

基于降雨径流事件的小流域农业面源自动监测采样策略:微综述*

王超^{1,2}, 申田田³, 陈邵柠³, 付婷^{1,2}, 柳根^{1,2}, 徐建锋^{1,2}, 尹炜^{4,5**}

(1: 长江水资源保护科学研究所, 武汉 430051)

(2: 长江水利委员会, 湖库水源地面源污染生态调控重点实验室, 武汉 430051)

(3: 水环境污染监测先进技术与装备国家工程研究中心, 长沙 410205)

(4: 中国长江三峡集团有限公司, 武汉 430014)

(5: 长江经济带生态环境国家工程研究中心, 武汉 430014)

摘要: 随着自动监测技术的快速发展, 基于降雨径流事件开展农业面源监测成为可能。农业面源采样策略研究旨在通过合理设置采样时机和采样频率, 提高径流事件的捕捉能力和效率。本文系统总结了农业面源输出特征和自动采样策略相关研究, 结果表明: (1) 小流域是农业面源输出的基本单元, 污染物通常呈现出脉冲式输出特征; (2) 基于降雨径流事件的农业面源自动采样策略包含基流采样频率、径流事件启动阈值、径流事件采样间隔、样品混合方式等基本要素, 其中基流采样频率可通过概率统计公式计算, 启动阈值多以实时监测的水位或者流量作为依据, 采样间隔包括时间间隔(如 15 min)和流量间隔(如 5 mm)两种类型; (3) 采样策略的负荷估算误差对启动阈值十分敏感, 启动阈值设置不宜太高, 流量间隔采样的负荷估算精度通常高于时间间隔采样, 分散样模式的平均偏差低于混合样模式, 混合样的平均偏差会随着混合数量的增加而扩大; (4) 采样策略首先应考虑对径流事件的捕捉能力(如覆盖 90% 以上径流量)和污染负荷估算精度(与真实通量误差小于 20%), 监测目标、流域水文特征和生产生活因素等也需要综合考虑。当前, 基于降雨径流事件的采样策略多以理想径流曲线为基础, 对径流多峰、水质异步等复杂水文水质变化过程的应用可能具有一定的局限性, 未来可在水质变化过程的精细化考虑、流域水文模型的深度耦合、环境要素信息的实时更新等方面对采样策略不断优化完善。

关键词: 降雨径流; 农业面源; 自动监测; 采样策略

Research progress on automatic monitoring and sampling strategies for agricultural non-point source in small watersheds based on rainfall runoff events: A mini-review*

Wang Chao^{1,2}, Shen Tiantian³, Chen Shaoning³, Fu Ting^{1,2}, Liu Gen^{1,2}, Xu Jianfeng^{1,2} & Yin Wei^{4,5**}

(1: Changjiang Water Resources Protection Institute, Wuhan 430051, P.R.China)

(2: Key Laboratory of Ecological Regulation of Non-point Source Pollution in Lake and Reservoir Water Sources, Wuhan 430051, P.R.China)

(3: National Engineering Research Center of Advanced Technology and Equipment for Water Environment Pollution Monitoring, Changsha 410205, P.R.China)

(4: China Three Gorges Corporation, Wuhan 430014, P.R.China)

(5: National Engineering Research Center of Eco-Environment in the Yangtze River Economic Belt, Wuhan 430014, P.R.China)

Abstract: With the rapid development of automatic monitoring technology, it has become possible to carry out agricultural non-point source monitoring based on rainfall runoff events. The research on agricultural non-point source sampling strategies aims to improve the capture ability and efficiency of runoff events by setting reasonable sampling timing and frequency. This article systemati-

* 2024-03-07 收稿; 2024-07-11 收修改稿。

国家自然科学基金项目(U2040210)、湖北省自然科学基金项目(2022CFB342)、南水北调中线水源有限责任公司科研专项项目(ZSY/YG-ZX(2023)022)和中国南水北调集团科研专项项目(NSBDZX/SH/KY/2022-001)联合资助。

** 通信作者; E-mail: 2000yinwei@163.com。

cally summarizes the research on agricultural non-point source output characteristics and automatic sampling strategies, and the results showed that: (1) small watersheds are the basic units of agricultural non-point source output, and pollutants usually exhibit pulse output characteristics. (2) The agricultural non-point source automatic sampling strategy based on rainfall runoff events includes basic elements such as base flow sampling frequency, runoff event initiation threshold, runoff event sampling interval, and sample mixing method. The base flow sampling frequency can be calculated through probability statistical formulas, and the initiation threshold is mostly based on real-time monitoring of water level or flow rate, and the sampling interval includes two types: time-interval (such as 15 min) and flow-interval (such as 5 mm). (3) The load estimation error of the sampling strategy is very sensitive to the startup threshold, and the startup threshold should not be set too high. The load estimation accuracy of flow interval sampling is usually higher than that of time interval sampling. The average deviation of the dispersed sample mode is lower than that of the mixed sample mode, and the average deviation of the mixed sample will expand with the increase of mixing quantity. (4) The sampling strategy should first consider the ability to capture runoff events (such as covering more than 90% of runoff) and the accuracy of pollution load estimation (with an error of less than 20% from the true flux). Monitoring objectives, watershed hydrological characteristics, and production and living factors also need to be comprehensively considered. At present, sampling strategies based on rainfall runoff events are mostly based on ideal runoff curves, which may have certain limitations in the application of complex hydrological and water quality change processes such as multi peak runoff and asynchronous water quality. In the future, sampling strategies can be continuously optimized and improved in the refinement of water quality change processes, deep coupling of watershed hydrological models, and real-time updating of environmental element information.

