

杭州市区春节期间空气质量变化特点

洪盛茂 何 曦 祁国伟 孙鸿良 王晓熊 陈 超 徐 鸿

(浙江省环境监测站, 杭州 310007)

摘要 分析近 3 年春节期间的空气质量资料, 结果表明, 杭州市区环境空气中 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 浓度较高, 烟花爆竹燃放期间 3 种污染物出现峰值, 这与烟花爆竹燃放有关, $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的比值高于年均值。

关键词 可吸入颗粒物 细颗粒 烟花爆竹

引言

近几年我国的城市空气质量监测表明, 有 1/3 的城市空气质量在 II 级空气质量标准以内。城市空气污染物监测主要有 SO_2 、 NO_2 、 PM_{10} 3 种, 绝大多数城市在绝大多数情况下都是以 PM_{10} 为主要污染物。 PM_{10} 是一种空气动力学粒径 $\leq 10\mu m$ 的微粒, 由于这种微粒悬浮在空气中时间较长, 吸附了大量的病菌, 通过呼吸进入呼吸道并吸附在呼吸道壁引起一些呼吸道疾病。 PM_{10} 中含有更小的粒子 $PM_{2.5}$, 它的空气动力学粒径 $\leq 2.5\mu m$, 可以通过呼吸进入人体的肺泡并在肺泡中积存下来危害人体健康, 是一种危害性更大的粒子。目前我国尚无 $PM_{2.5}$ 的国家标准, 美国环境保护局 (EPA) 的标准为 $0.065 mg/m^3$ 。研究表明, $PM_{2.5}$ 是由矿物燃料燃烧后排出的细小粒子和气态污染物在环境空气中经过化学反应产生的酸性产物, 而 PM_{10} 中相对较大的粒子 (粒径在 $2.5 \sim 10\mu m$ 之间的粒子) 一般由非酸性自然物质的机械破坏作用而形成的。

世界卫生组织公布的人体健康呼吸的 PM_{10} 上限浓度为 $0.15 \sim 0.23 mg/m^3$ 。据菲律宾 2001 年《马尼拉空气质量报告》, 2000 年新年菲律宾各大城市 PM_{10} 浓度都很高, 从低的奎松城马尼拉大学区的 $0.552 mg/m^3$ 到高的马尼拉维托区的 $2.391 mg/m^3$ 。在 1996 年斯德哥尔摩水节^[1], 烟花燃放前后的空气污染水平监测结果显示, 燃放后空气中砷浓度增加

1 倍, 而汞、镉、铅、铜、锌、铬等金属的浓度增加了 500 倍。另据研究, 在较高浓度的空气中短时暴露, 留在呼吸道的颗粒物要留存 2~3 周才会慢慢消失^[2]。

1 监测仪器

杭州市区设 5 个环境监测子站, 各子站都使用瑞典 OPSIS 的 DOAS 差分吸收光谱仪系统来监测空气中的 SO_2 、 NO_2 , 这是一种非接触性的开放式长光程监测仪器, 具有稳定、精确的特点, 不需要空气采样系统, 大大减少手工参与的误差, 能对 20 多种无机和有机气态污染物作实时在线监测, 其中 SO_2 、 NO_2 污染物监测得到美国 EPA 认证 (SO_2 认证号为 EQSA-0495-101; NO_2 认证号为 EQNA-0495-102)。 PM_{10} 污染物的分析使用美国 R&P 公司生产的 RPI400(a) 仪器, 采用 TEOM 法, 这种方法常常在航天技术中使用, 根据锥形元件震荡微量天平原理。当样品空气以恒速通过采样切割器后, 沉积在置于锥形振荡器上的滤膜表面, 锥形元件持续振荡, 振荡频率由振荡器件的物理特性、滤膜本身重量以及在滤膜上的颗粒物重量决定, 由于振荡频率和滤膜本身重量为常数, 只要测量出振荡频率的变化便可计算出采集在滤膜上的颗粒物质量, 再根据采样流量、采样时间可以得出相应的颗粒物浓度。滤膜选用超细玻璃纤维滤膜, 对 $0.3\mu m$ 标准粒子的截留效率大于 99%, 这种方法也得到美国 EPA 的认可, 认证号为 EQPA-1097-079。

