

· 调查与评价 ·

春节烟花爆竹燃放期间苏州市区 PM_{2.5} 中 水溶性离子特征分析

邹强¹ 姚玉刚¹ 丁铭² 张晓华¹ 丁黄达¹

(1. 苏州市环境监测中心站 江苏 苏州 215004; 2. 江苏省环境监测中心 江苏 南京 210036)

摘要: 使用在线离子色谱分析了苏州市区春节期间 PM_{2.5} 中水溶性离子。结果表明: 春节期间存在 2 个空气污染高峰时段(初一和初五) , 其中初一凌晨 PM_{2.5} 达到最高峰, 小时质量浓度为 571 μg/m³; 烟花爆竹集中燃放时段, PM_{2.5} 中 K⁺、Cl⁻、Mg²⁺ 质量浓度明显上升, 初一凌晨与腊月三十凌晨相比, K⁺、Cl⁻、Mg²⁺ 质量浓度分别增加了 117 倍、80.7 倍、18.0 倍; 相关性分析表明, PM_{2.5} 中 K⁺、Mg²⁺、Na⁺、Ca²⁺ 在烟花爆竹燃放时段可能具有相同的来源。

关键词: 水溶性离子; PM_{2.5}; 烟花爆竹; 春节; 苏州市

中图分类号: X513 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2014)02-0026-04

Characteristics of Water-soluble Ions Bounded in PM_{2.5} during Spring Festival in Suzhou City

ZOU Qiang¹, YAO Yu-gang¹, DING Ming², ZHANG Xiao-hua¹, DING Huang-da¹

(1. Suzhou Environmental Monitoring Central Station, Suzhou, Jiangsu 215004, China;

2. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: The characteristics of the water-soluble ions in PM_{2.5} were analyzed by on-line ion chromatography during the Spring Festival (from February 9 to 15, 2013) in Suzhou city. It indicated that there were two heavy air pollution periods during the Spring Festival. Peak value come in the early morning of the Lunar New Year's Day, with an hourly concentration of 571 μg/m³. During the timescales of concentrated setting off firecrackers and fireworks, the concentration of potassium, chloride, magnesium ion in PM_{2.5} were increased significantly. Compared with the early morning of February 9, the concentration of potassium ion, chloride ion and magnesium ion in the early morning of the Lunar New Year's Day increased 117 times, 80.7 times, and 18.0 times, respectively. According to correlation analysis, during the timescales of concentrated setting off firecrackers and fireworks, the potassium ion, magnesium ion, sodium ion, calcium ion in PM_{2.5} may have the similar emission source.

Key words: Water-soluble ions; PM_{2.5}; Firecrackers; Spring Festival; Suzhou city

春节是中国最富特色的传统节日,春节期间,放鞭炮是中国人的传统习俗。鞭炮齐鸣烟花四起,导致空气质量明显下滑。国内外的相关研究表明^[1-4]:大量燃放烟花爆竹对大气中颗粒物浓度,特别是对细粒子浓度贡献最大,燃放期间 PM_{2.5} 浓度达到平时的数倍。徐敬等^[5]研究表明,燃放烟花爆竹导致 PM_{2.5} 中水溶性离子以及有机碳(OC)的浓度升高。Dutcher 等^[6]研究表明,燃放烟花产

生的 PM_{2.5} 中元素钾和硫的含量很高。PM_{2.5} 浓度升高不仅对人体健康造成危害,而且对大气能见度有很大影响。今利用苏州市区南门空气复合污染

收稿日期:2013-10-17; 修订日期:2014-01-10

基金项目:苏州市科技支撑计划(社会发展)基金资助项目(SS201232)

作者简介:邹强(1970—)男,江苏江都人,高级工程师,硕士,主要从事环境监测工作。

监测站的监测结果,分析了春节期间 PM_{2.5} 中水溶性离子组分特征。

1 试验

1.1 采样点位置与采样时间

采样点位于苏州市区内马路 9-2 号 (E120°37'39", N31°17'11") 4 楼,采样口距地面 15 m,采用仪器连续在线监测。该测点周围是居民区,其监测数据基本代表城区大气环境特征。采样时间为 2013 年 2 月 9 日—2 月 15 日(腊月三十一正月初六),共获得 7 d 有效数据。

