陶 杰,尚鑫豪,王铭凯,等.烟花爆竹燃放对郑州市 $PM_{2.5}$ 化学组分及活性氮物种的影响 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):657-665.
Tao J, Shang X H, Wang M K, et al. Impacts of firework emissions on $PM_{2.5}$ composition and reactive nitrogen species in Zhengzhou [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):657-665.

烟花爆竹燃放对郑州市 $PM_{2.5}$ 化学组分及活性氮物种的影响

陶 杰[1],尚鑫豪[2,3],王铭凯[4],张馨元[4],王申博[2*],张瑞芹[2] (1.河南省郑州生态环境监测中心,河南 郑州 450046；2.郑州大学生态与环境学院,河南 郑州 450001；3.郑州弗迪电池有限公司,河南 郑州 451162；4.郑州大学化学学院,河南 郑州 450001)

摘要：对比分析了郑州市 2020~2023 年春节前后空气质量,利用高时间分辨率的 $PM_{2.5}$ 化学组分及活性氮气体观测数据,系统评估了 2023 年春节期间烟花燃放对 $PM_{2.5}$ 浓度及其化学组分,NH_3 与 HONO 的影响.结果表明,2020~2022 年郑州市春节前后 $PM_{2.5}$ 浓度下降了 67%,而 2023 年燃放政策放宽后 $PM_{2.5}$ 浓度同比上升了 123%,烟花集中燃放时段的 $PM_{2.5}$ 浓度显著上升至以往时段的 8.7 倍.春节 7d 假期内烟花燃放贡献了 49.6%的 $PM_{2.5}$ 浓度,其中 K^+、SO_4^{2-}和 Cl^-浓度的增幅最高.同时,烟花燃放时段有毒有害重金属元素 Al、V、Cr、Cu、Zn、Ba 和 Pb 的浓度显著增加.另一方面,烟花燃放时段 NH_3 浓度达到(18.4±8.9)μg/m^3,较非春节时段高出 1.7 倍,该变化促进了气溶胶 pH 值上升.此外,烟花燃放期间 HONO 浓度升至(1.26±0.83)×10^{-9},增幅达 72.6%;其原因可能是烟花燃放导致大气中 NO、NO_2、颗粒物及硝酸盐浓度升高,进而促进了 NO_2 的非均相转化,硝酸盐光解及均相反应,有利于 HONO 的生成.

关键词：烟花爆竹；$PM_{2.5}$；化学组分；重金属；活性氮化合物
中图分类号：X51 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)02-0657-09

Impacts of firework emissions on $PM_{2.5}$ composition and reactive nitrogen species in Zhengzhou.

TAO Jie[1], SHANG Xin-hao[2,3], WANG Ming-kai[4], ZHANG Xin-yuan[4], WANG Shen-bo[2*], ZHANG Rui-qin[2] (1.Zhengzhou Ecology and Environmental Monitoring Center of Henan Province, Zhengzhou 450046, China；2.School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China；3.Zhengzhou Fodi Battery Co., Ltd., Zhengzhou 451162, China；4.School of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：657~665

Abstract：A comparative analysis of air quality in Zhengzhou before and after the Spring Festival from 2020 to 2023 was conducted, and high time-resolution observational data on $PM_{2.5}$ chemical components and reactive nitrogen gases were utilized to systematically evaluate the impact of fireworks during the 2023 Spring Festival on $PM_{2.5}$ concentrations, its chemical composition, NH_3, and HONO. The results indicate that $PM_{2.5}$ concentrations in Zhengzhou around the Spring Festival decreased by 67% from 2020 to 2022. However, following the relaxation of fireworks restrictions in 2023, $PM_{2.5}$ concentrations increased by 123% year-on-year, with concentrations during the peak fireworks-burning period surging to 8.7 times those of previous periods. Fireworks contributed to 49.6% of $PM_{2.5}$ concentrations during the 7-day Spring Festival holiday, with the most significant increases observed in the concentrations of K^+, SO_4^{2-}, and Cl^-. Simultaneously, concentrations of toxic and hazardous heavy metal elements, including Al, V, Cr, Cu, Zn, Ba, and Pb, increased significantly during the fireworks-burning period. Furthermore, NH_3 concentrations reached (18.4 ± 8.9)μg/m^3 during this period, 1.7 times higher than during non-festival periods, a change that promoted an increase in aerosol pH values. Additionally, HONO concentrations rose to (1.26 ± 0.83)×10^{-9} during fireworks burning, representing an increase of 72.6%. This is likely because fireworks led to elevated atmospheric concentrations of NO, NO_2, particulate matter, and nitrates, which in turn promoted the heterogeneous conversion of NO_2, nitrate photolysis, and homogeneous reactions, thereby facilitating HONO formation.

Key words：fireworks；$PM_{2.5}$；chemical components；heavy metals；reactive nitrogen compounds

燃放烟花爆竹会造成大量的污染物排放,加剧空气污染.研究表明烟花爆竹燃放期间 $PM_{2.5}$ 和 SO_2 浓度上升,小时峰值可能上升 20 倍以上[1-3].此外,烟花制作过程中通常会添加 Ba、Cu、Mn、Cr 和 Pb 等重金属,用于实现焰色反应[4-5].燃放过程中,大量有毒有害金属元素被释放到大气中,导致颗粒物及重金属浓度急剧上升.通过吸入暴露,食入和皮肤接触等方式,对人体健康产生不良影响,例如肺炎,哮喘

收稿日期：2024-07-04
基金项目：国家重点研发计划项目(2024YFC3713700);郑州市 $PM_{2.5}$ 与 O_3 协同控制监测项目(20220347A)
* 责任作者, 讲师, shbwang@zzu.edu.cn

和致癌风险等[6].Liu 等[5]通过对北京 2016 和 2018 年春节期间大气重金属进行来源解析,表明 $PM_{2.5}$ 中重金属主要有 3 种来源,分别是烟花燃放,燃煤燃烧以及再悬浮扬尘和车辆排放混合源,其中烟花燃放源的浓度贡献在春节期间最大.烟花的主要化学成分还包括氧化剂(如硝酸钾 KNO_3,氯酸钾 $KClO_3$),剧烈燃烧会产生大量氮氧化物(NO_x).同时,在高温燃烧和爆炸瞬间,含氮化合物通过不充分氧化还原反应,部分转化为氨气(NH_3)[7-8].而高浓度的 NO_x 在烟花排放的富含炭黑,金属颗粒以及水溶性盐等气溶胶表面,可通过非均相反应大量生成气态亚硝酸(HONO)[9-10].生成的 HONO 在白天光解迅速,是大气 OH 自由基的关键来源之一,可强烈驱动大气氧化性,加速二次颗粒物(如硝酸盐、硫酸盐、二次有机气溶胶 SOA)的生成,间接贡献于 $PM_{2.5}$ 污染水平.多地观测研究也表明,烟花燃放期间常伴随 NH_3 浓度的显著上升和 HONO 浓度的剧烈峰值,共同构成短期的复合污染特征[11-12].因此,除颗粒物,重金属等常见污染物外,需进一步量化烟花燃放对典型活性氮物种的影响.

