

干片采样法在海滩大气氯离子监测中的 饱和现象浅析

文静, 唐其环, 陈建琼, 郭赞洪

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: 目的 探索干片采样法在海滩大气氯离子监测中的应用。方法 针对海南海滩大气氯离子监测过程中出现的饱和现象, 分析其形成的原因和影响因素, 提出制定监测方案的应对措施, 以及测试结果的表征方法。结果 A地区的1号、2号采样点和万宁站海洋平台采样时间为7天、19天的氯离子监测存在饱和现象, 3号采样点3个采样周期的监测都没有出现饱和现象。结论 海滩大气环境中, 海浪高度与空气中氯离子的沉降速率有较强的关联性。缩短采样时间, 增加采样次数, 适当增加平行样数量和监测点的数量, 可降低饱和现象监测结果的影响。A地区海滩氯离子的沉降速率为 $7.61 \text{ mg}/(100 \text{ cm}^2 \cdot \text{d})$, 万宁站海滨的氯离子的沉降速率可确定为大于 $5.99 \text{ mg}/(100 \text{ cm}^2 \cdot \text{d})$ 。

关键词: 干片采样法; 大气氯离子监测; 氯离子沉降速率; 饱和现象

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.06.013

中图分类号: TJ07; TG174 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2017)01-0051-06

Cl⁻ Saturation in Monitoring Foreshore Atmosphere with Dry Slice Sampling

WEN Jing, TANG Qi-huan, CHEN Jian-qiong, GUO Zan-hong
(Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Objective To explore application of dry plate sampling method in monitoring Cl⁻ in beach atmosphere. **Methods** In view of the saturation phenomenon of Cl⁻ monitoring in Hainan beach, reasons and influencing factors were analyzed, corresponding measures on making monitoring plans were put forward, and characterization methods of the test results were also presented. **Results** Saturation occurred during the 7 days and 19 days of Cl⁻ monitoring at sampling point 1 and 2 of Area "A" and the offshore platform of Wanning station. There was no saturation at sampling point 3 in the 3 sampling periods. **Conclusion** In the atmospheric environment of the beach, there is a strong correlation between wave height and deposition rate of Cl⁻ in the air. Reducing the sampling time, increasing the number of samples, appropriately increasing the number of parallel samples and the number of monitoring points can reduce influences of monitoring results of saturation phenomenon. The sedimentation rate of Cl⁻ is $7.61 \text{ mg}/(100 \text{ cm}^2 \cdot \text{d})$ in the beach of area "A". The sedimentation rate of Cl⁻ can be determined to be greater than $5.99 \text{ mg}/(100 \text{ cm}^2 \cdot \text{d})$ in the beach of Wanning station.

KEY WORDS: dry slice sampling; atmospheric Cl⁻ monitoring; sedimentation rate of Cl⁻; saturation phenomenon

随着我国海港、海峡桥梁、海底隧道以及海岸工程
等海洋工程建设的蓬勃发展^[1-15], 为满足钢质构

件、钢筋混凝土结构长效防护的要求, 对滩海地区大
气环境中的氯离子进行监测变得十分迫切。海洋大气

中氯离子来源于海水,海水蒸发,盐雾升上空中,海风将空气中的盐雾吹向内陆,潮汐或风浪会增大海滩的盐雾蒸发量,有礁石存在则更甚。其浓度受风向、风速、当地地貌、离海距离等因素的影响^[16],是温度和气压的函数^[17]。随着离海距离的增加,空气中氯离子浓度会迅速下降^[18],海滩氯离子浓度往往高出百米外的海滨数倍。海洋大气中氯离子是金属构件大气腐蚀的主要环境因素,ISO 9225 标准的 1992 版^[19]、2012 版^[20]和国防站网操作规程^[21]都要求监测大气环境中的氯离子沉降速率,文献[20]新增的氯离子干片采样法与文献[21]完全相同,而且采样周期均为 1 个月。干片采样法在国防站网已实施了数十年,通常用于监测离海边有一定距离的内陆或海滨大气中的氯离子沉降速率。当氯离子浓度增加到一定程度时,采样时间的增加,采样纱布上吸附的氯离子并不随之增大,即氯离子出现了“饱和”现象。在监测海南省 A 地区海滩和万宁试验站海洋平台空气中氯离子沉降速率时,发现了“饱和”现象。文中分析了饱和现象产生的原因、影响海滩氯离子沉降速率的因素、制定监测方案的应对措施,以及测试结果的表征方法。