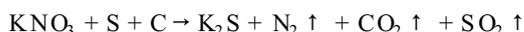
2 烟花爆竹的影响

烟花行业是个易燃易爆和易产生污染的行业,燃放时会产生高达 300dB 的噪声,同时还会产生 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_x 等污染物质,还有其它的污染物,对人体的直接伤害也很大。据印度科学家研究表明,燃放烟花爆竹,会在低层大气层产生臭氧,造成污染。因为烟花爆竹在燃放过程中会产生类似于太阳的光线,烟花外层包有金属盐混合物,燃烧时会产生光亮并散发色彩,这种金属盐燃烧时产生光谱中的高频反应与紫外线相仿,这会引引起空气中的氧原子裂解而后自行爆裂形成臭氧。

据哈尔滨监测站测算,春节期间燃放烟花爆竹产生的 NO_x 是汽车尾气的 5 倍,燃放一挂 10 000 响鞭炮所产生的 NO_x 足抵上一辆小汽车行驶 3 天所产生的废气。而象一些彩色焰火其中含各种金属盐,如红焰有锶盐,绿色则有钡盐,黄色则有钠盐等。在生产闪光雷、电光炮等烟花爆竹时还要加入镁粉、铁粉、铝粉、锑粉及无机盐。

烟花爆竹中主要填充物是黑火药,是用硝酸钾、木炭粉和硫黄粉混合而制成的。它们的经典比例一般依次为 75%、15%、10%。

黑火药着火时,发生如下反应:



硝酸钾分解放出的氧气,使木炭和硫黄剧烈燃烧,瞬间产生大量的热和氮气、二氧化碳、二氧化硫等气体,同时也有部分氮氧化物和一氧化碳产生并伴随有大量的金属盐类粉尘。

在杭州市西湖风景区进行了一年的 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 对比试验,监测数据表明, PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 在一年中有几个峰值^[3],它们出现的原因不同,本文着重分析春节期间燃放烟花爆竹时 SO_2 、 NO_2 、 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 的浓度变化,并提出一些比较有效的建议以控制春节期间的大气污染状况,改善春节期间的环境空气质量。

3 分析和讨论

选用 2002 年春节期间烟花爆竹燃放时监测到的环境空气质量数据(PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 3 种主要污染物),尤其是 2 月 11 日(阴历大年三十)18:00 至 12 日(阴历正月初一)02:00 这一烟花爆竹燃放高峰

时段的数据更能说明问题。这些数据由杭州市 5 个环境空气自动监测子站(国控点)监测得到。5 个子站分别代表工业区、居民区、商业居民交通混合区、交通枢纽区、风景区等 5 个不同的功能区。

3.1 市区 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 的平均状况

为了更好地反映春节期间烟花爆竹燃放的影响,选用 2002 年 2 月 11 ~ 13 日 3 天的环境空气质量数据(图 1),14 日(正月初三)由于烟花爆竹燃放得少,空气质量较好,故不再选用该天的数据。

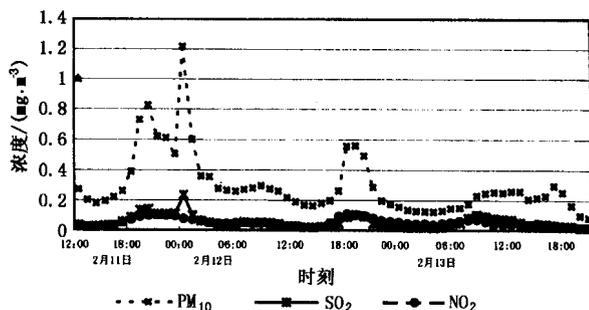


图 1 2002 年春节期间杭州市区主要污染物变化曲线

从图中看到,春节期间杭州市区空气污染物平均浓度逐时变化中有非常明显的峰值变化,尤其是 2 月 11 日 18:00 至 12 日 01:00 烟花爆竹燃放高峰,峰值变化极其显著。 PM_{10} 的小时均值浓度峰值高达 1.218 mg/m^3 ,出现在 00:00,正是烟花爆竹燃放最集中的时候,此时 SO_2 也处在高数值,浓度为 0.234 mg/m^3 。 PM_{10} 次高值为 0.827 mg/m^3 ,出现在 11 日 20:00, SO_2 也是次高值,浓度较高,为 0.14 mg/m^3 。 NO_2 的变化虽然相对较小,但仍有峰值出现。从 19:00 开始增加比较明显,到 21:00 出现峰值,浓度为 0.1 mg/m^3 。