近年来,河南省郑州市空气质量改善显著,然而自 2021 年以来,$PM_{2.5}$ 浓度出现反弹,2024 年年均浓度达到 45μg/m^3,同比反弹 2μg/m^3.2023 年以来郑州市执行春节期间烟花爆竹限放方案[13],因此烟花爆竹燃放可能成为本地空气质量恶化的重要污染源,然而其贡献仍不清楚.本研究对郑州市 2020~2023 年春节前后的空气质量进行对比分析,进一步利用高时间分辨率 $PM_{2.5}$ 化学组分,NH_3 和 HONO 观测数据,探究 2023 年春节期间烟花燃放对 $PM_{2.5}$ 浓度,化学组分及典型活性氮物种的综合影响,提升烟花爆竹燃放对空气质量影响的认识,支撑空气质量的持续改善.

1 材料与方法

1.1 采样地点和时间

观测点位为郑州大学新校区(34°48'N,113°31'E),采样仪器位于距地面高度约 20m 的资源与材料协同创新中心天台.观测平台周边没有高大建筑的遮挡,较为开阔.该观测中心在郑州市中原区高新技术开发区,以居民区为主,周围有燃气电厂和建筑工地等工业企业.附近车流量较大,距连霍高速约 2km,距郑州西四环约 500m.综合观测时间为 2023 年 1 月 18 日~2023 年 1 月 30 日.

1.2 采样仪器

利用能量型 X 射线荧光仪(Xact-625, Cooper Environmental Services, USA)检测金属元素(Al、Si、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sn、Sb、Ba 和 Pb)浓度.为了确保数据的准确性,对在线重金属分析仪每 3 个月进行一次标准膜校订,每周清洗防尘滤网,每周测试金属棒,并在观测初期进行空白滤带测试,此外还通过自动流量校准,标准过滤器校准和 QA 检查进行日常维护.使用环境离子监测仪(URG-9000D, Thermal Science, USA)进行水溶性无机离子的连续观测.为了保证响应值的准确性和样品保留时间,仪器的标准曲线间隔两个月做一次,相关系数≥0.999.使用半连续碳分析仪(Model-4, Sunset Laboratory, USA)测量元素碳(EC)和有机碳(OC).为了确保实测值偏差小于 5%,采用蔗糖溶液对其进行校准,频率为 1 次/月[14].利用氨气分析仪(AQMS-650, Focused Photonics Inc.,China)测量 NH_3 数据,精度为± 0.4×10^{-9},检出限为 1.0×10^{-9}.使用基于长径吸收光谱法的大气 HONO 在线检测器(TiH300,Focused Photonics Inc,China)测量 HONO 浓度,仪器检测限为 10×10^{-12},响应时间为 5min.使用美国热电公司系列仪器监测环境大气中 O_3、SO_2、NO、NO_2、CO、$PM_{2.5}$ 和 PM_{10}.利用阴阳离子电荷的平均比值,重构 $PM_{2.5}$ 与观测 $PM_{2.5}$ 比值等方法对数据进行质控,观测期间二者平均值分别为 0.96 和 0.92,验证了组分数据的准确性.

1.3 数据分析方法

1.3.1 富集因子分析 为识别 $PM_{2.5}$ 中金属元素的污染来源,即人为来源和自然来源,使用富集因子法对其富集程度进行分析,以此来代表烟花爆竹燃放对金属元素浓度贡献水平.表达式如下:

$$EF=\frac{(C_i/C_R)_{气溶胶}}{(C_i/C_R)_{地壳}} \tag{1}$$

式中:$(C_i/C_R)_{气溶胶}$为气溶胶中元素 i 和参比元素 R 的质量浓度,ng/m^3;$(C_i/C_R)_{地壳}$为土壤背景中元素 i 和参比元素 R 的质量浓度,ng/m^3,通常选择化学性质稳定,人为影响较小,存在广泛且具有较低挥发性的地壳元素作为参比元素.因此选择河南省 A 层土壤元素背景值的算术平均值作为地壳元素含量的参考值,并将参比元素定为 Al[15].EF 为富集因子,EF<1,表明

地壳是这些元素的主要来源;1<EF<10,则表明人为来源和自然来源共同影响该元素;EF>10,表明人为源是该元素的主要来源.

1.3.2　多余铵的计算　NH_3 进入颗粒物中主要中和酸性离子.因此,基于酸性物质计算多余铵(Excess−NH_x)和需求铵(Required−NH_x)的浓度[16]:

$$TNH_x = 17 \times \left(\frac{[NH_4^+]}{18} + \frac{[NH_3]}{17}\right) \quad (2)$$

$$\text{Required-}NH_x = 17 \times \left(\frac{[SO_4^{2-}]}{48} + \frac{[NO_3^-]}{63} + \frac{[Cl^-]}{35.5} + \frac{[HNO_3]}{64} + \frac{[HCl]}{36.5}\right) - 17 \times \left(\frac{[Na^+]}{23} + \frac{[K^+]}{39} + \frac{[Ca^{2+}]}{20} + \frac{[Mg^{2+}]}{12}\right) \quad (3)$$

$$\text{Excess-}NH_x = TNH_x - \text{Required-}NH_x \quad (4)$$

式中:[W]表示物质的浓度,μg/m^3.