1 监测方案概述

1.1 监测点设置与要求

在海南省 A 地区海滩沿海岸线往内陆方向设置 1 号、2 号、3 号三个采样点,每天涨潮时所在海滩会淹没海水中,落潮时能露出,相邻采样点间隔均约 3 km,采样点位置如图 1 所示。在采样点搭设通风良好的遮雨棚,样品挂置高度约 2.0 m,东-西朝向,在整个采样期间能确保样品不被雨水淋湿,不被飞溅的海水沾污。另外,在离 A 地区以南约 90 km 的万宁试验站海洋平台采样点同时进行采样,其海洋平台离海岸线约 15 m 的海水上建立的平台,图 1 未标出。

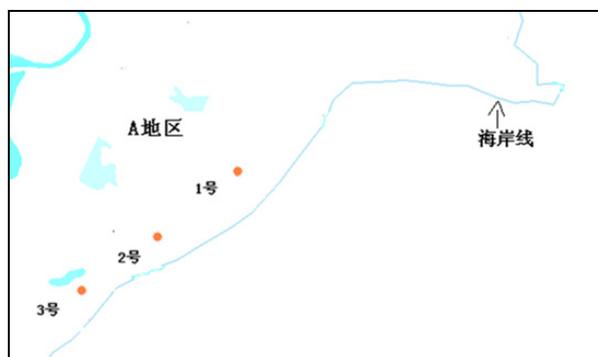


图 1 氯离子采样点位置

1.2 采样与分析

采样方法为文献[20]的干片法,即文献[21]的连

续法,采样装置如图 2 所示,图中长度单位为 mm。

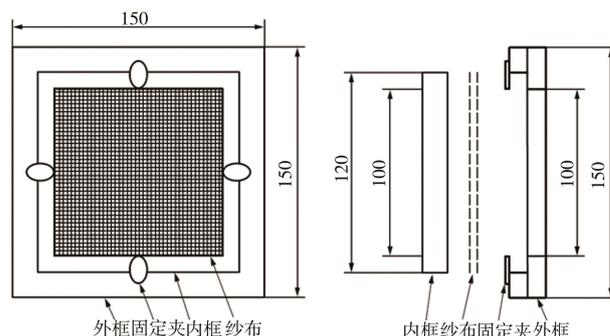


图 2 氯离子采集样品

四个监测点采样周期相同,均为 3 天、7 天和 19 天三组,平行样为 2 片,样品总数为 24 片。所有样品在挂样当天 8:00~9:00 统一安放,到期在对应时间点取样,确保采样时间为 24 h 的整数倍,取样当天采用文献[18]的分光光度法进行分析。

1.3 影响因素与统计方法

温度、相对湿度、气压、风速、风向、海浪高度是氯离子沉降速率的影响因素,是可以长期、定点观测的。地形地貌也是氯离子沉降速率的影响因素,但它的影响难以定量描述和精确测量,至少现状如此。

1 号、2 号、3 号三个采样点气象数据取自 A 地区的自动气象站,该自动气象站介于 1 号与 2 号采样点之间,离海边约 1.5 km,万宁试验站的气象数据取自万宁试验站内试验场的自动气象站,相隔约 350 m。两自动气象站气象因素的采样频率符合国家气象规范,在分钟数据的基础上,统计同期观测的温度、相对湿度、气压、风速的平均值、最大值、最小值、标准差,统计结果见表 1。

从表 1 知,A 地区与万宁试验站相应气象因素相当,它们各自的标准差较小。

由于监测时间较短,不同日期的气象因素变化不大,各自的标准差主要来自同一天内气象因素的波动,因此,为更好地理解环境因素对氯离子沉降速率的影响,气象因素按如下方法处理:

1) 统计采样同期 7:00~19:00 和 19:00~7:00 两个时段的风向频率,如图 3、图 4 所示。

3) 统计采样点所在海域采样期间的海浪波高,并绘制了相应的变化趋势图,如图 9 所示。数据来自国家海洋预报台,浪高数据表示当天中午到第二天中午的海浪高度。

从图 3 可知,监测期间,无论是白天还是晚上,A 地区的主导风向为 ENE 至 SE 之间的方向,万宁试验站白天的主导风向与 A 地区一致,晚上风刮向大海,出现了海陆风,总体说来,两地的主导风向主要

