

# 沿海区域酸雨监测点位的优化

肖 健

(漳州市环境监测站, 福建 漳州 363000)

**摘 要:** 福建省漳州市对优化酸雨监测点位的原则、方法进行了探讨性的选择。通过对 2004 年 1 月—10 月有效酸雨样品监测的统计与分析, 提出监测点位优化的成效取决于对数据的分析和采纳, 对统计指标判别和筛选, 以及最佳监测点位选择必须具备相应的条件。最终采用综合性方法确定了漳州地区有代表性的酸雨监测点位是 3 个。

**关键词:** 酸雨监测; 监测点位; 优化; 漳州市

中图分类号: X830.1 文献标识码: C 文章编号: 1006-2009(2005)04-0035-04

按 GB 13580 2-1992《大气降水样品的采集与保存》规定, 酸雨设点需从兼顾城市、农村和清洁对照点的功能区考虑。但实际情况是, 有些地方在酸雨监测点位的布设上往往以城市为主<sup>[1]</sup>, 区域代表性不足, 无法全面反映区域性酸雨的真实情况。现以漳州市为例, 对沿海区域酸雨监测点位优化布点。

## 1 布点与监测

大气环境是一个复杂的系统, 就某一特定区域而言, 降水 pH 值的时空分布会受到大气传输与沉降, 气象因素的随机变化和前体污染物排放及其交互作用、地理、土壤条件等因素的影响。研究表明, 酸雨的形成既受到本地污染源的影响, 又有高空远距离输送源的作用, 在中小尺度地理区域, 酸雨分布往往差异明显, 不同地域背景下的雨水化学成分分布不均匀<sup>[2]</sup>。因此, 漳州市辖区是采用网格划分方法设点监测。

### 1.1 漳州市酸雨形势

福建省漳州市位于中国东南沿海, 北面为厦门市, 西面为龙岩市, 南面为广东省潮汕地区, 东南面临海。全市总人口 460 万, 其中漳州市区人口 30 万, 陆域面积 12 600 km<sup>2</sup>。由于所处的地理纬度较低, 又濒临太平洋, 受海洋气团影响, 故有南亚热带季风气候, 区域内年平均温度 21.3℃, 降雨量充沛且较为均衡, 年平均降雨量在 1 453 mm ~ 1 612 mm 之间。境内以丘陵山区为主, 具有非常优越的生态环境, 森林覆盖率为 62.1%, 农业经济发展水平较高, 工业规模不大且集中在城镇<sup>[3]</sup>。然而, 漳州市辖区内八县二区一市, 都处在国家酸

雨控制区范围内<sup>[4]</sup>。

### 1.2 布点网格设计

国家酸雨控制区域的范围约 120 km × 100 km, 通过对以往各县、市酸雨监测数据的时空相关性和污染源强分析<sup>[4]</sup>, 从误差估计及相应酸度变化尺度的等精度方面考虑, 网格划分大致为 35 km ~ 40 km, 根据农林业自然分区, 全市共设了 9 个网格, 见图 1。

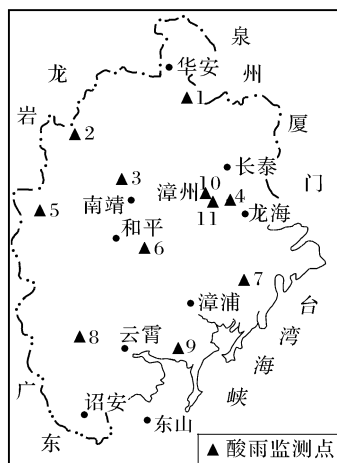


图 1 漳州市酸雨采样点位

网格内, 设置在乡村采样点周围 5 km 内无开发建设和局地工业污染源。另外, 在漳州城区 (简称市区) 和郊区 (简称九湖) 也各设置了 1 个监测点位, 以了解优化选点方法的区域有效性, 甄别和回避城市点源的影响。此两点受城市局地大气污

收稿日期: 2004-12-04; 修订日期: 2005-04-12

作者简介: 肖 健 (1953-), 男, 福建漳州人, 工程师, 大学, 从事环境监测与管理工作。

染影响, 代表区域有限, 也不符合区域网格设点要求, 故监测结果仅作为城市对照点的参考数据。

### 1.3 监测结果统计

在酸雨监测中, 采取了有效样品筛选法 (即为了获得网格间样本较好的分辨性和可比性, 剔除了小尺度的局部降雨样品), 主要选择在同一天气系统 (静止峰、低压以及台风) 影响下出现的大范围 (占网格数一半以上) 降雨作为有效统计样品, 这些样品可以代表全年降雨量的 80% 以上。根据漳