1.3.3　HONO 源汇收支分析　HONO 的源主要包括:机动车直接排放(P_{emi})、NO 和 OH 的均相反应(P_{NO+OH})、NO_2 在地面(P_{ground})和气溶胶表面($P_{aerosol}$)的非均相反应、NO_2 在地面($P_{ground+hv}$)和气溶胶表面($P_{aerosol+hv}$)的非均相光增强反应、硝酸盐的光解($P_{nitrate}$)和未知来源($P_{unknown}$).HONO 的汇主要包括光解(L_{photo})、均相反应($L_{HONO+OH}$)和干沉降(L_{dep}),其源汇收支平衡公式如下:

$$\frac{\mathrm{dHONO}}{\mathrm{d}t} = \text{sources} - \text{sinks} = \left(\begin{array}{l} P_{emi} + P_{OH+NO} + P_{ground} + \\ P_{ground+hv} + P_{aerosol} + P_{aerosol+hv} + \\ P_{nitrate} + P_{unknown} \end{array}\right) - \left(L_{photo} - L_{HONO+OH} - L_{dep}\right) \quad (5)$$

式中:$\frac{\mathrm{dHONO}}{\mathrm{d}t}$ 代表观测到的 HONO 浓度的变化率;P_x 表示 HONO 的各类源;L_y 表示 HONO 的各个汇,具体计算过程见以往研究[17].

2　结果与讨论

2.1　2020~2023 年春节前后空气质量的变化趋势

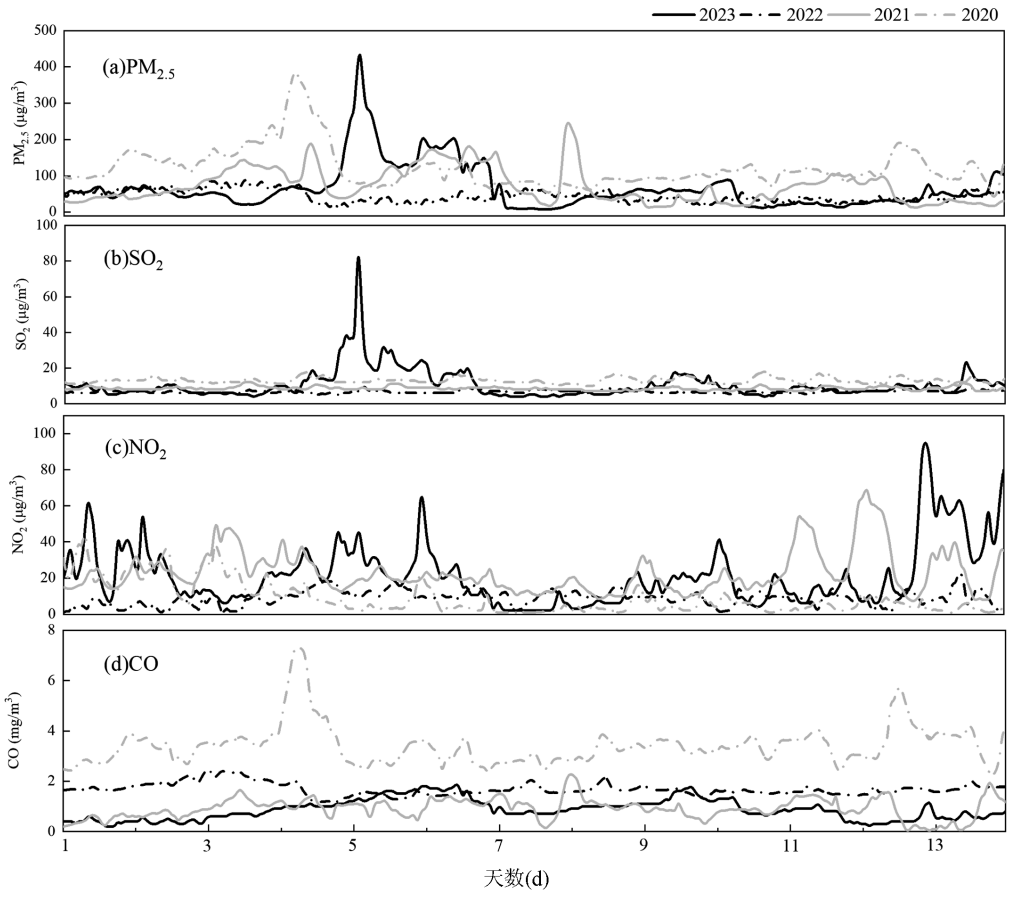


图 1　2020~2023 年春节前后(13d)郑州市 $PM_{2.5}$ 和气态污染物浓度时间序列

Fig.1　Time series of $PM_{2.5}$ and gaseous pollutant concentrations in Zhengzhou during the thirteen−day periods surrounding the Spring Festivals from 2020 to 2023

本研究中的“春节”、“非春节”和“烟花时段”分别定义为 7d 春节假期(除夕~阴历正月初六),春节假期的前 3d 和后 3d,除夕 18:00~次日 06:00.2020~ 2023 年春节前后(共 13d),如图 1 所示,郑州市的 $PM_{2.5}$ 平均浓度分别为 114(最大值 :386), 70.7(249),38(93),85(461)μg/m^3, 从 2020~2022 年下降了 67%.然而,相较于 2022 年,2023 年反弹上升了 123%.高强度的烟花燃放主要发生在除夕,如表 1 所示,2020~2023 年烟花时段郑州市 $PM_{2.5}$ 平均浓度分别为 89,52,26, 253μg/m^3, 2020~2022 年降幅达 71%,但在 2023 年明显反弹 8.7 倍.同时,2023 年烟花时段郑州市 SO_2(37μg/m^3)和 NO_2 (36.5μg/m^3)浓度同比上升 4.4 和 2.0 倍.此外,2023 年春节凌晨观测到 SO_2 的峰值浓度达到 97μg/m^3.综上所述,2023 年春节期间郑州的空气污染明显加剧,烟花爆竹燃放影响下 $PM_{2.5}$、SO_2 和 NO_2 浓度显著上升.