是从海面刮向海岸。

表 1 采样点附近气象因素统计结果

统计量	A 地区				万宁试验站			
	平均值	最大值	最小值	标准差	平均值	最大值	最小值	标准差
温度/°C	23.6	29.1	15.4	3.7	23.2	27.6	17.8	2.6
相对湿度/%	88	100	67	10	96	100	62	10
大气压/hPa	1014.4	1017.3	1012.4	3.4	1011.8	1018.8	1007.7	3
风速/(m·s ⁻¹)	2	7.3	0.2	1.2	2.2	6.5	0.4	1.3

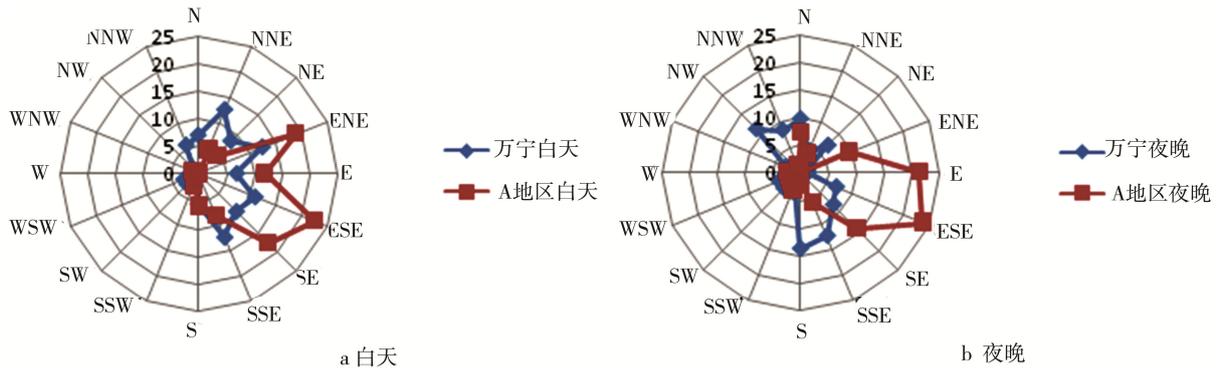


图 3 采样期间万宁、A 地区风向

2) 统计温度、相对湿度、气压、风速采样期间每个整点的平均值，绘制相应环境因素 00:00 ~ 24:00

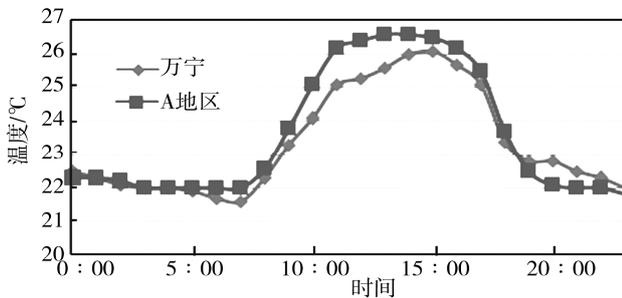


图 4 采样期间整点温度变化

的变化图，分别如图 4—7 所示。

3) 统计采样点所在海域采样期间的海浪波高，

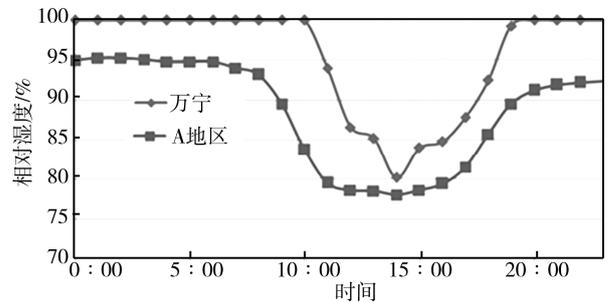


图 5 采样期间整点相对湿度变化

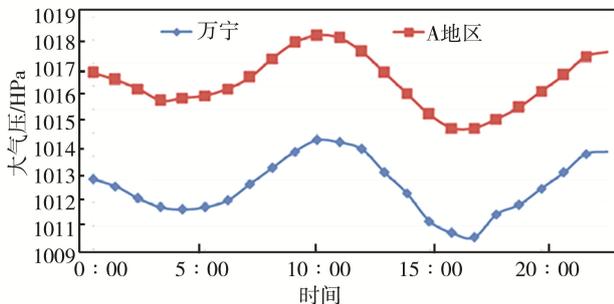


图 6 采样期间整点大气压变化

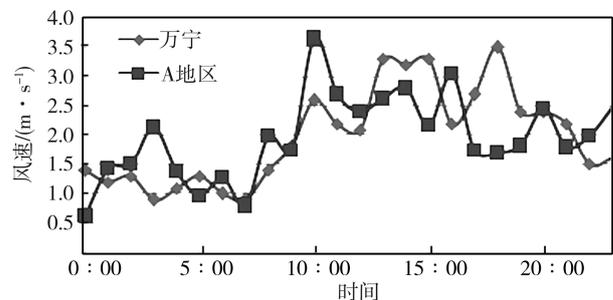


图 7 采样期间整点风速变化

并绘制了相应的变化趋势图，如图 9 所示。数据来自国家海洋预报台，浪高数据表示当天中午到第二天中午的海浪高度。

从图 3 可知，监测期间，无论是白天还是晚上，

A 地区的主导风向为 ENE 至 SE 之间的方向，万宁试验站白天的主导风向与 A 地区一致，晚上风刮向大海，出现了海陆风，总体说来，两地的主导风向主要是从海面刮向海岸。

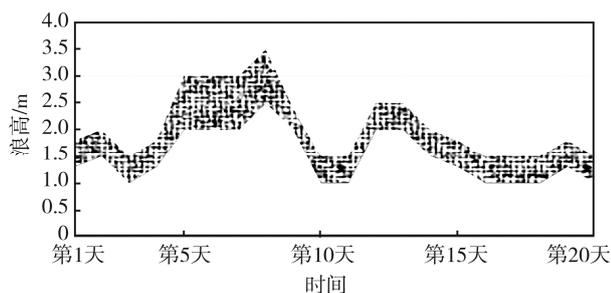


图8 采样期间所在海域海浪波高变化

2 监测结果

所有样品在挂样当天 8:00 ~ 9:00 统一安放, 到期在对应时间点取样, 确保采样时间为 24 h 的整数倍, 取样当天采用分光光度法进行分析。分析结果见表 2, 表中 1[#]、2[#]为平行样。

从表 2 数据看, 同一监测点、同一采样周期两个平行样的监测结果都很接近, 说明测试结果真实反映了监测条件下样品上氯离子的沉积水平, 测试结果准确、可信。

