

黄全佳. El Niño 事件对河流入海 COD 的调控机制——基于高分辨率时间序列观测的证据[J]. 海洋学报, 2021, 43(6): 62–70. doi:10.12284/hyxb2021142

Huang Quanjia. Regulation of El Niño event on riverine COD export: Evidence from high frequency time-series buoy monitoring[J]. Haiyang Xuebao, 2021, 43(6): 62–70. doi:10.12284/hyxb2021142

El Niño 事件对河流入海 COD 的调控机制

——基于高分辨率时间序列观测的证据

黄全佳¹

(1. 厦门市环境监测站, 福建 厦门 361012)

摘要: 入海污染物在线监测是实现海洋污染总量控制和测管协同的关键手段之一。本文基于布设在福建省九龙江口的多参数浮标, 获取 2014–2018 年浮标盐度和荧光溶解有机质 (FDOM) 数据, 结合人工采样测定化学需氧量 (COD) 浓度, 建立了河口区 COD 浓度的快速反演模型。使用有效浓度法外推得到河端 COD 浓度, 结合流量数据估算了高频率的 COD 入海通量, 利用通量分解模型定量分析了 COD 入海通量的调控因素。结果表明: (1) COD 河端有效浓度的拟合值与实测值的偏差为 $(10.4 \pm 8.8)\%$, 模型能够较好地反演九龙江口河端的 COD 浓度; (2) 在季节尺度上, 受 2015–2016 年超强 El Niño 事件影响, 2016 年旱季的异常降雨降低了河流 COD 浓度, 但是径流量的增加仍然显著提高了该季节 COD 的入海通量; (3) 在年际尺度上, 2015–2016 年 El Niño 事件所引起的异常降雨事件导致 2016 年九龙江 COD 入海通量为 $(4.4 \pm 0.9) \times 10^4$ t/a, 显著高于 2014 年、2015 年及 2017 年的 $3.0 \times 10^4 \sim 3.2 \times 10^4$ t/a。上述研究结果表明, FDOM 水质浮标在线监测系统, 有助于实现对陆源 COD 入海通量及其调控因素的长期连续高频监测, 可为海洋生态环境保护和管理提供重要技术支撑。

关键词: 多参数浮标; 荧光溶解有机质; 化学需氧量; 反演; 入海通量; El Niño 事件

中图分类号: P714^{+.4}

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2021)06-0062-09

1 引言

随着沿海区域城市化进程的加速发展, 高强度的人类活动将大量的工业、农业及生活废水排放入海, 严重破坏了近海海洋环境及生态系统的健康^[1-3]。联合国环境规划署的研究表明, 超过 80% 的海洋污染物都来源于陆地^[4]。此外, 全球环境变化引起的气候异常事件频发^[5], 由此引发的极端干旱、暴雨事件等对于流域污染物的向海输送也有重要的扰动^[6-7]。在当今全球变化和人类活动双重影响的大背景下, 如何能够准确地监测流域污染物的入海通量及其调控机制, 就成为了沿海地区海洋环境保护、污染治理与生态修复的重要前提, 对于海洋经济的可持续发展也有

重要意义。

化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 是评价水体中有机质污染水平的重要指标。目前国内对于海洋环境中 COD 的监测主要还是依靠船载采样以及后续的手动实验分析^[8], 难以实现对于河流 COD 入海通量的高频率监测。而且通常的采样方案都避开了暴雨事件等过程, 因而无法有效获取极端事件对于流域 COD 输出的影响信息。近年来, 随着传感器技术的快速发展, 利用溶解有机质的荧光性质研制的荧光溶解有机质 (Fluorescent Dissolved Organic Matter, FDOM) 探头 (YSI, 美国) 实现了对水环境中有机组分的现场原位连续监测^[9-10]。如果能够建立 FDOM 浮标参数与河流入海 COD 之间的关系^[11-12], 就有可能基于

收稿日期: 2020-06-04; 修订日期: 2020-09-15。

作者简介: 黄全佳 (1970—), 男, 福建省南安市人, 高级工程师, 主要从事环境科学研究、环境监测与分析。E-mail: 18905925898@189.cn

现场浮标观测体系,结合高频率的河流径流量数据,实现对于 COD 入海通量长期、高分辨率的时间序列观测。

太平洋强 El Niño 事件于 2015–2016 年再次爆发^[13–14],这是继 1982–1983 年、1997–1998 年强 El Niño 事件之后出现的又一次强 El Niño 事件。这次事件持续时间长达 19 个月,海表温度异常的积分值达到 29.7℃,均高于前两次事件的 14 个月和 13 个月,以及 21.5℃ 和 23.1℃,因而对于东亚的气候带来了严重的影响^[13],包括九龙江流域在内的中国华南地区普遍出现持续性的降雨异常^[15],这种扰动毫无疑问对于流域 COD 的向海输送会带来长期、持续性的重大影响。本文基于在九龙江口开展的 COD 和 FDOM 的多个航次调查数据,建立了河口区 COD 的快速反演模型,进而利用 2014–2017 年的河口多参数浮标监测数据,对九龙江 COD 的入海通量进行了高频率估算。基于通量分解模型,对于 2015–2016 年强 El Niño 事件对九龙江 COD 向海输送的调控机制进行了分析探讨。

2 材料与方法

2.1 研究区域

九龙江是福建省东南部最大的河流,主要由北溪、南溪与西溪 3 条主要河流汇合而成,年均径流量分别为 $82.2 \times 10^8 \text{ m}^3$ 及 $36.8 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[16]。流域以亚热带季风气候为主,每年 10 月到次年 3 月为旱季,4–9 月为雨季^[16]。根据流域水文气象特征,本文将一年划分为旱季(前)(1–3 月)、季风期(4–6 月)、台风期(7–9 月)和旱季(后)(10–12 月)。流域面积为 $14\,741 \text{ km}^2$,