3.2 各子站 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 变化状况

分析各子站污染物浓度变化可看出,5 个子站有不同的变化特征(图 2)。其中 2#、3# 子站的浓度变化特点大致相似,00:00 极高,小时均值最高浓度分别为 2.194 mg/m^3 和 1.667 mg/m^3 。3# 子站在商业居民交通混合区内,尤其是 2# 子站,在最大的居民区内。1# 和 4# 子站浓度最大值在 20:00 前后,为 0.95 mg/m^3 左右。5# 子站峰值仍在 00:00,为 0.8 mg/m^3 ,是 5 个子站中最低的。而在 12 日 20:00 前后,1# 至 4# 子站都有 $0.5 \sim 1 \text{ mg/m}^3$ 的峰值出现。5# 子站则几乎没有峰值,浓度都比较低,它处在杭州的西湖风景区内,居民少,受到的影响也小。

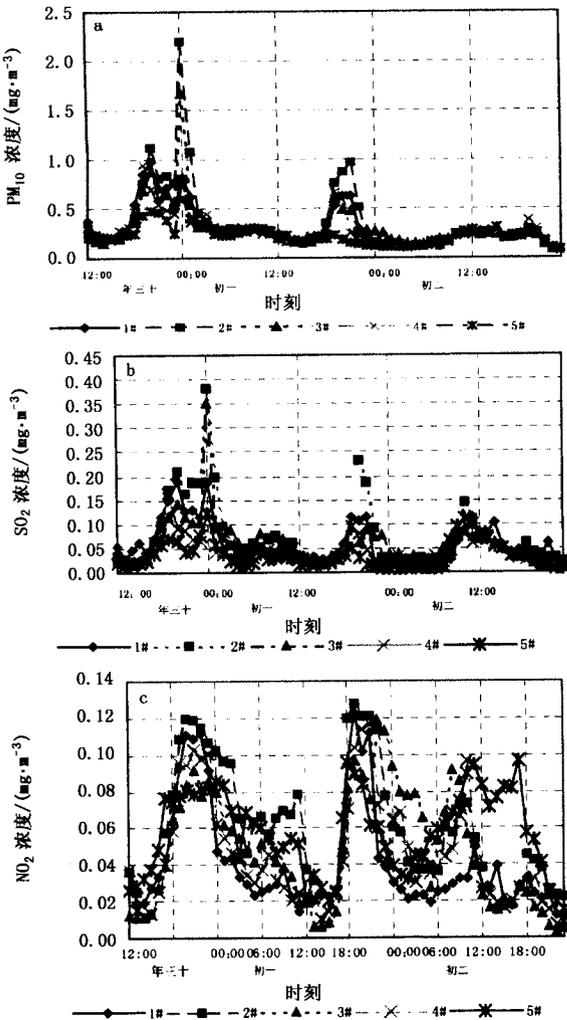


图2 2002年春节期间杭州市各子站主要污染物的浓度变化

3.3 各子站实测浓度变化

由于2#子站的PM₁₀浓度变化幅度比较大,以2#子站为例说明环境空气质量受到烟花爆竹影响后的变化特征。春节期间2#子站的实测最高浓度高达2.969 mg/m³。从整个变化情况来看,高值(浓度值大于1 mg/m³)主要集中在2个时段,一是在20:05~20:45,另一时段是在00:05~00:40。相比之下,第二时段中浓度值要大得多,它们全都大于2 mg/m³。

浓度峰期SO₂和NO₂的相关性研究表明,它们具有很好的正相关,相关系数R为0.984(N=96),呈现极其显著的正相关,回归方程为 $Y_{PM_{10}} = 4.995 X_{SO_2} + 54.83$ 。说明当PM₁₀快速增加时,SO₂也有相应的显著增加,二者存在极好的同步性,SO₂

也和PM₁₀一样,受到烟花爆竹燃放的影响极大,烟花爆竹最集中燃放的时候,SO₂也和PM₁₀一样处于浓度最高值。

各子站的PM₁₀和SO₂浓度的相关情况见表1。5个子站中以3#子站的相关性最佳,相关系数R为0.913,二者的正相关显著性最强,它们的回归方程为 $Y_{PM_{10}} = 4.21 X_{SO_2} + 184$ 。

表1 各子站高峰期PM₁₀和SO₂的相关状况

	1#	2#	3#	4#	5#	全市
相关系数	0.563	0.739	0.913	0.623	0.634	0.984
A	1.96	3.34	4.21	2.84	4.26	5.00
B	429	243	184	300	148	55

注:($Y_{PM_{10}} = A X_{SO_2} + B, N=96$)