表 1 2020~2023 年郑州市春节和烟花时段 $PM_{2.5}$ 和气态污染物的平均浓度(μg/m^3,CO 为 mg/m^3)

Table 1 Average concentrations of $PM_{2.5}$ and gaseous pollutants in Zhengzhou during Spring Festival and firework periods (2020~2023) (μg/m³, CO in mg/m³)

年份	春节时段				烟花时段			
	$PM_{2.5}$	SO_2	NO_2	CO	$PM_{2.5}$	SO_2	NO_2	CO
2020	114	13	5.5	3.4	89	12.2	4	2.8
2021	80	8	18.2	0.98	52	8.3	16.7	0.98
2022	38	7	10.6	1.6	26	6.8	12.1	1.4
2023	85	13	17.9	1.14	253	37	36.5	1.2

从烟花成分以及大量研究报告表明烟花燃放期间钾离子浓度急剧增加.因此,K^+在研究期间被用作烟花的指标[18].如图 2 所示,春节期间郑州市 K^+平均浓度分别为 2.1,2.6,1.1,5.2μg/m^3,最大小时浓度分别为 6.8,10.0,1.9,67.7μg/m^3. 可见,2020~2022 年春节期间的 K^+浓度呈下降趋势,但是在 2023 年明显反弹,同比升高了 4.1μg/m^3,而非春节时段 K^+浓度没有特别显著的变化.值得注意的是,2023 年烟花时段的 K^+浓度显著升高,平均浓度达到了 26μg/m^3,超过前 3 年浓度值约 20 倍.结合郑州市政府在 2023 年发布的春节期间烟花爆竹燃放规定[13],证明了烟花燃放是 2023 年春节期间郑州市大气污染的重要排放源.

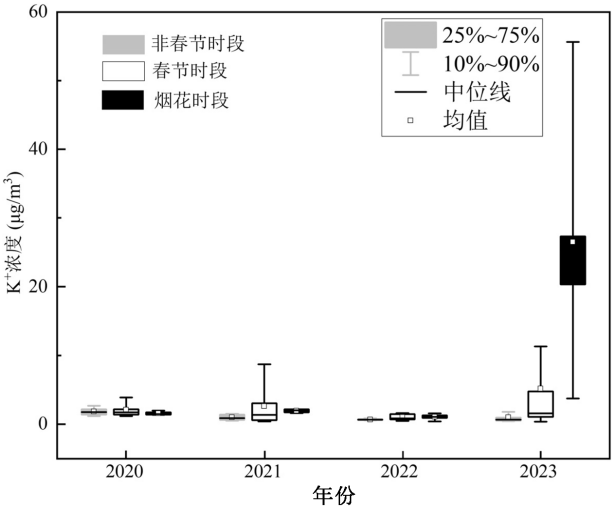


图 2 2020~2023 年郑州市非春节,春节和烟花时段 K^+浓度

Fig.2 K^+ concentrations in Zhengzhou during non−Festival, Spring Festival, and firework periods from 2020~2023

2.2 烟花燃放对 $PM_{2.5}$ 及其化学组分的影响

2.2.1 $PM_{2.5}$ 质量浓度 利用 $PM_{2.5}$ 与 CO 质量比的方法量化烟花燃放对 $PM_{2.5}$ 浓度的贡献[19]:

$$PM_{2.5}^{f} = PM_{2.5} - PM_{2.5}^{nf} = PM_{2.5} - CO \times (PM_{2.5}/CO)^{nf} \quad (6)$$

式中:$PM_{2.5}^{f}$和$PM_{2.5}^{nf}$分别是春节期间烟花和非烟花燃放产生的 $PM_{2.5}$ 浓度;$PM_{2.5}$ 和 CO 是春节期间测得的 $PM_{2.5}$ 和 CO 的浓度;$(PM_{2.5}/CO)^{nf}$ 是指非烟花燃放期间 $PM_{2.5}$ 与 CO 的平均质量浓度比(春节假期前后 3d 的平均值).

如图 3 所示,$PM_{2.5}^{f}$ 与 K^+的浓度变化趋势相似(r = 0.92,P<0.01),验证了结果的有效性.春节期间 168 个 $PM_{2.5}$ 有效小时数据中,63%的小时值受到烟花燃放的影响,$PM_{2.5}^{f}$ 平均浓度为 42μg/m^3,占春节期间 $PM_{2.5}$ 总浓度的 49.6%.烟花时段 $PM_{2.5}^{f}$ 小时浓度峰值高达 406μg/m^3,占 $PM_{2.5}$ 总浓度的 88.2%.

2.2.2 化学组分 如图 4 所示,在非春节期间,浓度较高的 Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+和 OM(OM = OC × 1.6)浓度均值分别为 2.3,3.2,10.9,6.5,8.6μg/m^3,春节和烟花时段各组分浓度大幅升高,尤其是烟花时段,分别上升了 8.8、7.0、1.6、2.3 和 4.4 倍.此外,相较于非春节时段,烟花时段 K^+、SO_4^{2-}和 Cl^-的占比分别从 3%、9%和 6%增加至 18%、15%、和 14%.同时,Ca^{2+}、NH_4^+和 NO_3^-分别由 6%、17%、29%减少至 2%、10%和 12%.综上,除 K^+外,烟花爆竹燃放同样能造成 SO_4^{2-}和 Cl^-的大幅上升,与其它地区研究结果相似[7].

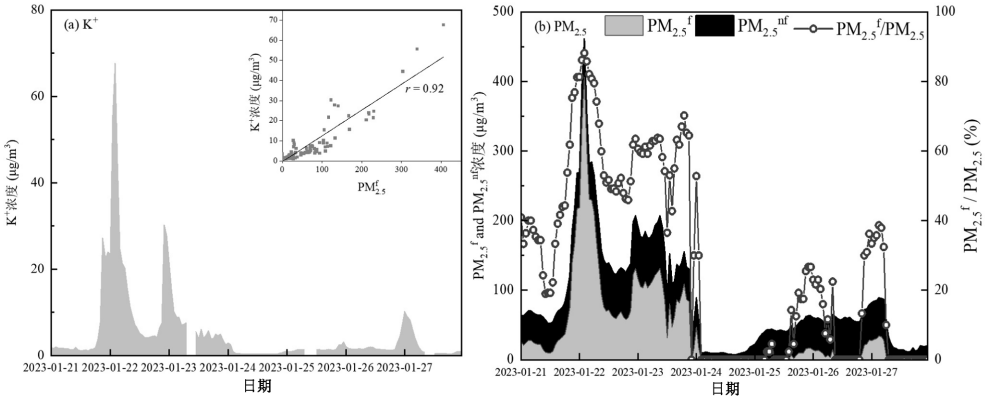


图 3　2023 年郑州市春节期间 K^+浓度和烟花爆竹燃放产生 $PM_{2.5}$($PM_{2.5}^f$)的时间序列

Fig.3　Time series of K^+ concentrations and firework-generated $PM_{2.5}$ ($PM_{2.5f}$) during the 2023 Spring Festival in Zhengzhou