涵盖 12 个县、市及区,流域的人口总数超过全省的 17.0%,经济生产总值达到了福建省的 26.7%。九龙江流域是福建省重要的农业生产基地,农田化肥流失、禽畜养殖污染、城市生活污水排放等长期以来是当地重要的污染源^[17]。

2.2 水样采集与分析

分别于 2016 年 12 月、2017 年 2 月和 4 月、2018 年 4 月、7 月 17 日和 23 日以及 10 月于九龙江口进行了 7 次现场调查。使用 Niskin 采水瓶现场采集水样,并收集于事先清洗干净的 500 mL HDPE 棕色瓶中。使用碱性高锰酸钾法测定 COD 浓度,测定方法参照 GB 17378.4(2007)。使用 WTW 便携式手提分析仪(Xylem 公司,美国)测定现场盐度。

2.3 浮标监测与 COD 反演

多参数浮标布设于九龙江中下游区域鸡屿岛以南水域(图 1),每月进行 1 次日常维护以确保浮标监测数据的可靠性。浮标包含盐度及 FDOM 探头(YSI,美国),每隔 30 min 采集一次数据,时间范围从 2014 年延续到 2018 年,完整覆盖了 2015–2016 年强 El Niño 事件的全过程。其中 FDOM 探头的激发波长(E_x)/发射波长(E_m)范围为 $(365 \pm 5) \text{ nm} / (480 \pm 40) \text{ nm}$ 。FDOM 荧光强度的单位用硫酸奎宁单位(Quinine Sulfate Unit, QSU)表示。利用与现场调查的 COD 样品相同盐度的同一天的浮标 FDOM 数据,采用线性回归模型进行浮标 FDOM 与海区 COD 之间的反演推算。

2.4 COD 河端有效浓度及入海通量估算

利用有效浓度法对 2014–2017 年九龙江河端每

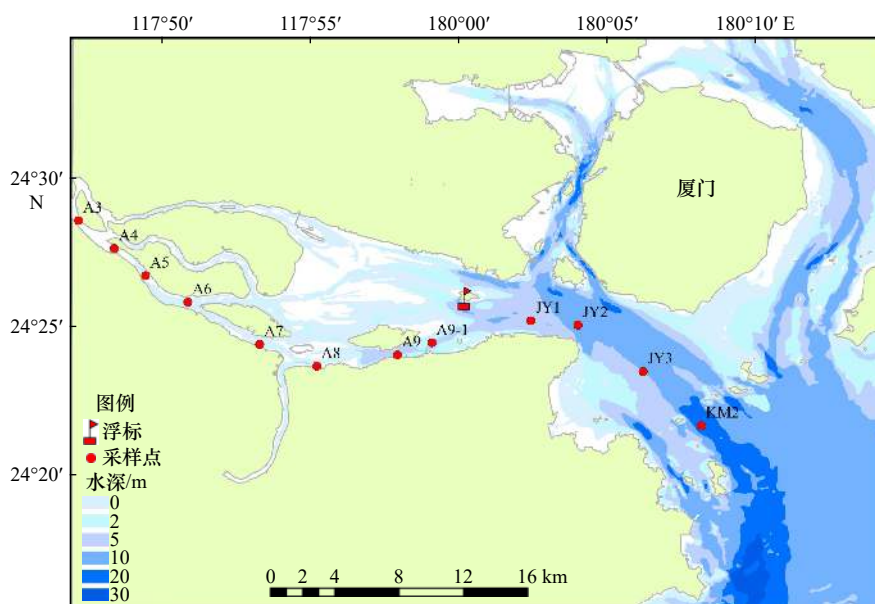


图 1 航次调查站位与浮标布设地点

Fig. 1 Sampling stations and buoy locations

日的 COD 浓度进行外推^[18]。根据每日反演得到的 COD 与盐度的关系式,外推至 0 盐度处,所得到的 COD 数据即为“河端有效的 COD 浓度(C_0)”。再将每日的河端 COD 浓度与每日的径流量相乘,即可获得高频率的逐日 COD 入海通量数据:

$$\text{Flux}_{\text{COD}} = C_0 \times Q_d, \quad (1)$$

式中, C_0 为逐日的河端有效 COD 浓度, Q_d 为逐日的九龙江径流量,数据来自于水利部下属的全国水雨情信息网(<http://www.mwr.gov.cn/?from=pc>)提供的西溪(郑店水文站)、北溪(浦南水文站)的实时径流量数据,并通过水文比拟法外推至两条支流的交汇处,即为九龙江所输出的径流量^[19]。需要强调的是,基于有效浓度法所估算出的 COD 输出通量,已经包括了河口区可能的非保守添加或去除过程对入海通量的影响,因而实际上代表了最终从九龙江口输出到台湾海峡的 COD 入海通量^[18, 20]。由于缺乏 2018 年的流量数据,我们只推算了 2014–2017 年的 COD 入海通量。

2.5 通量分解模型

为了量化 COD 浓度变化及径流量变化对 COD 入海通量的相对贡献,采用河口通量分解方法对不同季节的 COD 入海通量进行拆分^[20]。因为 2014 年为正常水文年,因此,可将 2014 年的 COD 年平均浓度(C_m)及年平均径流量(Q_m)作为长期平均水平。如果将各种过程引起的 COD 浓度与径流量对于长期平均水平的偏离记为 C' 和 Q' ,则通量分解公式可以表达为

$$\begin{aligned} \text{Flux}_{\text{COD}} &= (C_m + C')(Q_m + Q') \\ &= C_m Q_m + C_m Q' + C' Q_m + C' Q', \end{aligned} \quad (2)$$

式中, $C_m Q_m$ 代表河流长时期的 COD 平均输出通量,当 $C_m Q_m > 100\%$ 时,表示此时的 COD 通量小于长期平均通量。 $C_m Q'$ 为流量变化项,代表流量变化对于 COD