3.4 春节烟花爆竹燃放高峰期浓度的变化

比较2000、2001和2002年除夕夜的PM₁₀浓度变化发现,3年的高峰都在00:00许,正是烟花爆竹施放的最高峰。相比之下,2002年最高,平均为0.69 mg/m³,2000年为0.38 mg/m³,2001年最低,为0.25 mg/m³。燃放期间,主浓度段为0.2~0.4 mg/m³,该浓度段百分比为40%,次高浓度段为0.4~0.6 mg/m³,百分比为20%,大于1 mg/m³的各浓度段百分比之和为9%。而在2001年春节,由于市政府禁止在杭州市区燃放烟花爆竹,空气中PM₁₀的浓度较低,主浓度段为0~0.2 mg/m³,百分比高达65%,次浓度段在0.2~0.4 mg/m³,主次浓度段的百分比之和为85%。与此有明显对比的是,在2002年春节燃放高峰期(图3),由于市政府允许在一些场地燃放烟花爆竹,致使杭州市区环境空气中PM₁₀浓度增高,主浓度段为0.4~0.6 mg/m³,百分比为30%,次浓度段为0.2~0.4 mg/m³,0.6~0.8 mg/m³浓度段也有较高的百分比,与前两年不同的是,高浓度段(大于1 mg/m³)的总和高达16%。

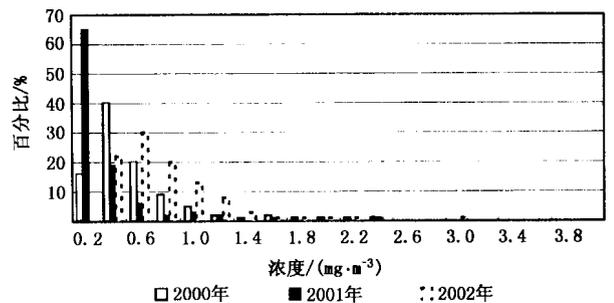


图3 春节期间PM₁₀浓度变化状况

3.5 PM₁₀中 PM_{2.5}的含量变化

在 5 # 子站对 PM₁₀和 PM_{2.5}进行 1 年的研究表明,PM_{2.5}和 PM₁₀的年均比值为 0.61,在这段烟花爆竹燃放高峰期内,PM_{2.5}/PM₁₀比值平均为 0.66,比年均比值稍大。在 19:00 以前,该比值较小,而在烟花爆竹燃放最集中的时候,比值最大,为 0.76。从烟花爆竹燃放高峰期 PM₁₀与 PM_{2.5}的相关图(图 4a)可以看到,当 PM₁₀的浓度增加时,PM_{2.5}与 PM₁₀比值也随之增加,反之亦然,二者的变化趋势大致相同。

18:00 后燃放烟花爆竹的市民开始增多,一直持续到 20:00 左右。20:00 后都在家中收看春节晚会,烟花爆竹燃放数量急剧下降,环境空气中 PM₁₀的浓度也在迅速降低,直到 00:00 前后出现燃放的高潮。在高上升幅度的同时也正是烟花爆竹燃放最多的时候,空气中 PM₁₀在 1 mg/m³ 以上高浓度的持续时间长达 100 min,人若是在这种环境中就很可能引发各种疾病,尤其是年老体弱的更是可能威胁生命。

从烟花爆竹的本身组成来看,黑火药中爆破药药粒直径 $\phi 500 \sim 1000 \mu\text{m}$,缓燃药药粒直径 $\phi 200 \sim 600 \mu\text{m}$,每个药粒又由成千上万个粉粒组成。由于现在加工工艺比较先进,为讲究效果,粉粒越来越小,药粒装填密度越来越大,爆轰速度越来越快。烟花燃放时由于体积急剧膨胀,压力猛烈增大而爆炸,爆炸时有极其丰富的 PM₁₀、PM_{2.5}。其中 K₂S、K₂CO₃、NH₄CO₃ 等金属盐产生,是 PM_{2.5}的主要成份,浓度相应较高。当烟花爆竹燃放越集中,排入环境空气中的 PM_{2.5}浓度也就越大。这些粒子对人体的健康影响很大,尤其是高浓度的环境空气中,PM_{2.5}对人的肺部影响很大。

从 2002 年春节期间烟花爆竹燃放高峰期 5 # 子站 PM₁₀与 PM_{2.5}实测值的相关图(图 4b)来看,两者的相关系数 $R^2 = 0.9948$,呈现出非常显著的正相关,表明当 PM₁₀浓度急剧增加时,PM_{2.5}的浓度也随之迅速增高,对人体的危害也大幅度增强。它们的回归方程为 $y = 0.776x - 0.0405$ 。