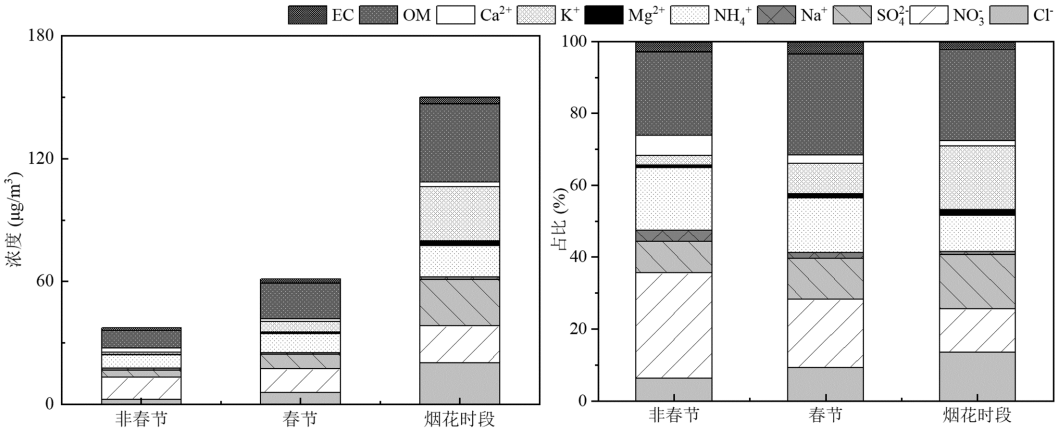


图 4　非春节,春节和烟花期间 $PM_{2.5}$ 中化学组分浓度及占比对比

Fig.4　Comparison of $PM_{2.5}$ chemical composition concentrations and proportions during non-Festival, Spring Festival, and firework periods

表2　2023 年郑州市非春节,春节和烟花时段 $PM_{2.5}$ 中金属的浓度和富集因子

Table 2　Concentrations and enrichment factors of metals in $PM_{2.5}$ during non-Festival, Spring Festival, and firework periods in Zhengzhou in 2023

元素	非春节		烟花时段		春节	
	均值(μg/m³)	EF	均值(μg/m³)	EF	均值(μg/m³)	EF
Al	1.934	1	16.116	1	3.748	1
Si	3.548	/	3.643	/	1.501	/
K	1.274	2.3	41.011	9.1	6.878	6.5
Ca	1.776	3.9	1.562	0.4	0.863	1
V	0.002	1	0.016	0.8	0.008	1.7
Cr	0.006	3.1	0.066	4.4	0.012	3.4
Mn	0.343	20.1	0.141	1	0.072	2.2
Fe	3.307	3.8	1.192	0.2	0.891	0.5
Ni	0.007	8.4	0.005	0.7	0.003	2
Cu	0.028	42.1	0.955	173.6	0.158	123.7
Zn	0.044	20.2	0.266	14.7	0.084	20
As	0.012	35.4	0.018	6.7	0.018	28.7
Se	0.001	174.6	0.003	45.8	0.004	265.1
Ba	0.057	4.1	3.506	30.7	0.515	19.4
Pb	0.019	24.8	0.232	36.6	0.056	38.3
Cd	0.003	1226.3	0.005	197.6	0.004	697.7

2.2.3　重金属　由表 2 可见,相较于非春节时段,烟花时段 Al、V、Cr、Cu、Zn、Ba 和 Pb 等有毒有害重金属元素的浓度均值显著升高,是非春节期间的 8~61 倍,对人体可能造成明显危害.此外,上述元素中 Ba 在烟花时段由轻度富集转向了中度富集,而 Cu 由中度富集转向了重度富集,表明 Ba 和 Cu 受烟花燃放的影响显著,主要原因是烟花制作过程中通常加入上述金属元素使其发生焰色反应[7].

2.3　烟花爆竹对典型活性氮化合物的影响

2.3.1　大气氨　烟花爆竹在高温燃烧和爆炸瞬间,含氮化合物通过不充分氧化还原反应,部分转化为氨[7-8].烟花燃放可能导致颗粒物中 K^+、SO_4^{2-}、Cl^- 等组分构成发生显著变化,进而通过气粒分配作用影响 NH_3 浓度.如表 3 所示,烟花时段 NH_3 平均浓度达到(18.4±8.9)μg/m³,分别是春节和非春节时段的 1.3 和 1.7 倍,高于以往郑州市在冬季重污染过程

(14.4μg/m^3)[20]及四季观测平均数据(17.9μg/m^3)[21],表明烟花燃放时段郑州市大气 NH_3 浓度显著上升.

气粒分配值 $\varepsilon(NH_4^+) = [NH_4^+]/([NH_4^+] + [NH_3])$ 计算结果表明,烟花时段 $\varepsilon(NH_4^+)$均高于春节和非春节时段,表明 NH_3 向 NH_4^+转化程度加大,可能与颗粒物组分变化有关.根据公式 2~4,计算颗粒物需求 NH_x和多余 NH_x浓度见表3,相较于非春节时段,烟花时段二者分别上升了 10.5 和 6.3μg/m^3.上述结果表明烟花爆竹燃放导致颗粒物组分对 NH_3 的需求量增加显著,可能与颗粒物中阴离子如 SO_4^{2-},Cl^-等浓度大幅上升有关.因此,大气中 NH_3 浓度的上升可能是受烟花爆竹一次排放的影响,加之该时段夜间边界层稳定,不利于污染物扩散.

研究表明颗粒物 pH 值的上升与大气 NH_3 浓度密切相关,尤其是多余 NH_x 的浓度[20].采用 ISORROPIA-II 热力学模型估算颗粒 pH 值,结果表明烟花燃放时段颗粒物 pH 值高达 5.9,相较于非春节时段上升 1.1 个单位,高于以往郑州市重污染过程中计算结果(4.5)[20].除了 NH_3 影响外,烟花爆竹燃烧排放的 K^+、Mg^{2+}等非挥发性阳离子浓度上升,同样能够促进颗粒物 pH 值的上升[22].