入海通量的相对贡献,当 $C_m Q' > 0$ 时,表示流量增加对 COD 通量为正贡献,反映了暴雨事件的贡献, $C_m Q' < 0$ 时则代表了干旱事件的影响。 $C' Q_m$ 为浓度变化项,代表了 COD 浓度变化对于 COD 入海通量的相对贡献,当 $C' Q_m > 0$ 时,表示 COD 浓度增加对 COD 通量为正贡献,反映了污染源强增加的贡献,反之亦然。 $C' Q'$ 为漂移项,当 $C' Q' > 0$ 时,代表 COD 浓度与径流量呈协同变化,当 $C' Q' < 0$ 时,则表示二者的变化趋势相反。

3 结果与讨论

3.1 九龙江口浮标 FDOM 与实测 COD 的分布趋势及其相关性分析

在九龙江河口区,现场航次调查发现,当天的浮标 FDOM 荧光强度与盐度之间表现出明显的表观保守混合行为,表明其分布变化主要受潮汐混合作用所控制(图 2a)。实测的 COD 调查数据大部分也呈保守混合状态,但在个别航次中出现了一定程度的非保守偏离现象,如 COD 分别在盐度 13.4(2018 年 10 月)、盐度 5.5 及 12.8(2017 年 2 月)处出现的添加行为(图 2b)。由于这些离散的 COD 数据点会影响对河端有效 COD 浓度的外推,在进行统计分析时将予以剔除(表 1)。表 1 中混合曲线的截距就代表了通过有效浓度法推导出的九龙江口河端 FDOM 与 COD 的有效浓度。结果表明,在 7 次调查期间,两者都表现出较大的季节差异,FDOM 有效浓度在淡水端的丰度范围为 14.1~28.2 QSU, COD 有效浓度在淡水端的丰度范围为 1.9~3.9 mg/L(图 2c)。

通过浮标 FDOM 与盐度的回归曲线,我们计算了与 COD 相同盐度处的 FDOM 值,这些 FDOM 数据与 COD 之间在各航次中均存在良好的线性关系(r^2 :

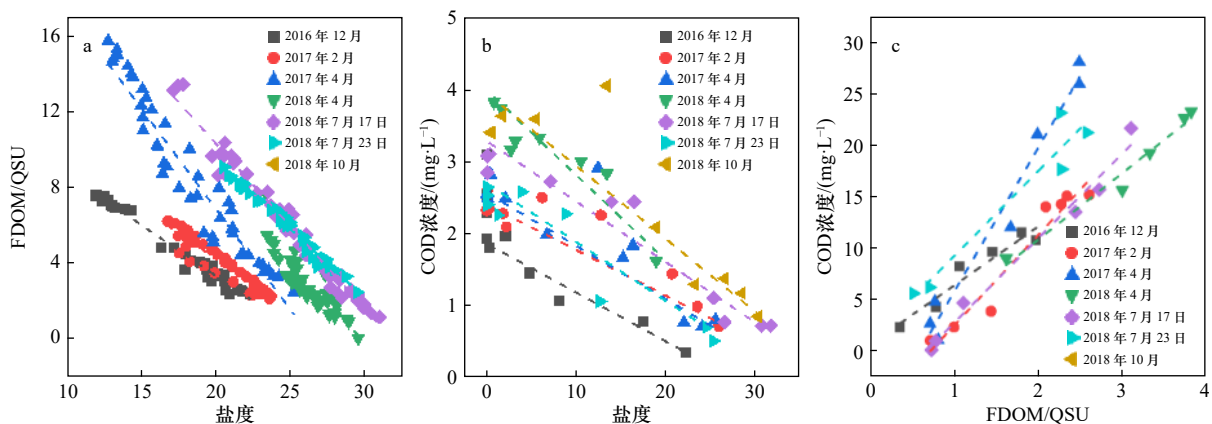


图 2 不同季节浮标 FDOM 与实测 COD 数据的分布及二者的相关性分析

Fig. 2 Distribution of measured COD and sensor FDOM data in different seasons and their correlation analysis

表 1 各季节浮标 FDOM 及实测 COD 的混合曲线及相关性方程

Table 1 Mixed curves of sensor FDOM and measured COD and their correlation equations in different seasons

时间	盐度-FDOM		盐度-COD		FDOM-COD	
	混合曲线	r^2	混合曲线	r^2	相关性方程	r^2
2016年12月	$y=-0.5x+14.1$	0.98	$y=-0.07x+1.9$	0.91	$y=5.7x+0.7$	0.91
2017年2月	$y=-0.5x+15.3$	0.90	$y=-0.06x+2.4$	0.98	$y=8.8x-6.15$	0.94
2017年4月	$y=-1.1x+28.2$	0.91	$y=-0.07x+2.6$	0.96	$y=14x-8$	0.96
2018年4月	$y=-0.8x+24.3$	0.81	$y=-0.1x+3.9$	0.96	$y=6.4x-2$	0.96
2018年7月17日	$y=-0.9x+27.9$	0.98	$y=-0.08x+3.3$	0.96	$y=8.2x-5.3$	0.98
2018年7月23日	$y=-0.7x+24.1$	0.98	$y=-0.08x+2.7$	0.93	$y=8.2x+1.1$	0.91
2018年10月	-	-	$y=-0.1x+3.9$	0.97	-	-

0.91~0.98, 表 1)。Hur 和 Cho^[21] 也在韩国的 Gap River 流域观测到陆源类腐殖质 C 峰的荧光强度与 COD 浓度之间存在显著的正相关。本次调查结果与郭卫东等^[11] 在九龙江口的历史调查结果一致, 也与陈拥等^[8] 在九龙江口和厦门湾的观测结果一致, 表明九龙江口的 FDOM 数据对于河口区的 COD 具有很好的示踪作用, 可以利用前者的高频监测属性来反演后者的长期变化趋势。