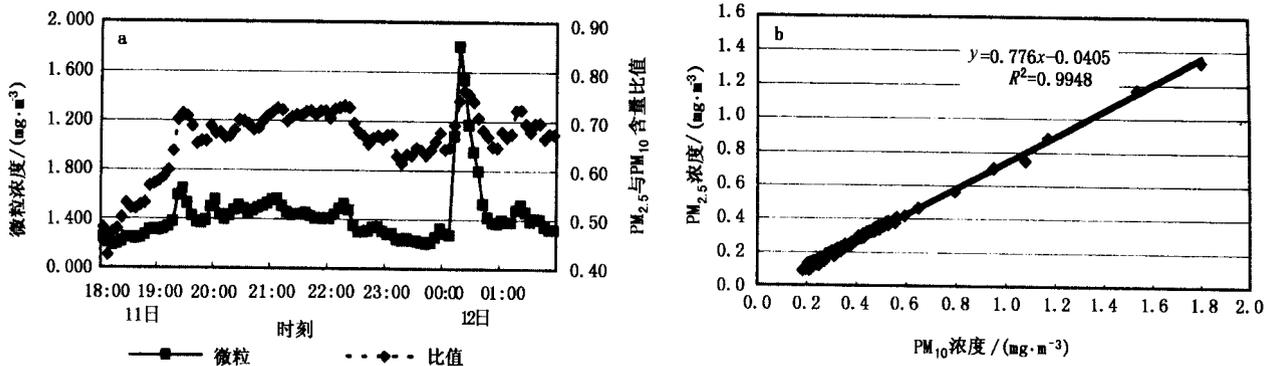


图 4 烟花爆竹燃放高峰期 PM₁₀与 PM_{2.5}的相关图

4 结论

(1) 春节期间 PM₁₀、SO₂、NO₂ 浓度大幅度增加,尤其是大年三十 18:00 至初一 02:00 之间浓度值更高,特别是 00:00,烟花爆竹燃放最集中的时候,PM₁₀的浓度值处于最高值,SO₂和 NO₂也有相类似的情况。

(2) 2000 和 2002 年春节期间的浓度峰值都比较高,2001 年由于禁止燃放烟花爆竹,该年春节期间的 PM₁₀、SO₂、NO₂ 的浓度较低,禁令的效果还是比较好的。

(3) 春节期间 PM_{2.5}/PM₁₀ 的比值较高,比它的年均比值要高 10%左右。对于 PM_{2.5}/PM₁₀ 的研究

仅在西湖风景区进行,而在居民区由于烟花爆竹的大量燃放,直接受到影响后比值变化情况可能有所不同,尚需作进一步的研究和分析。

5 对策

目前市场上销售的烟花都只适宜于室外燃放,由于安全性差,污染大,致使国内外很多城市都先后禁放烟花。

(1) 根据杭州市居民分布情况及各区域城市小环境气候等城市实际情况,实行短时间内限时限地燃放,实施总量控制。城市小环境扩散较好的区域可以适当燃放相对多一些的烟花爆竹。

(2) 研究新的材料,探索新的配方,采用新的工

艺,研制出系列无烟、无毒、无公害、环境污染小、安全性能高、效果新颖独特的安全环保型焰花,既能满足消费者的需要,又能确保生产和燃放的安全。

参考文献

1 Smith G. Fire work : Breathtaking and deadly . *Earth Islands Jour-*

nal ,2000 , (Summer) . 20 - 25

2 Smith G. Fire in the sky : A global plague . *Earth Island Journal* , 2002 , (Summer) .15 - 21

3 洪盛茂,何曦,祁国伟,等. 杭州西湖风景区微粒浓度变化特点. *中国环境监测*, 2003, 19(2) : 18 - 22

Various Characteristics of Air Quality During Spring Festival in Hangzhou Urban Area

Hong Sheng mao He Xi Qi Guowei Sun Hongliang

Cheng Chao Wang Xiaoxiong Xu Hong

(Hangzhou Environmental Monitoring Central Station , Hang Zhou 310007 , China)

Abstract : The air quality data during Spring Festivals in last three years are analyzed . The results show that the concentrations of PM_{10} 、 SO_2 and NO_2 were higher in the environmental air in the Hangzhou urban area , and reached the peaks during fire works burning . It is related to fire works burning , and the ratio of $PM_{2.5}$ to PM_{10} was higher than the annual mean .

Key words : PM_{10} , $PM_{2.5}$, fire works