表2 海滩及平台氯离子沉降速率

采样时间/天	mg/(100 cm ² ·d)							
	1号		2号		3号		万宁试验站	
	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]
3	5.16	5.55	6.16	4.38	5.94	6.44	5.84	6.15
7	3.45	4.16	3.21	2.38	8.81	9.64	3.74	3.70
19	3.16	3.20	3.59	3.68	7.14	7.66	1.14	1.09

从表 2 数据, 还可得到以下几点:

1) 采样时间为 3 天, 四个监测点的氯离子沉降速率大体相当。

2) 采样时间为 7 天, 四个监测点的氯离子沉降速率可分为两档, 3 号采样点最高, 约为其他三个监测点的 2 ~ 3 倍。

3) 采样时间为 19 天, 四个监测点的氯离子沉降速率可分为两档, 3 号采样点最高, 为 1 号采样点、2 号采样点的两倍多, 万宁站最低, 约为 1 号采样点、2 号采样点的 1/3。

4) 将采样时间分为三段: 第 1—3 天、第 4—7 天和第 8—19 天, 则三个阶段氯离子降率相差很大。先求平行样的平均值, 反求三个采样时间的氯离子沉降总量, 后作累减生成, 再求三个阶段的氯离子沉降率, 结果见表 3。从表 3 可知, 在第二阶段, 3 号采样点的沉降速率提高了 1 倍, 其他三个监测点却降至 1/5 ~ 1/2, 在第三阶段, 万宁站更是出现了负值。

表3 海滩及平台氯离子阶段沉降率

采样时间	mg/(100 cm ² ·d)			
	1号	2号	3号	万宁站
第 1—3 天	5.36	5.27	6.19	5.99
第 4—7 天	2.65	0.94	11.50	2.01
第 8—19 天	2.81	4.13	6.34	-0.41

3 分析与讨论

3.1 海滩大气氯离子影响因素辨析

开展大气环境影响评价时, 通常需要收集分析 50 km 内气象台站的风向、风速、气温、气压、相对

湿度、云量、云层高度、降水等气象因素^[22], 这些气象因素决定了污染物的稀释扩散速率、迁移转化的途径和方向, 如风速越大, 扩散迁移能力超强, 污染物的浓度越低。对于海洋大气中的氯离子, 气象因素除了构成扩散条件外, 往往还是氯离子形成的直接因素, 气温越高海水蒸发量越大, 风速越大, 海浪越大, 也会加大海水的蒸发, 导致大气中的氯离子浓度越高, 这与对常规污染物的影响是不同的。

