图2)更是加剧了这些污染气体的二次转化,于是作为二次酸性物质——硫酸盐、硝酸盐以及一些有机酸在烟花燃放后的大气中大量存在^[7],从图6中可以看出 SO_4^{2-} 变化最为明显,在烟花燃放的第2 d 浓度高达 $1\,792.6\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,高出烟花燃放时段11.7倍之多; NO_3^- 浓度变化幅度相对较小,这是因为硝酸盐的气-固平衡反应很大程度会受到温度的影响^[27,28],因此在温度较低的2009年1月26~27日的样品即NA3中的 NO_3^- 浓度是最高的.从图6中同时也显示,不仅NA1、NA2和NA3中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的含量比春节前(Suburb Dec.)和春节后(Suburb Feb.)样品中该污染物的含量要高,同时在燃放烟花的前1 d即NA1中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的含量也高于NA2,说明除了烟花燃放对这2种二次污染物的贡献以外,人类活动如燃煤和汽车尾气排放也是提供形成 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 前驱物不可忽略的污染源.

从以上分析可以看出,烟花燃放是增加水溶性离子污染的一个重要来源,需要引起相关部门的高度重视和管理.

3 结论

(1) 2009年春节烟花燃放时段泉州郊区南安大气颗粒物污染严重, $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的质量浓度远高于春节前后正常时段的浓度值.燃放烟花时段 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度超过美国EPA限定的日均值17倍,而 PM_{10} 也超过了国内二级标准日均值10倍多,严重威胁人体健康.

(2) 烟花燃放前后(NA1、NA2和NA3)颗粒相和气相中PAHs含量明显高于正常时段(Suburb Dec.和Suburb Feb.).菲与特征比值的研究指示了南安PAHs的来源主要以煤烟和生物质燃烧以及柴油车尾气贡献为主.

(3) 烟花燃放前后水溶性离子浓度高于正常时段,最显著差别的是 K^+ ,其烟花燃放时段的浓度要比正常时段高183.4倍.烟花组成材料的成分是春节燃放烟花时段水溶性离子浓度明显增加的主要来源,而燃放烟花和燃煤及机动车辆尾气排放的污染气体 NO_x 和 SO_2 则是二次污染物 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 形成的前驱物的主要来源.

参考文献:

- [1] Attri A K, Kumar U, Jain V K. Microclimate: formation of ozone by fireworks[J]. *Nature*, 2001, **411** (6841): 1015.
- [2] Ravindra K, Mittal A K, Grieken R V. Health risk assessment of

- urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review [J]. *Reviews on Environmental Health*, 2001, **16** (3): 169-189.
- [3] Dutcher D D, Perry K D, Cahill T A, *et al.* Effects of indoor pyrotechnic displays on the air quality in the Houston astrodomo [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 1999, **49**(2): 156-160.
- [4] Kulshrestha U C, Nageswara-Rao T, Azhaguvel S, *et al.* Emissions and accumulation of metals in the atmosphere due to crackers and sparkles during Diwali festival in India [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(27): 4421-4425.
- [5] Drewnick F, Hings S S, Curtius J, *et al.* Measurement of fine particulate matter and gas-phase species during the new year's fireworks 2005 in Mainz, Germany [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(23): 4316-4327.
- [6] Moreno T, Querol X, Alastuey A, *et al.* Recreational atmospheric pollution episodes: inhalable metalliferous particles from fireworks displays [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41** (5): 913-922.
- [7] Wang Y, Zhuang G, Xu C, *et al.* The air pollution caused by the burning of fireworks during the lantern festival in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(2): 417-431.
- [8] Puri V, Mahendru S, Rana R, *et al.* Firework injuries: a ten-year study [J]. *Journal of Plastic, Reconstructive and Aesthetic Surgery*, 2009, **62**(9): 1103-1111.
- [9] Vecchi R, Bernardoni V, Cricchio D, *et al.* The impact of fireworks on airborne particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(6): 1121-1132.
- [10] 李令军, 李金香, 辛连忠, 等. 北京市春节期间大气污染分析 [J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(5): 537-541.
- [11] 李杏茹, 郭雪清, 刘欣然, 等. 2007年春节期间北京大气颗粒物中多环芳烃的污染特征 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(8): 2009-2104.
- [12] 张小玲, 徐敬, 李腊平. 不同气象条件下烟花爆竹燃放对空气质量的影响研究 [J]. *气象与环境学报*, 2008, **24**(4): 6-12.
- [13] 洪盛茂, 何曦, 祁国伟, 等. 杭州市区春节期间空气质量变化特点 [J]. *气象科技*, 2003, **31**(6): 340-344.
- [14] 韩向东, 刘献辉, 陈辉, 等. 燃放烟花爆竹对环境空气的影响 [J]. *黑龙江环境通报*, 2007, **31**(4): 60-61.
- [15] Vecchi R, Bernardoni V, Cricchio D, *et al.* The impact of fireworks on airborne particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(6): 1121-1132.
- [16] Drewnick F, Hings S S, Curtius J, *et al.* Measurement of fine particulate and gas-phase species during the New Year's fireworks 2005 in Mainz, Germany [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(23): 4316-4327.
- [17] Joly A, Smargiassi A, Kosatsky T, *et al.* Characterization of particulate exposure during fireworks displays [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, doi: 10. 1016/j. atmosenv. 2009. 12. 010.
- [18] Moreno T, Querol X, Alastuey A, *et al.* Recreational

- atmospheric pollution episodes: Inhalable metalliferous particles from firework displays [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(5): 913-922.
- [19] Lemieux P M, Lutes C C, Santoianni D A. Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2004, **30**(1): 1-32.
- [20] Lee M L, Prado G P, Koward J B, *et al.* Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatographic mass spectrometry and high resolution mass spectrometry[J]. *Biomedical Mass Spectrometry*, 1977, **4**(3): 182-186.
- [21] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, **33**(4): 489-515.
- [22] US EPA. 1999 National Emissions Inventory. US EPA, Washington, DC. [EB/OL]. 2003. <ftp://ftp.epa.gov/EmisInventory/finalnei99ver3/haps/>.
- [23] Yamasoe M A, Artaxo P, Miguel A H, *et al.* Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(10):1641-1653.
- [24] Ikegami M, Okada K, Zaizen Y, *et al.* Very high weight ratios of S/K in individual haze particles over Kalimantan during the 1997 Indonesian forest fires [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(27): 4237-4243.
- [25] Helmenstin A M. The Chemistry of Firecracker Colors[EB/OL]. 2005. <http://chemistry.about.com/library/weekly/aa062701a.htm>.
- [26] Xiu G L, Zhang D N, Chen J Z, *et al.* Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai campus ambient air [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(2): 227-236.
- [27] Willison M J, Clarke A G, Zeki E M. Seasonal variations in atmospheric aerosol concentration at urban and rural sites in Northern England[J]. *Atmosphere Environment*, 1985, **19**(7): 1081-1089.
- [28] Suzuki I, Hauasi K, Igarashi Y, *et al.* Seasonal variation of water-soluble ion species in the atmospheric aerosols at the summit of Mt. Fuji [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(34): 8027-8035.