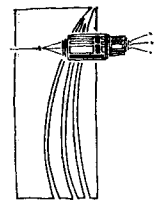


污染物途经河口的人海通量

吴瑜端 唐 健

(厦门大学海洋系)



河流是许多天然风化产物和人类生产、生活活动产物从陆地进入海洋的主要通道。由于地理条件、人口分布等的差异,各河流所携带入海的物质种类和数量之间必然存在很大差别。所以,将测量一条河流所运载的物质通量的方法应用于其他河流或从几条河流以估计全球的入海物质通量时,必须考虑到这些条件的变化。为了计算物质从河流,经过河口,进入海洋的通量,必须详细测量河水的流量和河水中各种组份的浓度,并综合考虑各种因素的影响。近十年来关于污染物质途经河流入海通量的研究引起普遍的重视。目前,我们能够根据测量结果方便地计算出海物质的通量,但由于在河口一系列物理、化学和生物的过程的发生,此通量并不一定就等于河流输入海洋的物质通量。因此,在评价某一河流物质入海通量时须注意到此问题。本文主要就污染物质途经河流入海通量的估算方法加以介绍。

一、通量的理论计算模式

研究河口入海物质通量的一般方法是,通过建立一定的河口化学质量平衡模式,推导出通量计算式,然后将测量得到的各参数值代入理论模式计算通量。目前,人们已建立起多种通量计算模式,它们之间的主要差别只在于考虑因素的多寡,从计算结果来看,并无很大差异。这里主要介绍二种具有代表性的估算通量模式。

1. Boyle 等的模式

Boyle 模式的两个基本假设:(1)它能应用于整个河口混合区;(2)在实验上,绝对端点,即“纯”河水和“纯”海水不应出现在所取样品中,所有样品皆取自混合水体内

部。

为了指示混合过程,最直接的方法是使用已知或假定具有守恒行为的海水中的溶解组份。实际上,在多数通量模式中都使用了盐度。河水还没有盐度的定义,但在多数情况下,河水有很低的盐度($S \leq 1\text{‰}$),只是由于忽略不计而导致计算的不确定度。Boyle 等人在推导此模式的过程中首先也使用了盐度,而后再推广应用于其他组份。Boyle 模式的具体内容如下。

假定通过一等盐度面水的净通量等于河水流量 Q_w ,进入河口的盐分的平流通量 A_{ss} 可写成下式:

$$A_{ss} = (S - S_r) \frac{S_o}{S_o - S_r} Q_w$$

式中, S 为等盐度面上的盐度; S_o 为大洋水的盐度(一般假定实际端值为开阔大洋水的盐度——35‰); S_r 为河流的盐度。扩散通量由所考虑组份的浓度梯度(此处为盐度梯度)和垂直于表面的涡动扩散系数 K_n 决定。沿等盐度面面积 a 积分,得盐分的面扩散通量:

$$D_s = \int_a K_n \frac{dS}{dr_n} da$$

式中, r_n 表示垂直于等盐度面方向的距离,由于稀释关系,等盐度面上的盐度用下式表示:

$$S = S_s \frac{S_o - S_r}{S_o} + S_r$$

S_s 为河海水混合水体的盐度。代入后求得:

$$D_s = \frac{S_o - S_r}{S_o} D_{ss}$$

D_{ss} 为海水中盐分的体扩散通量。由于盐分并不在混合水体中积累,因而它在稳态下的净通量必须为零。

$$Q_{ss} = A_{ss} + D_{ss} = 0$$

代入 A_{ss} 的表示式后, 移项得到:

$$D_{ss} = -Q_w(S - S_r) \frac{S_o}{S_o - S_r}$$

对一未知行为的某溶解组份, 由河流输入的物质通量为: $Q = C_r Q_w$, 它穿过等盐度面的平流通量:

$$A_c = C Q_w$$

C 为该组份在等盐度面上的浓度, 此处假定它为连续的盐度的单值函数。扩散通量为:

$$\begin{aligned} D_c &= \int_a K_n \frac{dC}{dr_n} da = \\ &= -Q_w(S - S_r) \frac{dC}{dS} \end{aligned}$$

总的通量为:

$$\begin{aligned} Q_c &= A_c + D_c = \\ &= Q_w \left[C - (S - S_r) \frac{dC}{dS} \right] \end{aligned}$$