1.2 采样分析仪器

PM_{2.5} 测量采用美国热电公司生产的 1405D 型颗粒物分析仪,测量原理为微震荡天平法。

PM_{2.5} 中水溶性离子的在线测量使用美国 URG 公司和戴安公司联合生产的 URG-9000 型气溶胶及气体组分在线离子色谱监测仪。该仪器由 3 部分组成:① 大气粒子导入系统,主要由粒子切割器和抽气泵组成,主要功能是将 PM_{2.5} 输送到粒子捕集器;② PM_{2.5} 快速捕集器,为整个仪器的核心部分,主要由蠕动泵、蒸汽发生器、样品收集器、液体样品输送和转移部分组成,主要功能是将 PM_{2.5} 快速捕集后送到分析系统检测;③ 化学成分分析系统,主要为 2

台 Dionex ICS-2100 型离子色谱仪。试验原理和仪器操作见文献 [7-9]。在线采样时间分辨率为 60 min,进样时间分辨率为 5 min,样品在线分析时间分辨率为 27 min,阴离子系统采用梯度淋洗程序。标准溶液使用戴安公司生产的混合标准溶液配制,且绘制的标准曲线相关系数 $R^2 > 0.999$ 。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 监测结果

图 1 是 2013 年 2 月 9 日—2 月 15 日 PM_{2.5} 质量浓度逐时变化情况。由图 1 可见,PM_{2.5} 小时质量浓度峰值出现在 2 月 10 日(初一)和 2 月 14 日(初五),分别对应烟花爆竹燃放高峰时段。从 2 月 9 日 17:00 前后 PM_{2.5} 开始逐渐上升,到 2 月 10 日 00:00 达最高峰,小时质量浓度为 571 μg/m³,对应除夕夜燃放烟花爆竹的高峰,之后逐渐下降,到 7:00 前后迎来另一小高峰。2 月 14 日 00:00 PM_{2.5} 又出现小峰值,小时质量浓度为 152 μg/m³,这与民俗抢财神燃放烟花爆竹有关,因当天是阴雨天气,雨水对污染物起到很好的净化作用,峰值相对较低。2 月 11 日—2 月 13 日以及 2 月 15 日,PM_{2.5} 浓度相对较低,与这几天烟花爆竹燃放较少,且大部分企业休假有关。

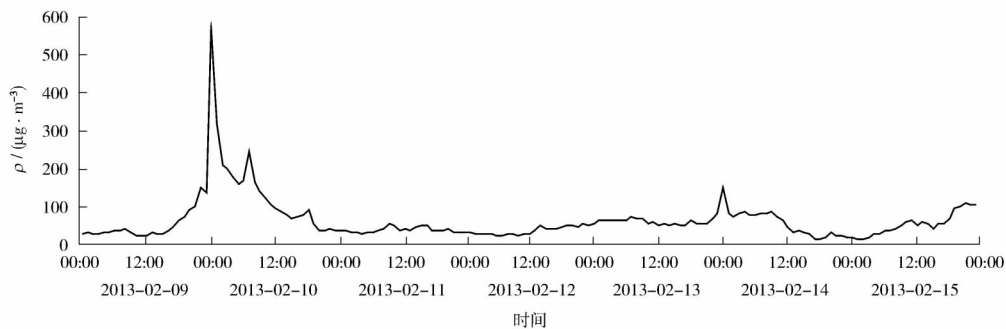


图 1 PM_{2.5} 质量浓度逐时变化

Fig. 1 Hourly variation in mass concentration of PM_{2.5}

2.2 PM_{2.5} 中水溶性离子监测结果

2.2.1 水溶性离子小时质量浓度监测结果

图 2(a)(b)(c) 是 2013 年 2 月 9 日—2 月 15 日 PM_{2.5} 中水溶性离子质量浓度逐时变化情况。由图 2(a)(b)(c) 可见,2 月 10 日 00:00(燃放高峰时段),SO₄²⁻、Cl⁻、K⁺、Mg²⁺ 出现明显峰值,小时质量浓度分别达到 93.2 μg/m³、42.3 μg/m³、

115.6 μg/m³ 和 2.03 μg/m³,同基本无烟花爆竹燃放的 2 月 9 日 00:00 相比,分别增加了 11.7 倍、80.7 倍、117 倍和 18.0 倍。2 月 14 日 00:00(燃放另一高峰时段),SO₄²⁻、Cl⁻、K⁺、Mg²⁺ 出现另一小峰值,小时质量浓度分别达到 27.0 μg/m³、5.9 μg/m³、19.1 μg/m³ 和 0.50 μg/m³,同 2 月 9 日 00:00 相比,分别增加了 3.4 倍、11.2 倍、18.9 倍和