3.2 九龙江口 COD 的快速反演及验证

基于上述分析, 本文以浮标 FDOM 数据作为自变量, 以实测 COD 数据作为因变量, 建立九龙江口 COD 的快速反演模型, 反演模型的方程为: $COD=0.103 \times FDOM+0.590$ ($p<0.01$, $r^2=0.77$), 由于季节变化因素的影响, 这个 r^2 低于表 1 中单个航次相关性方程的 r^2 。实测值与拟合值的对比结果如图 3a 所示, 拟合值与实测值回归方程的 r^2 为 0.76。与前人的研究结果相比, 本研究的预测精度略高于崔扬等^[10] 在新安江水库

用浮标 FDOM 数据对 COD 的反演结果 ($r^2=0.67$)。河口作为陆-海界面物质交换的重要通道, 受潮汐作用调控显著, 河海水强烈混合, 且水体停留时间相对较短, FDOM 所受到的外界作用如光降解及生物生产等因素与水库相比较小^[22]。而在水库等地区, 随着水体停留时间增加, 自生源 DOM 的贡献以及光照强度与时间的增加, FDOM 的生物地球化学过程发生了改变, 从而降低了 FDOM 与 COD 之间的相关性^[23]。

根据多参数浮标所监测到的高频 FDOM 数据以及上述的反演模型方程, 反演并计算了 2014-2018 年 8 月期间九龙江口逐日的 COD 河端有效浓度, 反演结果如图 3b 所示。其中 2018 年 1 月 1 日至 3 月 20 日 FDOM 探头出现故障, 这段时间没有 COD 的反演数据。由于 COD 的拟合值与实测值之间存在一定的偏差 (0.01~0.99 mg/L; (20±15)%)(图 3a), 故设置拟合值的 ±20% 作为不确定性区间。从图 3b 可见, 除 2018 年 4 月 24 日实测的 COD 河端有效浓度 3.9 mg/L

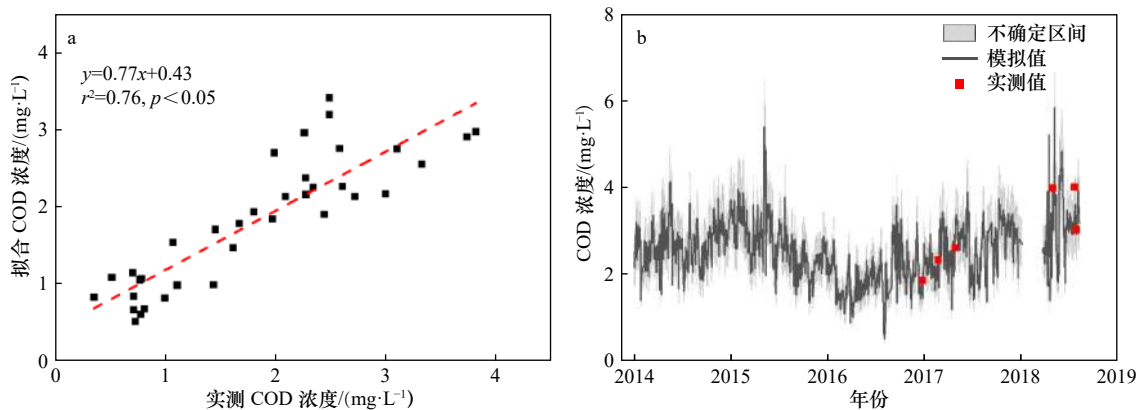


图 3 COD 实测值与拟合值的相关性(a)以及根据拟合曲线反演的 2014-2018 年河端 COD 浓度(灰线)与根据实测值外推的河端 COD 浓度(红点)的比较(b)

Fig. 3 Correlation between measured COD and fitted COD (a) and comparison of river COD concentrations (red point) extrapolated from fitting curve and those extrapolated from measured COD (grey line) from 2014 to 2018 (b)

略高于拟合区间外 2.4~3.6 mg/L, 其余数据均处于拟合区间内, 实测数据与反演数据所外推的河端 COD 有效浓度之间的偏差为 $(10.4 \pm 8.8)\%$ 。此结果表明, 在外推 COD 河端有效浓度的过程中, 直接反演 COD 所带来的误差有所降低。这主要是由于高误差的反演值更多分布在高盐度低浓度的海端站位(通常 COD 浓度小于 1 mg/L), 较低的浓度基数使得误差相对较大。同时使用自海端到河端的 COD 数据集进行外推时, 低误差的反演值能够补偿高误差的反演值, 从而提高了外推值的精度。最终实测值与预测值呈现基本一致的变化趋势, 说明反演模型能够较为准确地反映九龙江口河端 COD 的变化趋势, 本研究的反演与计算是合理的。

3.3 2014–2017 年九龙江口河端 COD 浓度的季节变化趋势

表 2 所示为 2014–2017 年期间 4 个不同季节九龙江口 COD 河端表观浓度。从表 2 中可见, 不同旱季之间、旱季与湿季(梅雨期和台风期)之间, COD 浓度的季节变化趋势都很明显。2014 年与 2015 年之交的两个旱季、2017 年旱季(后)COD 浓度最高, 在 (2.94 ± 0.33) mg/L 到 (3.08 ± 0.51) mg/L 之间; 而 2015 年旱季(后)及 2016 年旱季(前)、旱季(后)COD 浓度最低, 最低值为 (1.78 ± 0.42) mg/L。对比同时期旱季 COD 浓度与径流量数据可以发现, 高 COD 浓度对应于低径流量时期, 而低 COD 浓度对应于高径流量时期, 显示旱季的流量变化对于该季节九龙江的 COD 浓度具有重要的调控作用。

对比 2015–2016 年超强 El Niño 事件的发展过程(图 4), 可以发现, 2015 年与 2016 年之交的九龙江旱季的高径流量与该事件最强盛时期对西北太平洋大气循环的影响有密切关系, 其后果是引起了整个华南

表 2 2014–2017 年不同季节 COD 河端表观浓度、径流量及 COD 入海通量

Table 2 Seasonal effective COD concentrations, total runoff and total export fluxes between 2014–2017