假定 C 是盐度的单值函数, 所以 Q_c 也只是 S 的函数, 只要找出河口水体中 C 同 S 的关系, 代入上式即可求得 Q_c 。在守恒情况下,

$$\frac{dQ_c}{dS} = 0; \quad \frac{d^2C}{dS^2} = 0$$

即 $C(S)$ 在混合水体中是 S 的线性函数。如果混合过程是非守恒的(如混合过程中发生了吸附、解吸、沉淀、生物转移等), 二阶微商将不为零, C 与 S 成曲线关系。

实际上, 扩散通量在总通量中所占比例很小, 在多数情况下可忽略不计。

这里例举 Merrimack 河口铁的数据来简要说明此模式的应用。在河口海区铁是非守恒

的, 水体中铁的含量和盐度的关系见图 1。为计算通量必须求出 $C(S)$ 和 dC/dS 。可以用二个具有相当程度任意性的函数来模拟这些点之间的相关关系(图1a, b), 虽然它们与数据的符合程度都很好($\sigma_1 = 0.17$, $\sigma_2 = 0.15$), 但计算出的相对通量 Q_c/Q_w 却变化很大。显然, 在用曲线去模拟相关关系时, 不确定度被放大了。

为确定相对通量与盐度关系的局限性, 用三段直线来模拟该关系图线(图1c)。从图上可以看出, 它们相对于曲线的总标准偏差为 $\sigma = 0.13$ 。在数据分散度所要求的范围内, 盐度 $> 7\%$ 或 $< 0.8\%$ 时, 一条曲线与一条直线同样能与数据相一致, 所以无法证实有迁移发生。而在 $0.8\% < S < 7\%$ 时, 直线的标准偏差二倍于高盐度和低盐度部分, 数据分散度很大。此过程的结果可解释为: (1)在中盐度曲线的端点($S \approx 1\%$)铁的迁移是不可能的; (2)在此范围内($S = 1-7\%$)发生了连续的迁移。如属于后一种情况, 那么相关关系中较大的分散度可解释为: 铁的混合和迁移过程所经历的时间是可测量的。

此模式具有较为简便合理的特点, 它一般能指出混合过程中所发生的迁移情况。不足的是, 该通量计算式的前提是某等盐度面上的通量, 这样在河口的不同等盐度面上计算出的通量将不相等, 无法确切地估计真实的河流输入海洋的物质通量。有的外推到 $S \leq 1\%$ 作为河流输入河口的通量, 据此河流输入海洋的通量似可类推到 $S \geq 30\%$ 等盐度面上的通量, 目前尚缺乏统一的认识。

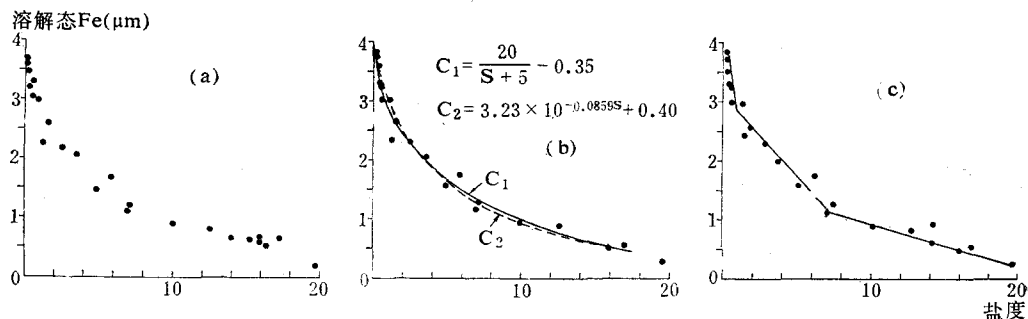


图1 Merrimack河口铁与盐度关系

Dyer (1974) 侧重于水动力迁移过程对物质进入海洋的效应, 从潮汐对截面各参数 (速度、截面面积和盐度) 的效应, 指出了在截面上和潮汐周期内的平均物质通量。该通量理论计算模式, 在略去一些较小的影响项目之后, 还有八项之多:

$$\begin{aligned} \overline{F} = & \overline{a} \overline{u_A} \overline{s_A} + \overline{A} \overline{U_A} \overline{s_A} + \overline{A} \overline{S} \overline{u_A} \\ & + \overline{a} \overline{U} \overline{s_A} + \overline{a} (\overline{u_t s_t}) \\ & + \overline{a} (\overline{u_v s_v}) + \overline{a} (\overline{U_t S_t})_A \\ & + \overline{a} (\overline{U_v S_v})_A \end{aligned}$$