4.9 倍。

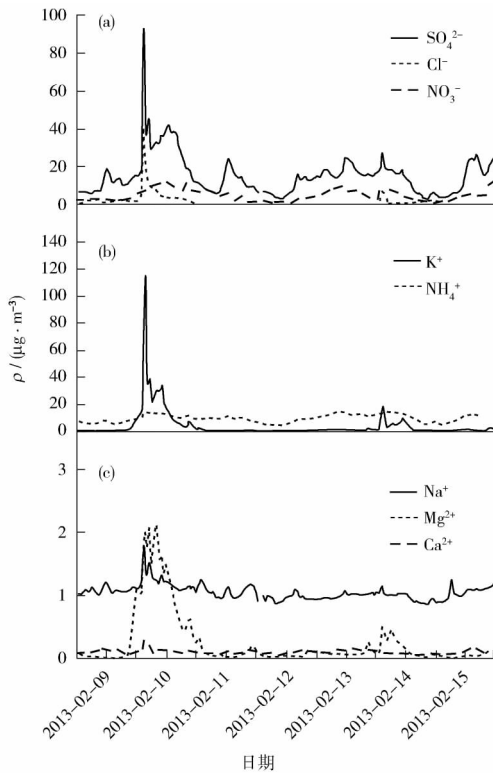


图 2 水溶性离子质量浓度逐时变化

Fig. 2 Hourly variation in mass concentration of water-soluble ions

2.2.2 水溶性离子比例变化

表 1 是 2 月 10 日 00:00 与 2 月 9 日 00:00 各水溶性离子的比例变化情况。由表 1 可知 2 月 10 日 00:00 与 2 月 9 日 00:00 相比, K⁺ 占总水溶性离子的比例从 4.9% 升高到 41.5%, Cl⁻ 从 2.6% 升高到 15.2% 而 NO₃⁻ 占总水溶性离子的比例从 12.5% 下降到 2.7%, NH₄⁺ 从 37.4% 下降到 5.7%。可见在烟花爆竹燃放高峰时段 PM_{2.5} 中各

水溶性离子所占比例与基本无燃放时段相比发生了较大变化。

在烟花爆竹燃放高峰时段, SO₄²⁻、Cl⁻、K⁺、Mg²⁺ 小时质量浓度大幅增加, K⁺、Cl⁻ 占总水溶性离子的比例也发生较大变化, 原因是烟花爆竹主要成分为硫磺与高氯酸钾以及其他无机盐。当烟花爆竹点燃后, 迅速燃烧, 产生了大量光和热从而引起鞭炮爆炸。烟尘及有害气体伴随着响声及火光四处飞扬, 使燃放现场硝烟弥漫, 硫化物、氯化钾、碳氧化物、重金属等严重污染空气。

表 1 水溶性离子的比例变化 %

Table 1		Variation in fraction of water-soluble ions %	
水溶性离子	2 月 9 日 00:00	2 月 10 日 00:00	%
SO ₄ ²⁻	36.5	33.5	
NO ₃ ⁻	12.5	2.7	
Cl ⁻	2.6	15.2	
NH ₄ ⁺	37.4	5.7	
Na ⁺	5.1	0.6	
K ⁺	4.9	41.5	
Mg ²⁺	0.5	0.7	
Ca ²⁺	0.5	0.1	

2.2.3 水溶性离子日均质量浓度监测结果

表 2 是 2013 年 2 月 9 日—2 月 15 日 PM_{2.5} 中水溶性阴、阳离子质量浓度日均值变化情况。由表 2 可知 在基本无烟花爆竹燃放的 2 月 9 日、2 月 11 日—2 月 15 日, 各组分的质量浓度由高到低的顺序基本为 SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > K⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > Ca²⁺ > Mg²⁺。SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻ 是大气 PM_{2.5} 中含量较高的离子, 这与日常观测的结果一致。在烟花爆竹燃放的高峰 2 月 10 日, 各组分的质量浓度由高到低的顺序依次为 SO₄²⁻ > K⁺ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Cl⁻ > Na⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺, SO₄²⁻、K⁺、NH₄⁺ 成为大气 PM_{2.5} 中含量较高的离子。