州市降雨的长年观测结果, 11 月—12 月基本没有降雨, 故采样时间安排在 2004 年 1 月—10 月。

样品采集过滤后就地速冻保存, 隔日寄运至漳州市环境监测站统一对 pH 值, 电导率和  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$  等 9 项离子分析。各网格获得的有效样品数为 37 个~46 个, 全市共有统计样品 351 个。pH、电导率及离子平均值均采用雨量加权法计算, 统计结果见表 1。

表 1 漳州市 2004 年 1 月—10 月有效酸雨样品结果统计

编号	点位	酸雨率 %	pH		电导率		离子	
			$\bar{X}$	CV <sup>④</sup>	$\bar{X}$	CV <sup>④</sup>	$\bar{X}$	CV <sup>④</sup>
1	西陂	96	5.23	0.12	61.0	0.69	137	0.90
2	书洋	96	4.32	0.14	58.5	0.75	112	0.93
3	岩前	78	4.60	0.14	60.4	0.60	95	0.71
4	颜厝	27	4.63	0.21	39.2	0.79	89	0.89
5	南坑	47	5.03	0.14	52.2	0.65	111	0.78
6	程溪	85	4.76	0.21	66.7	0.69	140	0.82
7	前亭	44	5.03	0.14	46.6	0.60	104	0.82
8	安厚	68	4.57	0.12	50.3	1.15	78	0.71
9	杜浔	80	4.44	0.19	55.3	0.62	144	0.74
	平均 <sup>①</sup>	69	4.74	0.15	55.2	0.72	115	0.81
10	市区	24	5.47	0.11	68.2	0.98	155	1.20
11	九湖 <sup>②</sup>	38	5.26	0.08	75.2	0.83	184	1.28
	平均 <sup>③</sup>	31	5.37	0.10	71.2	0.90	167	1.23

① 1 至 9 号网格点统计值; ② 距市区约 4 km; ③ 10 至 11 号非网格点统计值; ④ 变异系数, 用百分数表示。

## 2 监测点位优化

### 2.1 监测点位优化参数的设计

监测点位优化的成效取决于对数据的分析和采纳, 以及对统计指标判别和筛选。

#### 2.1.1 pH 平均值指标

酸沉降量是环境因子复杂因素相互作用的结果, 为反映酸雨总体水平, 选择了 pH 加权均值指标。表 1 的各网格点酸雨率分布在 27%~96% 之间, 平均酸雨率 69%, pH 加权均值分布在 4.32~5.23 之间, 网格 pH 均值为 4.74 相邻点位的 pH 值在地理分布上表现出较大差异, 而漳州市区和郊区点的 pH、电导率、9 项离子的平均值均明显高于全市各网格点的监测值。

#### 2.1.2 电导率指标的选择

降水电导率是了解降水中可溶性化学成分效果理想且快捷的方法, 降水电导率值是大气清洁度的重要指标<sup>[5]</sup>。电导率监测结果与离子总量相关

性显著<sup>[5]</sup>,  $r = 0.743$  基本属正态分布, 见图 2。

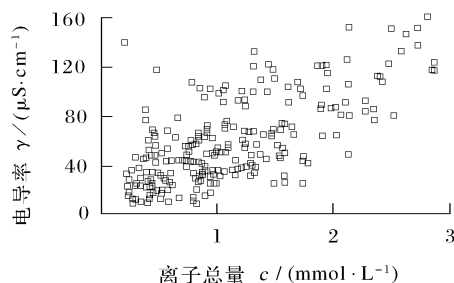


图 2 电导率与离子总量相关性

#### 2.1.3 雨水中重要离子指标选择

漳州市降雨中离子之间相关系数见表 2。

从表 2 可见, 单个离子与 pH 值之间无显著关系, 这与我国许多地区一样。酸度是各离子平衡的结果, 是综合性的指标, 它取决于进入雨水中酸碱物质的相对含量, 而不取决于它们的绝对含量。各

表 2 漳州市降雨中离子之间相关系数

项目	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
H <sup>+</sup>	0.104	-0.066	-0.053	0.082	0.101	0.162	0.196	0.032	-0.005
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		0.058	0.044	0.356	0.062	0.502	0.625	0.042	-0.004
Na <sup>+</sup>			0.200	0.390	0.458	0.182	0.145	0.687	0.052
K <sup>+</sup>				0.124	0.158	0.065	0.005	0.637	0.028
Ca <sup>2+</sup>					0.432	0.403	0.397	0.258	0.147
Mg <sup>2+</sup>						0.342	0.216	0.510	0.056
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>							0.494	0.161	0.096
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>								0.152	-0.001
Cl <sup>-</sup>									0.034