式中, a 为截面面积, A 为面积 a 的潮汐波动校正项; s 为盐度, S 为 s 的潮汐波动校正项; u 为速度, U 为 u 的潮汐波动校正项; 下标 t, v 分别代表横坐标和纵坐标方向。河口水体混合愈均匀, 各截面项就显得愈重要。当潮汐范围增大时, 潮汐扩散所占的比重也增大 (表 1)。Dyer (1978) 在吉伦特河口的研究表明, 对盐分和沉积物的通量而言, 从河流往河口, 相对于垂直循环, 切变项和水平循环项所占的比重增大。然而, 由于河口平均流量的固有变化, 很难准确地区分空间和时间上的变化, 除非同时观测所有的横截面。横跨河口的站位越多, 截面平均值和通量的代表性越好。Boon (1978) 发现, 分别用一个和四个站位来估计截面上的平均速度时, 差别可达 10%。可以想到, 河口越大, 差别将越大。大多数河口截面的形状为中间深、两边浅, 起码要在同一潮汐周期内测量截面上的三个站位。如果是在不同的潮汐周期测量, 则必须假定河口是处于稳定状态。

2. 箱子模式

箱子模式是用假想的界面把整个河口体系 (包括河流, 河口及大洋) 分隔成几个箱子,

通过计算箱子之间的物质交换而求得河口的物质通量。所需箱子的数目主要根据河口的地形、水文条件和所要求的准确度。因此, 不同的河口, 箱子的设置方案也不同。最简单的箱子模式如图 2 所示。出入河口箱的三个主要水系的定义为: 输入河口的淡水、输出河口的混合水和输入的咸水。这种方法仅仅根据质量和盐分守恒, 假定河水输入速率和输出混合水、输入咸水的平均盐度 (或某一组份的浓度) 为恒定值来定义箱子上、下游边界面上的通量。

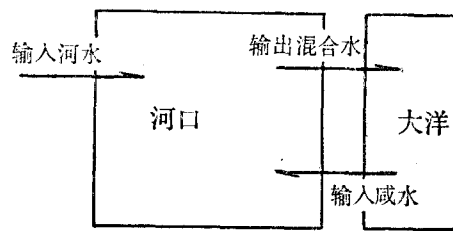


图 2 单箱模式

假定从河流进入河口的某一组份的通量为纯平流通量 RC_0 , R 为河水的流量, C_0 为河水中该组份的浓度。输出河口的净通量, 等于纯平流循环加上上层水柱水 (淡水舌) 的净向外通量和下层水柱水 (盐水楔) 的净向内通量。在河口箱的大洋端假定不存在非平流迁移, 从简单的质量和盐分平衡得如下关系:

$$R + Q_1' = Q_1, \quad SQ_1 = S_1' Q_1'$$

Q_1, Q_1' 分别为河口箱大洋端输出上层水和输入下层水的净通量; S_1, S_1' 分别为水柱上、下层水的平均盐度; 并假定输入河口箱上游界面河水的盐度为零和河口箱中某一组份的损失量 (即输出通量) 为 L , L 可由下式求出:

$$L = RC_0 + Q_1' C_1' - Q_1 C_1$$

表 1 三个不同类型河口的盐平衡 (Dyer, 1980)