1 号采样点、2 号采样点、3 号采样点的海滨与 A 地区自动气象站的距离远小于 50 km, 且在同一侧海滨, 而监测结果却相差很大, 这说明 A 地区自动气象站观测的气象因素与三个采样点的实际环境有很大差别。这是因为采样点为海滩, 低于海岸, 30 m 开外的海岸防风林茂密, 且高于样品挂置高度, 形成了复杂风场的局地环境, 其气象条件尤其是风速风向有了很大改变, 即地形地貌对海滩氯离子浓度的影响远大于海岸上观测的气象因素, 海岸上观测的气象因素不能表征海滩环境。

地形地貌是难以定量测量和描述的, 与氯离子浓度很难建立相应的关系, 要建立自动气象站进行长期监测成本却太高。海浪越大, 海洋大气中氯离子浓度越大, 比较 3 号采样点氯离子监测结果与监测期间相应海域海浪高度的变化情况, 二者变化趋势完全一致。换句话说, 海浪高度是海滩大气氯离子浓度的主要影响因素, 可以用来表征海滩氯离子的沉降速率。

3.2 海滩氯离子监测的饱和现象

氯离子干片采样法是通过纱布的吸附作用进行采样的。实验室清洗烘干的纱布制作成样品, 挂于采样点, 气流穿过纱布, 空气中的海盐粒子被吸附在纱布上, 随着时间的延长, 吸附的海盐粒子越来越多,

纱布对海盐粒子的吸附力越来越弱,穿过纱布的气流带走海盐粒子逐渐增多,当海盐粒子的脱落多于吸附,会导致反积累现象。吸附与脱落伴随整个采样过程,当二者达到动态平衡,即出现饱和现象。由于温度、相对湿度的变化,引起纱布的干湿和表面状态变化,平衡点亦是起伏不定,造成不同样品出现饱和时,其吸附的海盐粒子的量有大有小。空气中海盐粒子的浓度对饱和现象的出现也有很大的影响,海盐粒子浓度越高,出现饱和的几率越大,出现的时间越短;当空气中海盐粒子浓度较小时,饱和现象可能就不会出现。

1号采样点、2号采样点、万宁试验站海盐粒子出现了饱和现象,万宁试验站第3阶段甚至出现了反积累现象,而3号采样点海盐粒子未出现饱和现象。其原因是3号采样点的局地气象条件与其他采样点有很大的差异,只是这种气象条件在监测过程中未能有效观测。

3.3 饱和现象的识别与判定

在氯离子浓度较大的海滨环境中,应考虑饱和现象出现的可能,为更好地识别监测过程中的饱和现象,在制定监测方案时可从以下几个方面考虑。

1) 缩短采样时间,增加采样次数。国内外标准规定氯离子监测采样时间为1个月^[15-16],采用接龙式或间断式在1个月内监测2~3次,每次采样时间设定为5~10天。

2) 保留1个月的采样周期,结合多次短周期采样的监测结果,可判断是否出现饱和现象。

3) 适当增加平行样数量,每次监测,平行样至少为3件。当监测结果相差较大时,不能简单认为是粗大误差就将最大值去掉,也不能简单求平均值。

4) 适当增加监测点的数量。在监测过程中,有的监测点可能会出现所有平行样都会发生饱和现象。

5) 收集并分析附近监测的风向、风速和海浪高度等气象数据和监测点附近的礁石、防风林、沙滩等地形地貌特征数据,分析诸因素与监测结果的相关性,可判断是否出现饱和现象和粗大误差。

分析上述环境数据和监测结果,容易发现监测过程是否出现了饱和现象。

3.4 饱和现象条件下氯离子沉降速率的确认

当氯离子监测出现饱和现象时,监测结果往往低于实际值,由于影响因素复杂,且这方面的研究很少,其作用机理尚不清楚,误差难以修正,监测结果是无效的,只能选取无饱和现象的监测结果求平均值来确认氯离子的沉降速率。

分析表4、表5中的数据易知,1号采样点、2号采样点和万宁站采样3天的监测值是有效的,而采

样7天、19天的监测结果因存在饱和现象可判定无效,3号采样点的3个采样周期的监测结果都是有效的,因此,3号采样点氯离子的沉降速率可用所有6个样品监测结果的平均值来表征。由于1号采样点、2号采样点与3号采样点很近,可认为这3个点氯离子的沉降速率是一致的,即A地区海滩氯离子的沉降速率为 $7.61 \text{ mg}/(100 \text{ cm}^2 \cdot \text{d})$,而万宁站的氯离子的沉降速率可确定为大于 $5.99 \text{ mg}/(100 \text{ cm}^2 \cdot \text{d})$ 。