表 3 烟花爆竹燃放对氨气,铵根及相关统计值的影响

Table 3 Impact of fireworks emissions on gaseous ammonia (NH_3), particulate ammonium (NH_4^+), and associated statistical parameters

物种	非春节	春节	烟花时段
NH_3(μg/m^3)	10.8±5.0	14.1±7.6	18.4±8.9
NH_4^+(μg/m^3)	6.1±5.7	10.4±5.2	15.2±7.1
TNH_x(μg/m^3)	16.9±8.6	24.6±9.4	33.6±14.8
$\varepsilon(NH_4^+)$	0.36±0.21	0.43±0.10	0.45±0.10
需求 NH_x(μg/m^3)	3.1±1.9	8.2±3.2	13.6±5.3
多余 NH_x(μg/m^3)	13.7±5.1	16.4±8.6	20.0±8.1
pH 值	4.8±0.9	5.3±1.2	5.9±0.7

2.3.2 气态亚硝酸 为进一步评估烟花爆竹燃放对大气 HONO 的影响,根据图 3 中 $PM_{2.5}{}^f$浓度特征,将 2023 年春节假期划分为烟花爆竹燃放期(1 月 22 日~23 日)和燃放后期(1 月 24 日~27 日).春节期间 HONO 的浓度变化范围为(0.25~4.16)×10^{-9},平均值为(1.00±0.70)×10^{-9}.相较于燃放后期(0.73±0.41)×10^{-9},烟花爆竹燃放期 HONO 浓度上升了 72.6%,达到(1.26±0.83)×10^{-9},高于郑州市以往报道值[0.62±0.53]×10^{-9}][17].两个时期 HONO 浓度日变化特征如图 5 所示,日落后由于光照强度衰减和边界层的稳定,HONO 浓度开始逐渐积累,烟花爆竹燃放期和燃放后期分别在早晨 8:00 和 7:00 达到峰值(2.24×10^{-9})和(1.10×10^{-9}),由于日出后的光解作用,HONO 浓度迅速减少,并在日落前保持较低水平,均在 16:00 达到谷值 0.44×10^{-9} 和 0.43×10^{-9}.相较于燃放后期,烟花爆竹燃放期夜间(19:00~5:00)和白天(6:00~18:00)HONO 平均浓度的增幅分别达到 91%和 57%.

NO_x 是 HONO 生成的重要前体物,从图 5 中可以看出,烟花爆竹燃放期 NO 和 NO_2 浓度均高于燃放后期,增幅分别达到 46%和 38%.结合表 1 中 2023 年春节前后 NO_2 浓度的大幅增长,可见烟花爆竹燃放同样是 NO_x 的典型排放源,可能来自烟花爆竹中的氧化剂如硝酸钾 KNO_3 或燃料组分如硫磺,木炭,树脂等燃烧反应[1].HONO/NO_2 通常作为反映 NO_2 向 HONO 非均相转化程度的指标[17],如图 5 所示.相较于燃放后期(0.023),烟花爆竹燃放期 HONO/NO_2 平均值达到 0.03,增幅为 31%,凌晨 3:00~8:00 期间增幅更为显著(67%).上述结果表明烟花爆竹燃放期 HONO 浓度大幅上升可能与 NO_x 浓度的上升有关,其中 NO_2 向 HONO 的非均相转化明显增强.

利用 HONO 的源汇收支分析进一步探究烟花爆竹燃放期 HONO 浓度上升的主要影响因素,如图 6 所示.烟花爆竹燃放期和燃放后期白天 HONO 主要来源为硝酸盐的光解反应与 NO_2 在气溶胶表面的非均相光增加反应,主要汇为光解反应.如图 6 所示,相较于燃放后期,烟花爆竹燃放期白天除均相反应减少外,其他反应均有所升高,尤其是硝酸盐的光解和 NO_2 在地表和气溶胶的非均相转化升高最为显著,分别增加了 0.34×10^{-9}/h、0.03×10^{-9}/h 和 0.07×10^{-9}/h.从图 4 中可知烟花时段硝酸盐浓度明显上升,能够显著提升硝酸盐光解反应产生 HONO[23].结合图 5 来看,烟花爆竹燃放期 NO_2 和 $PM_{2.5}$ 浓度升高,为 NO_2 在地表和气溶胶表面的非均相反应提供更多的前体物及反应介质,进而促进了 HONO 的生成[24-26].均相反应生成速率下降可能原因是烟花爆竹燃放期 $PM_{2.5}$ 浓度升高,引起光强减弱,进而光化学反应减少导致 OH 自由基浓度的下降,与图 5 中 O_3 浓度特征一致[27-28].

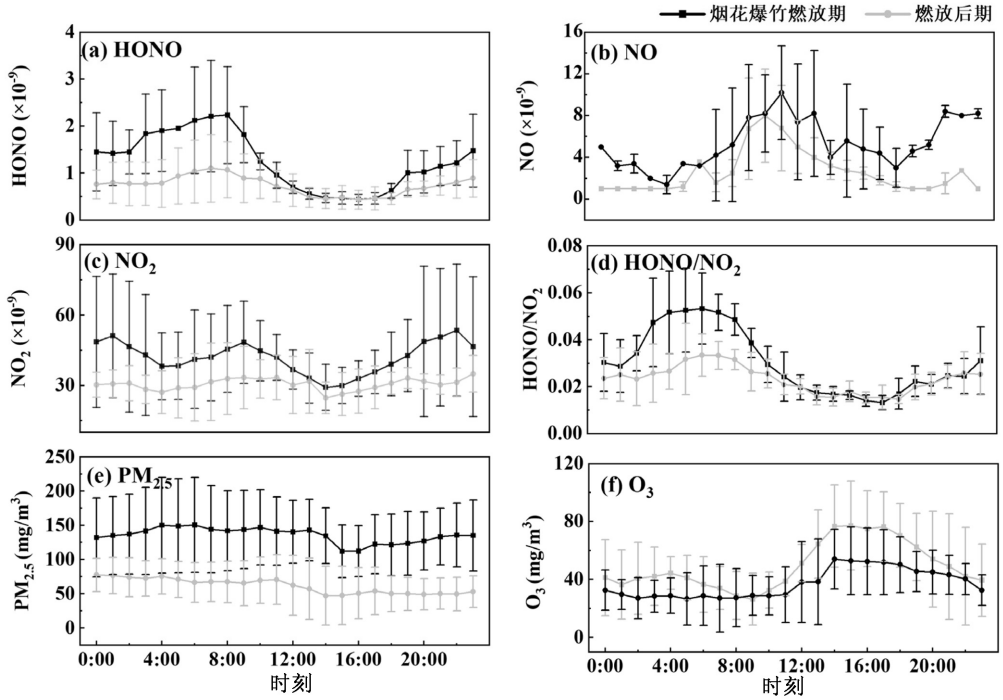


图 5　烟花爆竹燃放期和燃放后期 HONO,NO,NO_2,HONO/NO_2,$PM_{2.5}$ 和 O_3 的日变化特征

Fig.5　Diurnal variation characteristics of HONO, NO, NO_2, HONO/NO_2, $PM_{2.5}$, and O_3 ratio during firework burning and post−firework periods