河口类型	$\overline{a} \overline{U_A} \overline{s_A}$	$\overline{A} \overline{U_A} \overline{s_A}$	$\overline{A} \overline{S} \overline{u_A}$	$\overline{a} \overline{U} \overline{s_A}$	$\overline{a} (\overline{u_t s_t})$	$\overline{a} (\overline{u_v s_v})$	$\overline{a} (\overline{U_t S_t})_A$	$\overline{a} (\overline{U_v S_v})_A$
盐水楔 (韦拉尔)	87.8	-52.3	2.1	-31.1	-6.1	-195.8	3.7	-20.0
部分混合 (南安普敦河)	-2961.0	-84.0	-7.1	2.1	-223.8	-198.0	-21.1	-12.4
完全混合 (吉伦特河)	-25301.3	-18718.6	1478.1	-5855.9	138.1	-545.5	-133.7	-252.9

$$= RC_0 + \frac{S_1}{S_1' - S_1} RC_1' - \frac{S_1'}{S_1' - S_1} RC_1$$

此模式中所假定的流量和盐分守恒条件并不一定成立, 因为多种因素都可改变它们的数值。对于 C_1 , C_1' 在垂直方向上如何取值才具有代表性的问题, 也值得讨论。但此模式也具有方便易行的特点。

此外, 还有双箱模式、分段箱子模式、分段二维箱子模式以及特殊地理条件下的箱子模式。在实际应用中, 单箱与多箱模式之间的差别并不太大, 因此, 为简便起见, 一般还是使用单箱模式。

目前常使用的另一种方法是, 根据某一组份的浓度—盐度关系图(图3a)计算通量。从曲线大洋端的直线部分外推到“零”盐度值 C_0 , 此数值乘以河水的流量即为河流输入大洋的物质通量。这种通量计算只适用于河水中的浓度高于大洋中浓度的微量组份(图3a, b), 而对于大洋中浓度大于河水中浓度的常量组份(图3c, d)的入海通量如何计算还有待今后的研究。

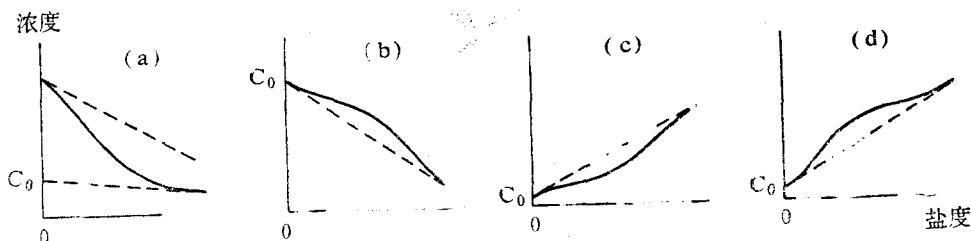


图3 混合类型

二、估算通量的实例

上述理论计算模式, 在实际应用过程中, 往往由于对具体河口海区水化学状况及有关参数掌握不足, 准确计算有困难。为环境保护急需, 人们常使用精度较低的简便的估算方法。对重金属和营养盐输入通量的估算, 介绍如下:

1. 重金属入海通量的估算

有关全球重金属入海通量的估算, 人们已

经建立起几种全球性的收支平衡 (Goldberg等, 1971; Selater等, 1976; Boyle等, 1976; Bender等, 1966)。然而, 这些收支和通量计算都没有考虑到河口海区混合地带中金属的转移或释放。河口过程对金属进入海洋通量的净影响, 可通过建立整个河口的收支平衡来确定 (Bewers和Yeats, 1978; Windom, 1975; Windom等, 1976; Yeats和Bewers, 1976)。以下举两个实例。

(1) C_{Me} 对 $S_{‰}$ 图解法: 在淡水和咸水混合的河口海区, 重金属输入后的地球化学行为和收支情况, 可以从 C_{Me} 对 $S_{‰}$ 相关关系图得到明确的解决。Bewers和Yeats, 在研究劳伦斯河河口化学组成的过程中, 比较了一些全球重金属输入的估计。从 C_{Me} 对 $S_{‰}$ 关系曲线外推估算元素的收支平衡, 由此得出的河流颗粒态和溶解态重金属的输出通量见表2。从表2明显看出微量元素主要以悬浮态入海。

Boyle等(1982)在亚马孙河河口海域现场调查和实验室模拟混合实验的基础上, 讨论了亚马孙河口半咸水体中铜, 镍, 镉的行为及其通量(图4)。因为世界上大多数主要河流都与亚马孙河相似, 属于低有机物质-高颗粒