Keywords: Rainfall runoff; agricultural non-point source; automatic monitoring; sampling strategies

农业面源监测是了解农业面源分布特征,核算负荷输出通量的重要手段^[1]。随着点源污染的逐步控制,农业面源对我国地表水体污染特别是氮、磷营养盐的贡献不断上升^[2],开展农业面源监测成为制定污染防控对策、提升防控措施效率的关键环节。小流域通常是农业面源输出的基本单元。由于农业面源受降雨径流过程的影响,污染负荷输出随机性强^[3]。当前我国农业面源监测以人工采样监测为主,在监测频次、监测时间、监测区域等方面都存在较大限制^[4],传统的人工监测方式很难高效捕捉小流域农业面源输出过程并准确核算负荷规模。开展农业面源自动监测成为完善水环境监测体系、推动农业面源防控的必然趋势。

制定采样策略是开展农业面源监测采样工作的重要内容,包括采样时机选择、采样间隔和频次确定、样品数量控制等内容^[1]。针对农业面源的采样策略研究由来已久,核心是如何通过合理设置采样时机和采样频率,有效反映降雨径流产生的污染负荷带来的水质波动^[11]。如 Yaksich 等^[5]提出分层固定频次采样,流量越高的采样层频次越高;Thomas^[6]通过流量与浓度的回归关系提前预判水质变化,以此计算任意时间的采样概率;Jones^[7]通过概率公式计算指定置信度(如 95%)和允许的误差范围(如 0.1 mg/L)下,通过采样监测获得估算平均浓度的样品数量,水质波动越大,采样频次越高;Dressing 等^[8]提出了更加简洁的 USEPA 采样频次计算方法,通过采样次数的反复迭代,获得随机采样的采样频次。上述方法多建立在概率统计的基础上,采样结果具有一定的随机性,对水质波动的捕捉,特别是高流量事件的影响可能产生遗漏。在高流量事件中,流量和浓度之间通常存在强相关关系^[9]。流量上升期间,物质浓度可能达到最大,在第一次峰值之后则有可能产生稀释效应,浓度逐渐降低^[10-11]。大量悬浮沉积物的运输可能只发生在高流量时期^[12],高流量事件贡献了营养物的主要年通量^[13]。因此,基于水文变异的采样方案对污染物通量估算来说是最准确的^[14-15]。河流监测采样应尽可能多地捕捉高流量事件,至少累积涵盖年径流量的 80%~85%^[16],这就要求在暴雨径流等事件发生时进行加密观测。

随着自动监测技术的快速发展,样品采集和分析的时间限制和地点限制越来越小,准确捕捉降雨径流事件,并以降雨径流事件为基本单元进行样品采集成为可能。水质自动监测是通过泵吸实现采样步骤的自动化,并结合流动注射技术将繁琐的实验步骤自动化,实现对水质的自动连续分析^[17]。径流事件自动监测的关键在于控制泵吸采样启动时间和采样间隔,形成合理的自动采样方案。针对降雨径流事件的采样策略已有不少研究工作,如径流事件的界定^[18-20]、径流事件的采样间隔^[21-22]、径流事件的样品混合方式^[23-24]等。浓度与流量的复杂关系将会对通量估算产生影响^[25-26],部分研究从通量估算的角度进行不同采样策略的误差分析和比较^[27-28],为径流事件采样策略的优化提供依据。上述工作对于农业面源自动监测的采样策略制

定都具有重要的参考意义。将降雨径流事件的采样策略整合到自动采样设备,对于提升自动采样效率和准确性具有重要意义,但目前对自动采样设备的采样策略研究现状尚未形成全面认识。

本文对农业面源自动监测采样策略方面的研究工作进行总结,重点梳理农业面源输出的基本特点、降雨径流事件采样策略的基本要素、不同采样策略的误差分析、采样策略选择和优化等方面的研究进展,为农业面源自动监测的采样策略制定和优化提供参考。