时间	COD浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	径流量/ (10^9 m^3)	COD入海通量/ (10^4 t)	
2014年	旱季(前)	2.51 ± 0.37	1.64	0.41
	梅雨期	2.81 ± 0.48	4.87	1.37
	台风期	2.49 ± 0.42	3.38	0.84
	旱季(后)	2.94 ± 0.33	1.35	0.39
2015年	旱季(前)	3.08 ± 0.51	0.96	0.30
	梅雨期	2.96 ± 0.69	3.00	0.93
	台风期	2.51 ± 0.42	5.68	1.39
	旱季(后)	2.25 ± 0.33	2.47	0.56
2016年	旱季(前)	1.78 ± 0.42	4.81	0.81
	梅雨期	1.80 ± 0.32	7.02	1.25
	台风期	2.04 ± 0.65	6.20	1.24
	旱季(后)	2.10 ± 0.45	5.24	1.14
2017年	旱季(前)	2.35 ± 0.43	2.42	0.57
	梅雨期	2.68 ± 0.43	5.21	1.27
	台风期	2.49 ± 0.52	3.37	0.84
	旱季(后)	3.00 ± 0.35	1.33	0.40

地区枯水期的异常降雨事件^[13]。以厦门市为例, 2016 年年降雨量达到了 2 168.2 mm, 较多年平均降雨量高出 62.3%^[24]。受异常降雨事件影响, 2016 年旱季(前)九龙江的径流量高达 $4.81 \times 10^9 \text{ m}^3$, 这比 2014 年、2017 年梅雨期、台风期等丰水期的径流量还要高或者与之相当(图 4)。2016 年旱季(后)更大的径流量, 则与印度洋大尺度的海温异常对气候系统的扰动引起的异常降雨有关^[25]。这些旱季由 El Niño 事件引起的高

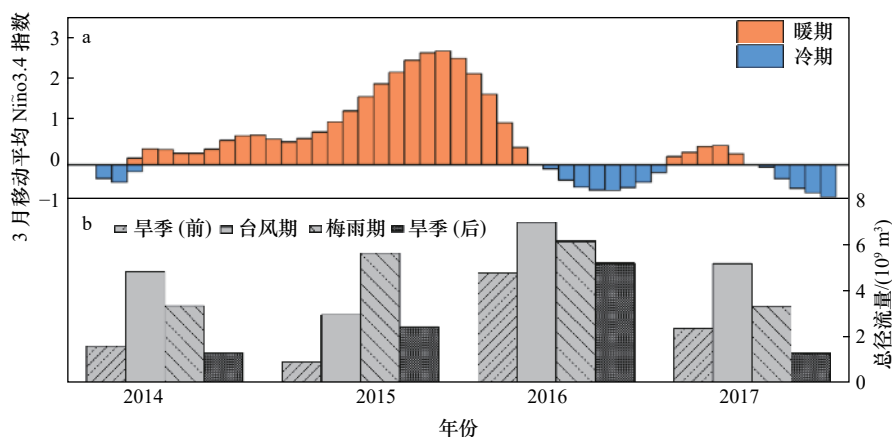


图 4 2014–2017 年 Niño 3.4 指数与九龙江径流量变化趋势

Fig. 4 Variation of Niño 3.4 index and seasonal runoff of the Jiulong River watershed from 2014 to 2017

径流量的稀释作用无疑是导致九龙江 COD 浓度降低的主要原因(表 2)。与之相反,在正常的旱季,低流量会引起 COD 在河流体系的积累,因而浓度较高。

湿季的 COD 浓度基本位于旱季的两个极端数值之间,表明在湿季各种降雨事件的影响下,流域冲刷作用的加强会导致河流中 COD 的补充超过稀释,因而浓度比旱季异常降雨期间要高。但是在 2016 年梅雨期,由于前面 2 个旱季 El Niño 事件引起的异常降雨的大量冲刷,流域向河流的 COD 补充能力有限,河流中 COD 浓度仍被稀释到较低水平。基于以上分析,可以认为,连续 4 年长时期的高频监测很好地捕捉到了 El Niño 这类极端气候事件对像九龙江这样的亚热带河流 COD 浓度变化影响的全过程。

3.4 El Niño 事件对于九龙江 COD 入海通量的调控机制分析

2014–2017 年九龙江 COD 入海通量分别为 $(3.0 \pm 0.6) \times 10^4$ t/a、 $(3.2 \pm 0.6) \times 10^4$ t/a、 $(4.4 \pm 0.9) \times 10^4$ t/a 和 $(3.1 \pm 0.6) \times 10^4$ t/a, 其中 2016 年的 COD 入海通量显著高于其余 3 个年份($p < 0.05$)。从图 5 可知,2016 年频发的暴雨事件,是导致 2016 年 COD 入海通量显著增加的主要原因,全年暴雨事件对总通量的贡献高达 67%。在季节尺度上,4 个年度湿季 COD 的入海通量差别不大,2016 年略高(表 2);但是 2016 年两个旱季的 COD 入海通量($0.81 \times 10^4 \sim 1.14 \times 10^4$ t)显著高于其他年份的旱季($0.30 \times 10^4 \sim 0.57 \times 10^4$ t; $p < 0.05$),其中旱季(后)的 COD 入海通量甚至接近其他年份梅雨期或台风期的入海通量($p > 0.05$)。因此,2015–2016 年超强 El Niño 事件引起的旱季异常降雨事件,是导致 2016 年九龙江 COD 入海通量的季节性输出模式明显不同于正常水文年份的主要原因。