物质体系, 所以以它为例来说明重金属在河口的行为和通量还是有代表性的。使人感到不足的是, Boyle在这里并没有根据他本人所建立的通量模式来计算亚马孙河重金属的入海通量, 而是用浓度代替通量, 提出了所谓“有效通量”的概念, 这一物理量只有在相同的条件下才有它的价值。

Boyle等人的调查分1976和1974两个时期进行。1976年的现场调查和实验室混合实验铜

表 2 河流的重金属通量 (Bewers和Yeats, 1980)

形态 河流	通 量 (10^9kg/年)				
	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
溶解态					
劳伦斯海峡	<0.0065	0.057	0.088	0.33	0.0043
亚马孙河	0.0026	0.011	0.061	—	—
密西西比河	—	0.051	0.063	0.32	0.0028
总颗粒态					
劳伦斯海峡	0.28	0.78	1.7	6.7	0.03
亚马孙河/育空河	0.75	2.2	6.3	—	—
密西西比河	—	1.0	0.77	3.3	0.026
22条河流平均	0.32	1.5	1.6	5.4	—
可利用颗粒态					
劳伦斯海峡	0.059	0.40	1.4	5.5	0.042
亚马孙河/育空河	0.39	1.4	0.86	—	—

数据均落在由河水浓度 (24 n mol/kg) 和沿岸海水浓度所决定的一条直线内(图4a, b)。此结果说明, 在当时情况下, 亚马孙河口水系中的铜基本上不具有地球化学活性 (守恒的)。而在1974年数据中铜由二条直线决定(图4c): 低盐度时, 外推河水中铜的浓度 (24 n mol/kg) 高盐度时, 外推河水中铜的浓度 (18 n mol/kg)。从Boyle模式可以说明, 在当时情况下亚马孙河口水系中有25%的溶解态铜从溶液中迁移。由此可见, 污染物质的入海通量不但有地区性, 而且还有很强的时间性, 特别是水动力条件对物质入海通量的效应, 在精密计算时不可忽略。总之, 只有取平均通量才有实际意义。

程中发生了转移。由于在劳伦斯河河口悬浮颗粒物质是守恒的, 所以迁移过程显然比单一的颗粒物质沉积作用要复杂得多。

由于重金属在水中的浓度很低 (尤其是溶解态)、采样过程中的沾污和分析误差, 人们对于许多金属的河流入海通量的了解仍然是很粗浅的。同时由于缺乏分析方法相互校准, 各个河流的浓度数据往往不具有可比性, 只有掌握金属在河口海区的地球化学行为比较某特定条件下的通量才有科学价值。

2. 营养盐的人海通量

氮、磷和硅是海洋生物生产力的基本要素, 它们的无机盐统称为营养盐。为开发海洋资源, 保护海洋环境, 必须掌握营养盐途经河

(2) 箱子模式的应用: 在劳伦斯河河口, Bewers和Yeats(1980)根据箱子模式估算了河口区域的重金属通量。计算结果表明, 在河口损失最多的是锌, 迁移达44%。除镍的河源通量在河口箱中增加了13%外, 其余金属的输出通量均小于它们各自输入通量的总和。在总输入通量中, 总钴的27%, 总铜的24%, 总镉的5%在河口混合过

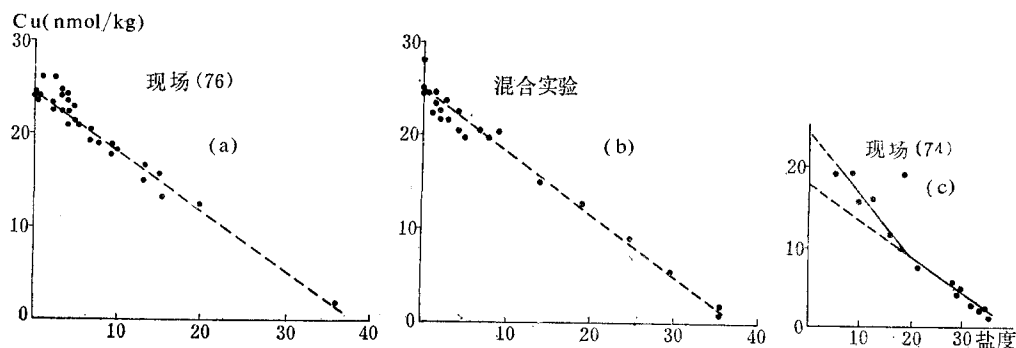


图 4 亚马孙河口铜与盐度关系图

表 3 部分世界较大河流的营养盐浓度 (μM) (Bennekom, Salomons, 1980)