项离子间的相关性由大到小,依次是 Na<sup>+</sup>—Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>—Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>—NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>—Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>—SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>—SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>—NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等,而前 3 项离子的相关性,表明降水受到海洋气溶胶影响。

为了选出对降水 pH 值意义较大,且更为有效的离子参与统计筛选,选择了 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 4 项离子作为雨水受大气污染影响的代表性指标。选择依据为:

(1) Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 不作为选择指标,因为气溶胶成分不是构成酸雨污染的主要因子<sup>[6]</sup>,而 F<sup>-</sup> 离子贡献率低,仅占阴离子总量的 2.2%,也不作为选择指标;

(2) 被选出的 4 项离子中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 主要来源于大气污染物,与海洋无关,相关研究也表明<sup>[7]</sup>,NO<sub>x</sub> 是闽南地区酸沉降形成的重要致酸前体物之一,主要来源于当地的污染源排放;

(3) 福建省酸雨研究表明,局地污染源贡献占了 40%,而主要污染物为 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 和起 pH 缓冲作用的颗粒物<sup>[8]</sup>,其中 Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 是碱性物质的主要组成部分;

(4) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 监测结果之和与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 监测结果之和的比值被用来反映降水酸化程度的定性度量,比值增加表明酸度减小,即 pH 值增加<sup>[9]</sup>,统计结果表明,雨水 pH 值与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 监测结果之和与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 监测结果之和的比值之间存在相关性,  $r = 0.508$  属于正态分布。

#### 2.1.4 变异系数参数的选择

在多日连续降雨天气下,各点位大气污染物被充分洗涤,电导率、各项离子变异系数会发生由大到小的趋势变化,各点数值差异趋于相同<sup>[4]</sup>。从表 1 可见,漳州城区及郊区的变异系数与全市网格数值相比,偏离明显,此结果提示了变异系数可作

为对面源与大气污染点源区别的特征指标。变异系数也是模拟总体离散程度的指标,由于酸雨点位的优化与通常的大气点位优化不同,网格间相关性较差,随机性明显,同时,由于缺乏直接连带关系,使反映整体水平起伏波动趋势的代表性也较差,故只能模拟降水酸度和化学组成的总体(正态)分布状况。以上为选择变异系数的 3 个原因。

#### 2.2 最佳监测点位选择

最佳监测点位选择,必须具备的条件为:

(1) 与全市各网格点均值比较,优选点 pH 均值不大于 5%,变异系数不大于 10%;

(2) 与全市各网格点均值比较,优选点电导率及离子均值不大于 10%,变异系数不大于 10%。

#### 2.3 最佳监测点数确定

确定最佳监测点数,就是以最少的投资控制最少的监测点,即能反映区域的整体污染水平和污染趋势,从某种意义上说,最佳监测点数就是要确定的最少监测点数<sup>[10]</sup>。根据地理分布变异系数法和抽样论法,求出酸雨最少监测点数的计算公式为:

$$n = \left[ \frac{t \cdot s}{\Delta} \right]^2 \left[ 1 + \frac{D}{N} \left( \frac{t \cdot s}{\Delta} \right)^2 \right]$$

式中:  $n$ ——最少监测点;

$t$ ——置信水平相应的偏离值,当置信水平  $\alpha$  取 90% 时,  $t = 1.64$

$\Delta$ ——所要求酸雨 pH 平均值的最小偏差,取  $\Delta = 10\% \bar{X}$ ;

$N$ ——网格总样品数,  $N = 351$ ;

$D$ ——单一网格平均样品数,  $D = 41$ ;

$s$ ——由网格布点监测给出的总体 pH 平均值的标准偏差,采用贝塞公式计算。

$$\text{贝塞公式为: } s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}$$

式中:  $\bar{x}$ ——为总体平均值;

$x$ —— $j$  次的监测值;

$N$ ——监测样品数目。

结果表明, 所需要的监测点数最少为 3 个。

### 2.4 优选结果

各网格点优选最佳监测点位的符合数见表 3。

表 3 各网格点优选最佳监测点位的符合数

编 号	点 位	pH		电导率		4 项离子		符合 数
		$\bar{X} < 5\%$	$CV < 10\%$	$\bar{X} < 10\%$	$CV < 10\%$	$\bar{X} < 10\%$	$CV < 10\%$	
1	西陂				✓			1
2	书洋	✓	✓	✓	✓	✓		5
3	岩前		✓	✓				2
4	颜厝				✓			1
5	南坑	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6
6	程溪	✓			✓		✓	3
7	前亭	✓	✓			✓	✓	4
8	安厚			✓				1
9	杜浔			✓			✓	2
10	市区			✓				1
11	九湖	✓	✓					2