通量分解模型是量化浓度或径流量变化对通量相对贡献的一种重要的统计处理手段(图 6,表 3)。从表 3 可见,在正常水文年的旱季,比如 2014 年旱季(后)和 2017 旱季(后),浓度项 $C'Q_m$ (19.0%; 22.1%)都是正值,但流量项 C_mQ' 均为负数(-102.3%; -100.6%),因此,虽然这些旱季 COD 浓度较高,但是由于较低径流量的限制,其 COD 输出通量较低。但在受超强 El Niño 事件显著影响的 2016 年旱季,虽然浓度项 $C'Q_m$ (-31.6%; -14.6%)是负值,但是流量项 C_mQ' 均为正数(66.6%; 56.7%),因此,虽然高的径流量稀释了 COD 的浓度(表 3),但是径流量的显著增加仍然大大提高了九龙江 COD 的输出通量。因此,相对于流域的污染水平,旱季的水文过程对于 COD 的输出起着更为重要的控制作用。正常水文年的季风期,流量项和浓

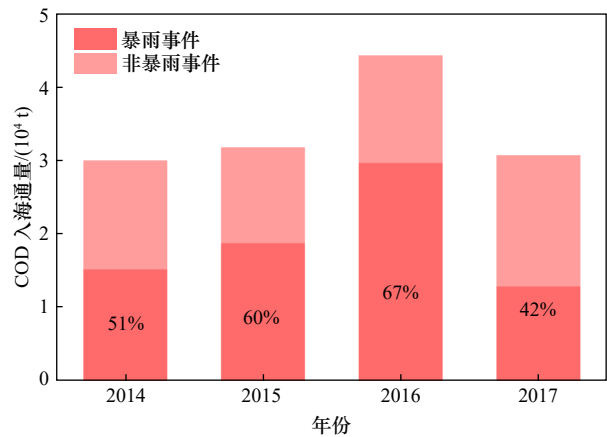


图 5 2014–2017 年暴雨事件与非暴雨事件对 COD 入海通量的相对贡献^[19]

Fig. 5 Relative contribution of rainstorm and non-rainstorm events on COD export flux from 2014 to 2017^[19]

表 3 通量分解模型解析的各组分相对贡献

Table 3 Quantification for each component of flux decomposition model

年度	时期	C_mQ_m	C_mQ'	$C'Q_m$	$C'Q'$	CQ
2014	旱季(前)	180.2%	-73.3%	-12.35	5.4%	100%
	梅雨期	55.0%	40.6%	2.5%	1.9%	100%
	台风期	90.6%	17.6%	-6.8%	-1.4%	100%
	旱季(后)	194.9%	-102.3%	19.0%	-11.6%	100%
2015	旱季(前)	250.6%	-163.7%	36.1%	-23.0%	100%
	梅雨期	80.9%	5.8%	8.1%	5.2%	100%
	台风期	54.8%	55.1%	-3.7%	-6.2%	100%
	旱季(后)	135.5%	-17.3%	-22.1%	3.9%	100%
2016	旱季(前)	93.0%	66.6%	-31.6%	-28.1%	100%
	梅雨期	60.3%	90.9%	-20.1%	-31.1%	100%
	台风期	61.3%	72.8%	-14.8%	-19.2%	100%
	旱季(后)	66.7%	56.7%	-14.6%	-8.8%	100%
2017	旱季(前)	130.0%	-16.4%	-16.3%	2.7%	100%
	梅雨期	59.5%	51.2%	-0.4%	-10.3%	100%
	台风期	91.1%	17.2%	-6.9%	-1.4%	100%
	旱季(后)	189.4%	-100.6%	22.1%	-10.9%	100%

度项都是正值,说明浓度和流量增加都对 COD 的输出通量有贡献,这些结果与很多文献中报道的湿季初次降雨的冲刷效应一致^[26–27]。但是,在受超强 El Niño 事件显著影响的 2016 年梅雨期,虽然流量项也是正值,但浓度项为负值,说明前期旱季冲刷导致的稀释效应仍然传导影响到了随后的梅雨期。台风期的情

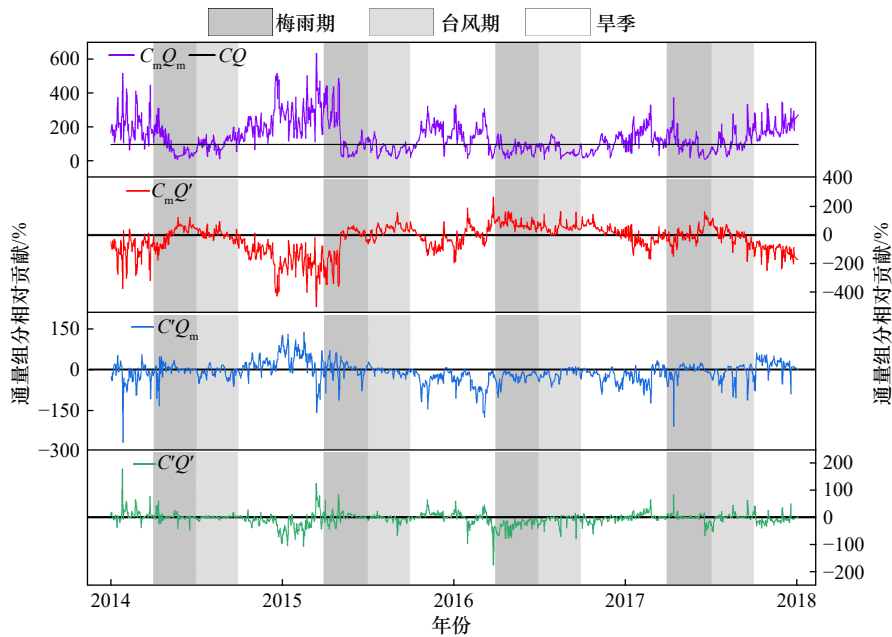


图 6 2014–2017 年 COD 入海通量的通量分解模型结果

Fig. 6 Flux decomposition model of COD export flux from 2014 to 2017

况与 2016 年梅雨期相似, 流量项都为正值, 浓度项都为负值, 说明台风期 COD 的入海通量也主要受径流量主控。由于 El Niño 事件对流域水文影响的范围相当广泛, 而且持续时间长, 像 2015–2016 年超强 El Niño 事件的影响从 2015 年后期持续到 2017 年前期^[13], 降雨事件波及的范围覆盖中国南方大部分河流^[15], 因此, 不难推测, 该事件引起的 COD 入海通量的增加并不会只局限于九龙江一条河流, 而是会波及中国南方大部分河流, 影响的范围和程度是相当广泛而深入的。因此, 在开展包括 COD 在内的各类入海污染物排放的测管协同工作中, 应将这些极端气候事件的影响纳入进行综合分析。