河 流	采 样 时 间	总磷	PO_4^{3-}	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	总氮	硅酸	文 献
亚马孙河	1963.4		0.4	3	0.05		20	187	Gibbs, 1972
刚果河	1976.11, 1978.5	1.9	0.7	6.5	0.2	0.5		166	Bennekom等, 1978
奥里诺科河	1976.7		0.2					91	Bennekom等, 1978
密西西比河	1972.1—7		2.8	160		<4	300	90	Ho和Barrett, 1977
湄公河	1961.2			16				148	Meybeck和Carbonnel, 1975
劳伦斯河	1973		1.5	14				32	Lakehminarayana, 1965
恒 河			2—4	10—20		10	40	167	Coote和Yeats, 1979
麦肯齐河	1969.8	1.0	<0.1	4.5				58	Reeder等, 1972
哥伦比亚河	1965.7		0.5	12		1		160	Park等, 1972
马格达莱纳河	1977.8		2	17				220	Fanning和Maynard, 1978
尼日尔河	1976.10		0.43	7.5	0.1	1		250	Bennekom等, 1978
莱茵河	1977	25	12	290	4	90	429	100	Anon, 1978
第聂伯河	1967.9	3.7	2.0	13.5	0.6	28	165	141	Denisova, 1977
马罗韦纳河	1969.3		0.15	7	0.1			191	Bennekom和Eisma, 1969

流输入海洋的通量。特别是生活污水, 食品、造纸、制革等轻工业废水的排放, 其中有含碳、氮的化合物和含磷的洗涤剂, 有的可直接被生物所利用, 有的被微生物降解为可利用的氮、磷化合物, 引起水域的富营养化。综合瑞典、美国和日本资料, Sawges (1977) 提出水体中氮、磷的最大允许浓度分别为 $300\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 。赤潮现象较频繁的日本濑户内海, 其水质标准规定, 无机氮 $<1000\text{mg}/\text{m}^3$, 无机磷 $<15\text{mg}/\text{m}^3$ 。由上述规定可明显看出, 水域富营养化的控制因子是磷。但是在人口密集城市附近的河口和港湾, 氮也常起限制作用。此外城市暴雨和化肥的流失等, 都有不可忽视的营养盐输入通量, 特别是海洋里的植物体对氮的转化周期要比陆地上短得多, 其比值相当于 1:120。因而海洋环境中氮的输入和循环对氮的地球化学行为的影响是巨大的。Bennekom 等 (1980) 总结了世界各大河流的营养盐由河流输入海洋的数据 (表 3), 河流的流量乘以浓度即为输入通量。

在这样复杂的人为影响的情况下, 要弄清营养盐途经河流的入海通量, 较正确可靠的方法是建立在物料平衡基础上的。这时容易出差错的是, 对各污染源的忽略和遗漏。同样在迁

移和沉积以及生物消耗等方面的支出项进行收支平衡计算。理论上的收支应该是平衡的。如有发现较大的出入, 就说明有遗漏的地方, 可以把水域划小一些重新计算, 直到收支得到平衡为止。当然这种物料收支平衡的计算, 只限在流量和浓度大致不变的情况下才是有效的。在流量和浓度变化较大的水域, 各种参数要进行反复多次的同步观察, 同时在收支平衡中还要加上时间的校正。实际上, 污染源的排放情况常有变化, 河流和河口海区水动力条件也不是恒定的, 因此首先必须是多年的统计结果, 其次还应以一定的时间间隔进行同步观察。当然, 如有连续的自动观测数据, 输入电子计算机按照所选定的数学模式进行定量计算, 则更为理想。

三、结 语

综上所述, 污染物通量是一种地球化学过程的表现物质流量, 它是污染物流经某一环境区间的各种过程的综合表现, 是环境的水文、地质、化学和生物等历程的综合结果。要正确地计算河口某污染物的入海通量, 首先要对该河口有较全面的认识, 要有该污染物的河口地球化学过程的综观模式, 才能在计算物料收支平衡时, 不会有所偏废。