由表 3 可见, 符合监测点位优选条件和最佳监测点数的 3 个网格点位分别是南坑、书洋、前亭。

### 3 均值检验 (U 检验)

为检验 3 个优选点的代表性, 将每次雨水 pH、电导率和离子均值作为 3 项因子, 分别代入公式:

$$U = \frac{\bar{X} - \bar{Y}}{\sqrt{\sigma_1^2/n_1 + \sigma_2^2/n_2}}$$

式中:  $\bar{X}$ ——优选点各场雨水单因子对数均值;

$\bar{Y}$ ——各场雨水的全市网格点对数均值;

$\sigma_1^2$ ——优选点的各场雨水单因子的对数方差值的平方;

$\sigma_2^2$ ——全市网格点的各场雨水单因子的对数方差值的平方;

$n_1$ ——优选点的样品量;

$n_2$ ——全市网格点的样本总量。

在显著水平  $\alpha = 0.05$  时, 查正态分布表, 得临界值  $U_\alpha = 1.96$ 。经计算, pH、电导率、离子均值分别为  $U = 0.55$ 、 $U = 0.25$ 、 $U = 1.44$  3 项均在置信区间  $(-1.96, 1.96)$  以内, 因而认为 3 个优选点与所有网格点在置信度为 95% 时无显著差异, 可以代表区域水平。

### 4 讨论

(1) 由于平均酸沉降量、电导率和 4 项离子之间的统计指标密切相关, 可以给予同等权重对待, 在优选条件上赋予相当的淘汰百分率。网格间数值呈现出均匀和不稳定特性, 相关性较差, 虽然适当加大了采样频率和密度, 但在监测点位的代表性上, 只能选择区域平均值比较贴近和形态分布上相似的监测点位, 而表现时间序列上的动态变化则无法实现。

(2) 漳州市属重酸雨区, 各县、市监测站共设立 9 处监测点, 监测点位大都设在人口和工业集中的县、市区及郊区, 反映的是包括了城市大气污染源特征的酸雨状况, 对酸雨的明显影响只达市区外沿数公里内<sup>[1, 10]</sup>, 所代表的功能区只是城区。用优化布点方法选择的南坑、书洋、前亭 3 个监测点位(城市点位另设)的监测结果表明漳州区域酸雨状况具有代表性。

(3) 优化设点的目的决定了方案的性质, 虽然各网格点上的气候、地形、地貌、农业开发状况作为局地因素对降雨结果会产生不同影响, 但综合各因素的交叉影响结果, 在一定监测期间内, 作为有较大确定性和代表性的区域点位还是客观存在的。

#### [参考文献]

- [1] 张 龚, 曾光明, 蒋益民, 等. 湖南省大气湿沉降化学研究 [J]. 中国环境监测, 2003, 19(5): 7-10
- [2] 蒋大和. 关于我国酸雨的污染物输送问题 [J]. 中国环境科学, 1996, 16(4): 246-253.
- [3] 庄世坚. 福建省酸雨形势与污染损耗及其控制对策 [J]. 台湾海峡, 2004, 23(1): 101-106.
- [4] 肖 健. 漳州市酸雨成因初探 [J]. 大气环境, 1991, 6(3): 30-33
- [5] 沈 菁, 黄 建. 酸性降水研究 [J]. 四川环境, 1996, 15(2): 18-20.
- [6] 李祚泳. 我国部分城市降水中离子浓度与 pH 值的关系研究 [J]. 环境科学学报, 1999, 19(3): 303-305.
- [7] 汤大纲, 王 纬, 庞燕波, 等. 氮氧化物在闽南地区酸雨中的贡献 [J]. 环境科学研究, 1996, 9(5): 38-40
- [8] 赵卫红. 福建省酸雨控制区酸雨污染特征及成因 [J]. 福建环境, 2002, 19(2): 11-13.
- [9] 王文兴, 丁国安. 中国降水酸度和离子浓度时空分布 [J]. 环境科学研究, 1997, 10(2): 1-6
- [10] 中国环境监测总站《大气环境监测优化布点方法》编写组. 大气环境监测优化布点方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992