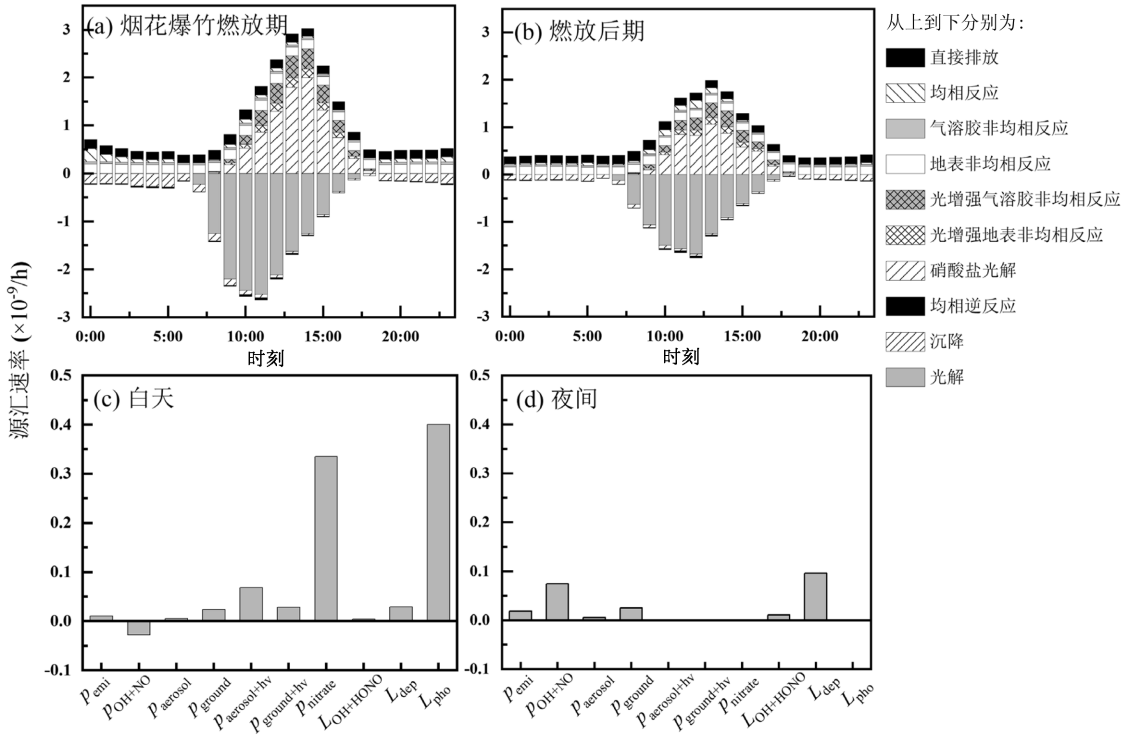


图 6　烟花爆竹燃放中和后期 HONO 源汇收支及白天和夜间源汇差值

Fig.6　HONO source and sink budgets during and after fireworks discharge, and the difference between daytime and nighttime sources and sinks

烟花爆竹燃放期和燃放后期夜间 HONO 主要来源为直接排放和 NO_2 的地面非均相反应,主要汇为干沉降.相较于燃放后期,烟花爆竹燃放期夜间(图 6)各个源速率均上升,增幅最高为均相反应,增加了

0.07×10^{-9}/h.此外,NO_2 在地表和气溶胶的非均相反应分别增加了 0.02×10^{-9}/h 和 0.01×10^{-9}/h.均相反应的上升可能与夜间 NO 浓度的大幅增加密切相关(图 5)[29].与白天相似,夜间NO_2的非均相反应上升可能主要受 NO_2 浓度及气溶胶表面积浓度增大的影响.综上可见,烟花爆竹燃放能够通过排放 NO_x 和颗粒物,进而促进 HONO 的生成.

3 结论

3.1 2020~2022 年郑州市春节前后 $PM_{2.5}$ 平均浓度下降了 67%,而 2023 年反弹上升了 123%.此外,2023 年烟花时段 NO_2 和 SO_2 浓度同比上升 4.4 和 2.0 倍.

3.2 2023 年春节期间烟花燃放排放的 $PM_{2.5}$ 占 $PM_{2.5}$ 总浓度 49.6%,其中对 $PM_{2.5}$ 中的 K^+、SO_4^{2-}和 Cl^-影响最显著.此外,烟花时段 Al、V、Cr、Cu、Zn、Ba 和 Pb 等有毒有害重金属元素的浓度显著升高,是非春节期间的 8~61 倍.

3.3 烟花时段 NH_3 浓度达到(18.4±8.9)μg/m^3,分别是春节和非春节时段的 1.3 和 1.7 倍,加之 K^+、Mg^{2+}等非挥发性阳离子浓度的上升,促进了颗粒物 pH 值的上升.

3.4 烟花爆竹燃放能够促进大气中 NO,NO_2,颗粒物及硝酸盐浓度的升高,进而有利于 NO_2 的非均相转化,硝酸盐光解,均相反应等生成 HONO,导致大气 HONO 浓度的上升.

参考文献:

[1] 吕文丽,张 凯,曹 晴,等.烟花爆竹燃放对大气污染物及 $PM_{2.5}$ 组分影响 [J]. 中国环境科学, 2020,40(8):3303-3311.
Lv W L, Zhang K, Cao Q. Impacts of fireworks burning on atmospheric pollutants and water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ [J]. China Environmental Science, 2020,40(8):3303-3311.

[2] 杨志文,吴 琳,元 洁,等.2015 年春节期间天津烟花爆竹燃放对空气质量的影响 [J]. 中国环境科学, 2017,37(1):69-75.
Yang Z W, Wu L, Yuan J, et al. Effect of fireworks on the air quality during the Spring Festival of 2015 in Tianjin City [J]. China Environmental Science, 2017,37(1):69-75.