表 2 水溶性阴、阳离子质量浓度日均值监测结果

Table 2 Daily average mass concentration of water-soluble cations and anions

日期									μg/m ³
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	μg/m ³
2013-02-09	10.75	2.90	0.33	7.18	1.08	1.16	0.07	0.11	23.58
2013-02-10	31.89	9.48	6.46	12.12	1.22	19.62	1.14	0.13	82.06
2013-02-11	11.95	4.76	0.25	9.63	1.07	0.94	0.09	0.11	28.80
2013-02-12	8.68	2.40	0.19	7.42	0.96	0.64	0.05	0.10	20.44
2013-02-13	17.60	6.57	0.28	13.32	1.00	1.29	0.10	0.13	40.29
2013-02-14	12.64	4.34	0.58	10.74	0.98	3.99	0.18	0.09	33.54
2013-02-15	13.56	4.76	0.20	10.44	1.05	1.08	0.07	0.11	31.27

从水溶性离子的变化幅度看, SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Cl^- 变化幅度较大, 日均质量浓度变化范围分别为 $8.68 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 31.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.64 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 19.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 6.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。 Na^+ 和 Ca^{2+} 的变化幅度较小, 日均质量浓度变化范围分别为 $0.96 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2.2.4 水溶性离子在 PM_{2.5} 中的比例变化

表3是2013年2月9日—2月15日各水溶性

离子占 PM_{2.5} 质量浓度的百分比。由表3可知, 在烟花爆竹燃放集中的2月10日, Cl^- 和 K^+ 占 PM_{2.5} 质量浓度的百分比与基本无燃放时段相比均大幅上升, Cl^- 从0.5%左右上升到4.6%, K^+ 从2.1%左右上升到14.0%; NH_4^+ 与基本无燃放时段相比下降明显, 从20%左右下降到8.7%。另外, 2月14日, Cl^- 和 K^+ 占 PM_{2.5} 质量浓度的百分比分别上升到1.0%和7.3%。

表3 各水溶性离子占 PM_{2.5} 的百分比

Table 3 The fractions of water-soluble ions in PM_{2.5}

日期	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
2013-02-09	23.9	6.4	0.5	16.0	2.4	2.1	0.2	0.2
2013-02-10	22.8	6.8	4.6	8.7	0.9	14.0	0.8	0.1
2013-02-11	25.4	10.1	0.5	20.5	2.3	2.0	0.2	0.2
2013-02-12	24.1	6.7	0.5	20.6	2.7	1.8	0.1	0.3
2013-02-13	29.3	10.9	0.5	22.2	1.7	2.1	0.2	0.2
2013-02-14	23.0	7.9	1.0	19.5	1.8	7.3	0.3	0.2
2013-02-15	25.1	8.8	0.4	19.3	1.9	2.0	0.1	0.2

2.3 PM_{2.5} 中水溶性离子相关性分析

春节期间水溶性离子小时均值相关性分析结果见表4。由表4可知, 在烟花爆竹燃放高峰时段, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关系数分别为0.538和0.477, 而在基本无烟花爆竹燃放时段, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关系数分别为0.797和0.862, 表明在基本无烟花爆竹燃放时段, PM_{2.5} 中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 很可能是以硫酸铵、硝酸铵的形式存在, 这与上海连续观测结果相一致^[10]; 而在春节烟花爆竹

燃放高峰时段, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 可能还存在硫酸钾、硝酸钾等形式。在烟花爆竹燃放高峰时段, NO_3^- 与 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 等的相关性较差, 表明在烟花爆竹燃放高峰时段硝酸盐与硫酸盐、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 等的来源有很大的不同。 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 在烟花爆竹燃放高峰时段相互间具有较好的相关性, 这与杭州的观测结果相一致^[4]; 而在基本无烟花爆竹燃放时段, K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 相关性较差, 表明其在燃放高峰时段主要来自烟花爆竹的燃放。

表4 春节期间水溶性离子小时均值相关性分析

Table 4 Correlation analysis of hourly average mass concentration of water-soluble ions during the Spring Festival

水溶性离子	基本无烟花爆竹燃放时段								
	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	
烟花爆竹	SO_4^{2-}	1	0.637	0.223	0.797	0.398	0.357	0.308	0.685
燃放高峰时段	NO_3^-	0.132	1	0.100	0.862	0.298	0.267	0.378	0.447
	Cl^-	0.772	0.228	1	0.204	0.258	0.758	0.492	0.115
	NH_4^+	0.538	0.477	0.660	1	0.194	0.375	0.336	0.487
	Na^+	0.821	0.056	0.909	0.828	1	0.201	0.245	0.597
	K^+	0.860	0.061	0.973	0.733	0.927	1	0.762	0.010
	Mg^{2+}	0.657	0.324	0.605	0.861	0.741	0.716	1	0.060
	Ca^{2+}	0.862	0.110	0.915	0.703	0.909	0.943	0.671	1