4 结论

1) 海滩大气环境中氯离子浓度较高,在采用干片法监测空气中氯离子沉降速率时可能会出现饱和现象。

2) 海滩大气环境的局地风场很复杂,气象条件尤其是风速风向有了很大改变,海岸上观测的气象因素影响较小,风向风速数据有一定的参考价值,而海浪高度数据则与空气中氯离子沉降速率有较强的关联性,可用于饱和现象和粗大误差的判定。

3) 当氯离子监测出现饱和现象时,监测结果是无效的。为降低饱和现象的影响,在制定监测方案时可考虑缩短采样时间,增加采样次数;适当增加平行样数量;适当增加监测点的数量。

4) A地区海滩氯离子的沉降速率为 $7.61 \text{ mg}/(100 \text{ cm}^2 \cdot \text{d})$,万宁站海滨的氯离子的沉降速率可确定为大于 $5.99 \text{ mg}/(100 \text{ cm}^2 \cdot \text{d})$ 。

参考文献:

- [1] 孙月文. 滩海环境下钢质原油储罐腐蚀与防护[J]. 石油矿场机械, 2010, 39(4): 28—32.
- [2] 王锐, 晁兵, 安云岐. 大型钢结构桥梁工程腐蚀防护的涂装工艺及质量控制[J]. 现代涂料与涂装, 2011, 14(12): 34—37.
- [3] 杨小伟. 滨海地区地下混凝土结构防腐设计[J]. 有色冶金设计与研究, 2011, 32(3): 28—30.
- [4] 刘斌, 涂小涛, 姜海波. 西沙某风力发电项目腐蚀防护方案设计[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(7): 556—559.
- [5] 祝荣江. 钢结构跨海大桥的腐蚀防护[J]. 绍兴文理学院学报, 2011, 31(7): 57—59.
- [6] 李海龙, 张世森, 刘海龙. 南堡海域海洋工程腐蚀现状与防腐技术讨论[J]. 全面腐蚀控制, 2011, 25(3): 18—23.
- [7] 张苗苗, 李志刚, 石磊. 滨海环境地下混凝土结构的防腐研究[J]. 山西建筑, 2010, 36(25): 66—67.
- [8] 周福根, 袁泉利, 曹存宁. 宁波跨江(海)大型桥梁主体结构的防护与维护[J]. 现代涂料与涂装, 2011, 14(2): 50—57.
- [9] 郭芳. 浅谈钢桥梁腐蚀防护体系及重防腐涂料[J].

- 现代涂料与涂装, 2011, 14(6): 25—28.
- [10] 张洁, 龙媛媛, 刘超. 胜利采油厂注聚南区渗氮管线腐蚀原因分析[J]. 管道技术与设备, 2010(1): 53—54.
- [11] 穆山. 文昌地区大气腐蚀环境因素分析[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 119—122.
- [12] 侯健, 张彭辉, 程文华, 等. 热带海域不同海区环境因素差异及腐蚀性对比研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 44—48.
- [13] 刘峰, 宋弘清, 黄政然, 等. 沿海地区输电铁塔防护涂层耐腐蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 76—81.
- [14] 陈川, 黄海军, 王俊, 等. 我国湿热海上风电大气区金属重防腐涂料的性能研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 89—94.
- [15] 黄桂桥, 韩冰, 杨海洋. 海洋用钢焊接接头的海水腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 11—15.
- [16] ISO 9225:1992(E), Corrosion of Metals and Alloys—Corrosivity of Atmospheres—Classification[S].
- [17] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008: 50.
- [18] Defence Standard 00-35 DEF STAN 00-35 Part 4, Ministry of Defence[S].
- [19] ISO 9225: 1992(E), Corrosion of Metals and Alloys—Corrosivity of Atmospheres—Measurement of Pollution[S].
- [20] ISO 9225:2012(E), Corrosion of Metals and Alloys—Corrosivity of Atmospheres—Measurement of Environmental Parameters Affecting Corrosivity of Atmospheres[S].
- [21] 中国兵器工业第五九研究所, 国防科技工业自然环境试验站网. 自然环境因素数据采集监测规程[Z]. 2014.
- [22] HJ2.2—2008, 环境影响评价技术导则 大气环境[S].