[3] 冯小琼,陈军辉,尹寒梅,等.2019~2022 年成都市春节期间烟花爆竹燃放对空气质量影响分析 [J]. 环境科学, 2023,44(2):680-690.
Feng X Q, Chen J H, Yin H M, et al. Analysis of the impact of fireworks on air quality during the Spring Festival in Chengdu from 2019 to 2022 [J]. Environmental Science, 2023,44(2):680-690.

[4] Kumar M, Singh R K, Murari V, et al. Fireworks induced particle pollution: A spatio-temporal analysis [J]. Atmospheric Research, 2016, 180:78-91.

[5] Liu J, Chen Y, Chao S, et al. Levels and health risks of $PM_{2.5}$-bound toxic metals from firework/firecracker burning during festival periods in response to management strategies [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019,171:406-413.

[6] Kong S, Li X, Li L, et al. Variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric $PM_{2.5}$ during winter haze period around 2014 Chinese Spring Festival at Nanjing: Insights of source changes, air mass direction and firework particle injection [J]. Science of the Total Environment, 2015,520:59-72.

[7] Kong S F, Li L, Li X X, et al. The impacts of firework burning at the Chinese Spring Festival on air quality: insights of tracers, source evolution and aging processes [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015,15(4):2167-2184.

[8] Lin C C. A review of the impact of fireworks on particulate matter in ambient air [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2016,66(12):1171-1182.

[9] Stutz J, Alicke B, Ackermann R, et al. Relative humidity dependence of HONO chemistry in urban areas [J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2004,109(D3):D03307.

[10] Yu Y, Cheng P, Li H, et al. Budget of nitrous acid (HONO) at an urban site in the fall season of Guangzhou, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2022,22(13):8951-8971.

[11] Wu C, Wang G, Wang J, et al. Chemical characteristics of haze particles in Xi'an during Chinese Spring Festival: Impact of fireworks burning [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018,71:179-187.

[12] Liu Y, Ni S, Jiang T, et al. Influence of Chinese New Year overlapping COVID-19lockdown on HONO sources in Shijiazhuang [J]. Science of The Total Environment, 2020,745:141025.

[13] 郑州市人民政府,2023.要闻动态 [EB/OL]. https://www.henan.gov.cn/2023/01-17/26754-56.html.
Zhengzhou Municipal People's Government, 2023. News and Updates [EB/OL]. https://www.henan.gov.cn/2023/01-17/26754-56.html.

[14] Jamhari A A, Latif M T, Wahab M I A, et al. Seasonal variation and size distribution of inorganic and carbonaceous components, source identification of size-fractioned urban air particles in Kuala Lumpur, Malaysia [J]. Chemosphere, 2022,287:132309.

[15] 魏复盛,陈静生,吴燕玉,等.中国土壤环境背景值研究 [J]. 环境科学, 1991,12(4):12-19.
Wei F S, Chen J S, Wu Y Y, et al. Research on background values of soil environment in China [J]. Environmental Science, 1991,12(4): 12-19.

[16] Song S, Gao M, Xu W, et al. Fine particle pH for Beijing winter haze as inferred from different thermodynamic equilibrium models [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018,18(10):7423-7438.

[17] Wang M, Wang S, Zhang R, et al. Exploring the HONO source during the COVID-19pandemic in a megacity in China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2025,149:616-627.

[18] Wang W, Zhou H, Gao Y, et al. Chemical composition and morphology of $PM_{2.5}$ in a rural valley during Chinese New Year's Eve: Impact of firework/firecracker display [J]. Atmospheric Environment, 2024,318:120225.

[19] 王 哲,王自发,郑海涛.一种评估烟花爆竹燃放对大气 $PM_{2.5}$ 影响的新方法 [J]. 中国环境监测, 2014,30(3):31-36.

Wang Z, Wang Z F, Zheng H T. A new method to estimate the impacts of fireworks on airborne $PM_{2.5}$ [J]. Environmental Monitoring in China, 2014,30(3):31−36.

[20] Wang S, Wang L, Li Y, et al. Effect of ammonia on fine−particle pH in agricultural regions of China: comparison between urban and rural sites [J]. Atmos Chem Phys, 2020,20(5):2719−2734.

[21] 计　尧.郑州市大气氨排放、时空变化及污染特征研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2022.
Ji Y. Study on the emission inventory, spatiotemporal variation and pollution characteristic of atmospheric ammonia in Zhengzhou [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2022.

[22] Allen H M, Draper D C, Ayres B R, et al. Influence of crustal dust and sea spray supermicron particle concentrations and acidity on inorganic NO_3^- aerosol during the 2013 Southern Oxidant and Aerosol Study [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015,15(9):13827−13865.

[23] Bao F, Li M, Zhang Y, et al. Photochemical aging of Beijing urban $PM_{2.5}$: HONO production [J]. Environmental Science & Technology, 2018,52(11):6309−6316.

[24] Liu Z, Wang Y, Gu D, et al. Evidence of reactive aromatics as a major source of peroxy acetyl nitrate over China [J]. Environmental Science & Technology, 2010,44(18):7017−7022.

[25] Vandenboer T, Brown S, Murphy J, et al. Understanding the role of the ground surface in HONO vertical structure: High resolution vertical profiles during NACHTT−11 [J]. Journal of Geophysical Research−Atmospheres, 2013,118(17):10155−10171.

[26] Gerecke A, Thielmann A, Gutzwiller L, et al. The chemical kinetics of HONO formation resulting from heterogeneous interaction of NO_2 with flame soot [J]. Geophysical Research Letters, 1998,25(13):2453−2456.

[27] Kleffmann J, Gavriloaiei T, Hofzumahaus A, et al. Daytime formation of nitrous acid: a major source of OH radicals in a forest [J]. Geophysical Research Letters, 2005,32(5):L05818.

[28] Alicke B, Platt U, Stutz J. Impact of nitrous acid photolysis on the total hydroxyl radical budget during the limitation of oxidant production/pianura padana produzione di ozono study in Milan [J]. Journal of Geophysical Research−Atmospheres, 2002,107(D22):LOP 9−1−LOP 9−17.

[29] Lu K, Rohrer F, Holland F, et al. Observation and modelling of OH and HO_2 concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012,12(3):1541−1569.

作者简介：陶　杰(1976−),男,河南新野人,高级工程师,学士,主要研究方向为大气污染研究与控制.发表论文 5 篇.363428151@qq.com.