4 结论

基于 2014–2018 年九龙江口的 FDOM 浮标数据, 以及实测的 COD 数据, 建立了河口区域 COD 浓度的

快速反演模型, 反演模型得到的拟合值与实测值的偏差较小 ($10.4 \pm 8.8\%$), 证实了该模型的适用性。使用有效浓度法外推得到了 2014–2017 年逐日的河端 COD 浓度, 结合每日流量数据估算了 4 年期间的逐日 COD 入海通量。COD 浓度及入海通量存在显著的季节性及年际变化, 主要受到 2015–2016 年超强 El Niño 事件引起的极端降雨事件的影响, 尤其是 2016 年旱季, 径流量的增加显著提高了 COD 的入海通量。通量分解模型表明不同季节径流量与浓度变化对于 COD 的输出具有不同的调控作用。将长期的浮标监测与污染物浓度反演有机结合^[28], 能够为近海污染负荷估算、影响因素分析及后续的污染物排放与管理提供科学依据。

致谢: 厦门大学海洋与地球学院博士生瞿理印协助进行部分统计分析, 谨此致谢!

参考文献:

- [1] 劳齐斌, 卜德志, 张可欣, 等. 秋冬季台湾海峡西部海域大气颗粒物中有机氯农药的污染特征及入海通量[J]. *海洋环境科学*, 2019, 38(4): 602–607, 614.
Lao Qibin, Bu Dezhi, Zhang Kexin, et al. Characteristics and dry deposition fluxes of organochlorine pesticides (OCPs) in atmospheric particulate matters in Western Taiwan Strait during autumn and winter[J]. *Marine Environmental Science*, 2019, 38(4): 602–607, 614.
- [2] 刘汉霖, 聂红涛, 王雅丽, 等. 基于统计数据的滨海地区污染物入海通量计算方法研究与应用——以天津市为例[J]. *海洋环境科学*, 2019, 38(6): 968–976.
Liu Hanlin, Nie Hongtao, Wang Yali, et al. Estimation method of pollutant load into sea using statistical data—Tianjin City[J]. *Marine Environmental Science*, 2019, 38(6): 968–976.
- [3] 魏珈, 郭卫东, 王志恒, 等. 降雨事件对不同流域背景河流 DOM 组成及入海通量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(4): 737–744.

- Wei Jia, Guo Weidong, Wang Zhiheng, et al. Impacts of storm event on DOM composition and flux in two Jiulong Tributaries with different watershed features[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(4): 737–744.
- [4] Nellemann C, Hain S, Alder J. In Dead Water: Merging of Climate Change with Pollution, Over-Harvest, and Infestations in the World's Fishing Grounds[M]. Norway: United Nations Environment Programme (UNEP), 2008.
- [5] Ebi K L, Bowen K. Extreme events as sources of health vulnerability: Drought as an example[J]. *Weather and Climate Extremes*, 2016, 11: 95–102.
- [6] Chen Nengwang, Wu Jiezhong, Hong Huasheng. Effect of storm events on riverine nitrogen dynamics in a subtropical watershed, south-eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 431: 357–365.
- [7] Yang Liyang, Hur J, Lee S, et al. Dynamics of dissolved organic matter during four storm events in two forest streams: source, export, and implications for harmful disinfection byproduct formation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(12): 9173–9183.
- [8] 陈拥, 魏珈, 林彩, 等. 基于CDOM光学特性的近海环境富营养化监测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(12): 3803–3808.
- Chen Yong, Wei Jia, Lin Cai, et al. Based on optical properties of chromophoric dissolved organic matter in the monitoring of coastal eutrophication[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(12): 3803–3808.
- [9] Coble P G, Gagosian R B, Codispoti L A, et al. Vertical distribution of dissolved and particulate fluorescence in the Black Sea[J]. *Deep-Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 1991, 38(S2): S985–S1001.
- [10] 崔扬, 朱广伟, 张运林, 等. 湖库富营养化指标的高频监测方法研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(5): 1178–1185.
- Cui Yang, Zhu Guangwei, Zhang Yunlin, et al. Estimation of lake trophic level index with high-frequency sensor parameters[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(5): 1178–1185.
- [11] 郭卫东, 黄建平, 洪华生, 等. 河口区溶解有机物三维荧光光谱的平行因子分析及其示踪特性[J]. *环境科学*, 2010, 31(6): 1419–1427.
- Guo Weidong, Huang Jianping, Hong Huasheng, et al. Resolving excitation emission matrix spectroscopy of estuarine CDOM with parallel factor analysis and its application in organic pollution monitoring[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(6): 1419–1427.
- [12] 黄妙芬, 宋庆君, 毛志华, 等. 应用CDOM光学特性估算水体COD——以辽宁省盘锦市双台子河和辽东湾为例[J]. *海洋学报*, 2011, 33(3): 47–54.
- Huang Miaofen, Song Qingjun, Mao Zhihua, et al. The retrieval model for COD in waters using optical absorption properties of CDOM—a case study at the Shuangtaizi River and the Liaodong Gulf[J]. *Haiyang Xuebao*, 2011, 33(3): 47–54.
- [13] 袁媛, 高辉, 贾小龙, 等. 2014–2016年超强厄尔尼诺事件的气候影响[J]. *气象*, 2016, 42(5): 532–539.
- Yuan Yuan, Gao Hui, Jia Xiaolong, et al. Influences of the 2014–2016 Super El Niño event on climate[J]. *Meteorological Monthly*, 2016, 42(5): 532–539.
- [14] 陈洁鹏, 温之平, 王鑫. 2015/2016超强El Niño对中国南方冬春季降水的影响分析[J]. *大气科学学报*, 2016, 39(6): 813–826.
- Chen Jiepeng, Wen Zhiping, Wang Xin. Analysis of winter and spring precipitation over Southern China during 2015/2016 extreme El Niño[J]. *Transactions of Atmospheric Sciences*, 2016, 39(6): 813–826.
- [15] Ma Feng, Ye Aizhong, You Jinjun, et al. 2015–16 floods and droughts in China, and its response to the strong El Niño[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 1473–1484.
- [16] 黄秀琴. 九龙江流域水文特性[J]. *水利科技*, 2008(1): 16–20.
- Huang Xiuqin. Hydrological characteristics of Jiulong River basin[J]. *Hydraulic Science and Technology*, 2008(1): 16–20.
- [17] 陈能汪. 全球变化下九龙江河流—河口系统营养盐循环过程、通量与效应[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2018, 38(1): 23–31.
- Chen Nengwang. Nutrient cycling processes, fluxes and effects in the Jiulong river-estuary system under global change[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2018, 38(1): 23–31.
- [18] 颜秀丽, 翟惟东, 洪华生, 等. 九龙江口营养盐的分布、通量及其年代际变化[J]. *科学通报*, 2012, 57(17): 1578–1587.
- Yan Xiuli, Zhai Weidong, Hong Huasheng, et al. Distribution, fluxes and decadal changes of nutrients in the Jiulong River Estuary, Southwest Taiwan Strait[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(17): 1578–1587.
- [19] Gao Xinjuan, Chen Nengwang, Yu Dan, et al. Hydrological controls on nitrogen (ammonium versus nitrate) fluxes from river to coast in a subtropical region: Observation and modeling[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 213: 382–391.
- [20] Cai Weijun. Riverine inorganic carbon flux and rate of biological uptake in the Mississippi River plume[J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(2): 1032.
- [21] Hur J, Cho J. Prediction of BOD, COD, and total nitrogen concentrations in a typical urban river using a fluorescence excitation-emission matrix with PARAFAC and UV absorption indices[J]. *Sensors*, 2012, 12(1): 972–986.
- [22] Guo Weidong, Yang Liyang, Hong Huasheng, et al. Assessing the dynamics of chromophoric dissolved organic matter in a subtropical estuary using parallel factor analysis[J]. *Marine Chemistry*, 2011, 124(1/4): 125–133.
- [23] Hong Huasheng, Yang Liyang, Guo Weidong, et al. Characterization of dissolved organic matter under contrasting hydrologic regimes in a subtropical watershed using PARAFAC model[J]. *Biogeochemistry*, 2012, 109(1/3): 163–174.
- [24] 厦门市气象局. 2016年厦门市气候公报[R]. 厦门: 厦门市气象局, 2016: 2–4.
- Xiamen Meteorological Bureau. 2016 Xiamen Climate Bulletin[R]. Xiamen: Xiamen Meteorological Bureau, 2016: 2–4.
- [25] Chen Jiepeng, Wang Xin, Zhou Wen, et al. Unusual rainfall in Southern China in decaying August during extreme El Niño 2015–2016:

- Role of the western Indian Ocean and North Tropical Atlantic SST[J]. *Journal of Climate*, 2018, 31(17): 7019–7034.
- [26] Ribarova I, Ninov P, Cooper D. Modeling nutrient pollution during a first flood event using HSPF software: Iskar River case study, Bulgaria[J]. *Ecological Modelling*, 2008, 211(1/2): 241–246.
- [27] Chen Nengwang, Wu Yinqi, Chen Zhuhong, et al. Phosphorus export during storm events from a human perturbed watershed, southeast China: Implications for coastal ecology[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2015, 166: 178–188.
- [28] 郭卫东, 王超, 徐静, 等. 海洋有机质的光谱分析方法评述[J]. *海洋通报*, 2018, 37(4): 601–614.
- Guo Weidong, Wang Chao, Xu Jing, et al. A review on the spectral analysis of marine organic matter[J]. *Marine Science Bulletin*, 2018, 37(4): 601–614.

Regulation of El Niño event on riverine COD export: Evidence from high frequency time-series buoy monitoring

Huang Quanjia¹

(1. *Xiamen Environmental Monitoring Station, Xiamen 361012, China*)

Abstract: Online monitoring of pollutants exporting into coastal waters is one of the key technique to realize marine pollution control and coordination of monitoring and management. In this study, based on salinity and fluorescence dissolved organic matter (FDOM) sensor data between 2014–2018 from a multi-parameter buoy deployed in Jiulong River Estuary, a rapid inversion model of chemical oxygen demand (COD) was established. Daily river end member COD concentrations were then extrapolated by effective concentration method. Combined with daily runoff data, daily estuarine export fluxes of COD between 2014 and 2017 were estimated. The factors controlling the flux variations were quantified by flux decomposition model. The results indicated: (1) The average concentration deviation of the inversion was $(10.4\pm 8.8)\%$, indicating the good reliability and stability of inversion model. (2) On seasonal scale, COD concentration in dry season of 2016 was lower than the other dry seasons, which was regulated by 2015–2016 super El Niño events. However, the sharp increase of runoff still significantly increased the COD export flux. (3) On annual scale, the COD export flux in 2016 from the Jiulong River 4.4×10^4 t/a was significantly higher than the other three years $(3.0-3.2) \times 10^4$ t/a. The abnormal precipitation in 2016 caused by 2015–2016 El Niño event was the major reason for such yearly variation. This study highlighted the application of online FDOM sensor system for high frequency monitoring of COD export. This would help to achieve long-term continuous high-frequency monitoring of land-based pollutants and their fluxes into the sea and their regulatory factors. This would provide important technical support for marine ecological environmental protection and management.

Key words: multi-parameter buoys; fluorescence dissolved organic matter; chemical oxygen demand; inversion; flux to the sea; El Niño event