3 结论

(1) 春节期间, 由于烟花爆竹的集中燃放, 造成了2个空气污染高峰时段, 尤其是除夕夜, PM_{2.5} 小时质量浓度增加迅速, 2月10日(初一)00:00

达到最高峰, PM_{2.5} 小时质量浓度为 $571 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(2) 烟花爆竹燃放高峰时段, PM_{2.5} 中 NO_3^- 、 NH_4^+ 质量浓度变化不明显, K^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 质量浓度

(下转第62页)

能满足要求; 在 $\rho(\text{SO}_2) > 150 \text{ mg/m}^3$ 时 相对误差 较小, 准确度较好。

表 4 仪器修正后 SO₂ 测定结果
Table 4 Determination results of SO₂ after correction

监测地点	CO 测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	SO ₂ 测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$		绝对误差 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$
		定电位电解法	碘量法	
A 厂	651	70	60	10
B 厂	6 519	140	128	12
C 厂	7 053	108	92	16
D 厂	7 923	813	866	-6.1% ^①
E 厂	5 781	24	32	-8

①为相对误差

3 结语

根据 CO 标准气体干扰 SO₂ 测定的规律来修正补偿模型, 改进仪器设备性能, 用实际测试进行验证。试验表明: 传感器能在一定范围内满足环境监测准确度的需求。实际烟气中 SO₂ 和 CO 的质量浓度有高有低, 建议修正临界浓度, 即 CO 在 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 6 250 \text{ mg/m}^3$ 范围内按照上述数学模型修正。通过修正 SO₂ 传感器的数学模型, 能够准确测定固定污染源废气中的 SO₂, 为国家重点监控企业 SO₂ 的排放总量核查及环境管理提供重要的技术支撑, 为“十二五”SO₂ 总量减排指标考核提供科学依据。

[参考文献]

[1] 卢秀娟, 王玉江, 吕祥宇, 等. 定电位电解法低浓度一氧化碳气体传感器的研究——I. 半固态传感器的特性[J]. 应用化学, 1998, 15(4): 68-70.
 [2] 姜汉山, 赵辉. 定电位电解法测定烟道内二氧化硫准确性探讨[J]. 辽宁城乡环境技术, 2006, 26(3): 35-36.
 [3] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气与废气监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
 [4] 国家环境保护总局. HJ/T 397-2007 固定源废气监测技术规范[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
 [5] 国家环境保护总局. HJ/T 373-2007 固定污染源监测质量保证与质量控制监测技术规范[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

(上接第 29 页)

度明显上升。2 月 10 日 00:00 与 2 月 9 日(腊月三十) 00:00 相比, K⁺ 小时质量浓度增加了 117 倍, Cl⁻ 增加了 80.7 倍, Mg²⁺ 增加了 18.0 倍。

(3) 烟花爆竹燃放高峰时段, PM_{2.5} 中 K⁺、Mg²⁺、Na⁺、Ca²⁺ 相互间相关性大于基本无烟花爆竹燃放时段, 表明它们在烟花爆竹燃放时段主要来自相同的源。

[参考文献]

[1] 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.
 [2] 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.
 [3] 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.
 [4] 沈建东, 何曦, 焦荔, 等. 在线连续监测春节燃放烟花爆竹对

杭州 PM_{2.5} 中水溶性离子浓度的影响[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(S1): 3-4.
 [5] 徐敬, 丁国安, 颜鹏, 等. 燃放烟花爆竹对北京城区气溶胶细粒子的影响[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(5): 79-82.
 [6] DUTCHER D D, PERRY K D, CAHILL T A, et al. Effects of indoor pyrotechnic displays on the air quality in the Houston astro-dome[J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1999, 49: 156-160.
 [7] WU W S, WANG T. On the performance of a semi-continuous PM_{2.5} sulphate and nitrate instrument under high loadings of particulate and sulphur dioxide[J]. Atmos Environ, 2007, 41(26): 5442-5451.
 [8] HU M, WU Z, SLANINA J, et al. Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in PM_{2.5} at a coastal site in the Pearl River Delta, China[J]. Atmos Environ, 2008, 42(25): 6310-6320.
 [9] HSIEH L Y, CHEN C L, WAN M W, et al. Speciation and temporal characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} during a PM episode and a period of non-episodic pollution[J]. Atmos Environ, 2008, 42(28): 6836-6850.
 [10] 张懿华. 上海市典型霾污染过程二次无机气溶胶组分特征研究[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(S0): 7-13.