1 小流域农业面源氮磷污染输出特点

1.1 污染物输出的时间变化规律

小流域水文特征变异性大,特别是山丘区小流域地形复杂,沟道径流受降雨影响大,泥沙、径流有明显的峰值过程(图1),污染物通常呈现出脉冲式输出特征。研究表明,河道中磷浓度变化与降雨过程密切相关,降雨过程中各形态磷浓度均会显著上升^[29]。由于产汇流过程的存在,磷浓度峰值主要在降雨峰值后出现。在一些小流域,总磷浓度峰值约为降雨前的1.4~1.6倍,溶解性总磷浓度峰值约为降雨前的1.2~1.5倍,溶解性活性磷浓度峰值约为降雨前的1.3~1.7倍,降雨结束12 h后,各形态磷浓度会恢复到降雨前的水平^[29]。小流域的氮素输出也存在峰值过程。典型小流域的研究表明,强降雨发生之后,氮浓度通常在当天或雨后1~5 d内达到峰值^[30],铵态氮峰值浓度能够达到降雨前的3~5倍^[31]。径流初期冲刷效应明显,颗粒态氮和颗粒态磷浓度均表现为在降雨驱动下陡增,短时间内在径流量峰值后达到最大,并随着降雨强度的减弱及径流的稀释作用迅速降低^[31]。有研究显示,旱地径流中磷污染物在产流40 min后下降65%,而水稻田径流中总磷浓度在产流后20 min内下降70%^[32]。

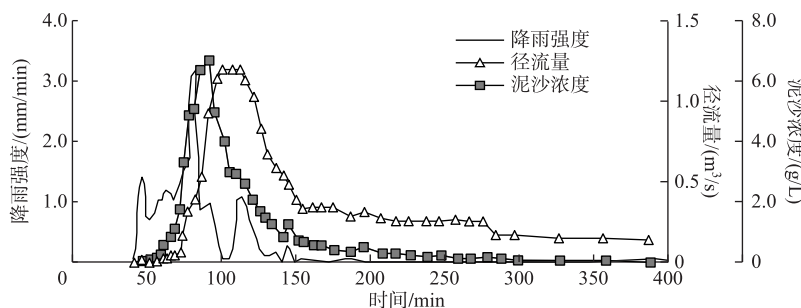


图1 典型次降雨过程降雨强度、径流量和泥沙浓度变化曲线(修改自文献[31])

Fig.1 Changes in rainfall intensity, flow rate and sediment concentration during typical rainfall processes(modified from reference[31])

流域对氮磷的滞留(滞后)效应是导致径流输移和氮磷输移过程不一致性的主要原因。由于污染物在流域水土环境中存在复杂的迁移-转化过程,面源污染输入通常会滞留(滞留)在土壤、地下水、沉积物、生物等遗留源中,导致流域污染输入和负荷输出之间存在显著的非线性关系^[33]。滞留污染物在受到暴雨冲刷等物理扰动后会重新输移,污染物经历流失-滞留-再流失的交替过程,形成了较长的运移时间和脉冲式的输出特征^[34-35]。因此,流域面源污染在向下游受纳水体输移的过程中不可避免地存在水文滞后性。研究表明,污染物在流域地表径流的滞留时长为几小时到几天,在壤中流滞留时间长达数周甚至更长^[36]。

在年度尺度上,氮磷负荷输出通常具有非均匀分布特征,少数几场降雨输出大部分污染负荷。对沂蒙山区孟良崮小流域13场自然降雨径流量及磷素浓度的动态过程进行实地监测结果表明,2场降雨对小流域磷素年输出负荷有重要影响,总磷的输出总量占整个雨季输出的81%^[37]。典型山地丘陵区农业小流域研究表明,4次径流峰值所导致的总氮迁移通量皆超过年平均迁移通量的2.60倍,说明径流是流域非点源氮素输出的主要渠道。5月和12月农业管理活动频繁时节,总氮迁移通量输出分别高于平均月通量4.16和30.33倍^[38]。因此,对关键降雨径流事件的捕捉对于农业面源监测尤为重要。

1.2 污染物的输出形态特征

农业面源污染物输出的峰值过程与污染物的赋存形态密切相关。磷的输出多以颗粒态为主,次降雨中

总磷、颗粒态磷浓度峰值多出现在流量峰值之前,磷通量与流量变化过程一致^[39]。研究认为土壤中大量铁铝氧化物的存在,使土壤具有较强的吸附磷能力,不易造成磷的向下淋溶流失,降雨产生的地表径流对表层土壤颗粒的溶解和搬运是土壤磷流失的主要途径^[40]。Sharpley 等^[41]研究了美国 20 个小流域氮磷流失状况,得出径流中磷主要以颗粒形态流失,占总磷流失的 75%。研究发现,在中到大雨条件下地表径流中的磷迁移通量是壤中流的 3~4 倍,磷素养分输出的主要方式为颗粒态,占 74.5%~94.9%,溶解态所占的比例很低^[42-43]。

氮素的输出形态变化更加复杂。在次降雨径流氮流失过程中,一般溶解性态氮占主导,平均可溶性总氮/总氮为 69%~75%,平均硝态氮/可溶性总氮为 67%~80%^[44]。降雨径流过程硝态氮浓度与径流量一般表现为负相关,养分输出主要在径流过程后期^[45]。研究表明,径流硝态氮负荷主要来自土壤渗流向径流的溶出迁移^[46],径流事件中硝态氮浓度变化与壤中流增长及消退变化历程一致^[47]。铵态氮的颗粒态比例相对较高,坡面侵蚀泥沙中氮素流失以铵态氮为主,原因是铵态氮带有正电荷而更容易被土壤胶体吸附^[48];在径流初始及峰值阶段铵态氮占总氮的比例显著高于径流消减阶段,硝态氮占比全过程变化不大^[49]。

1.3 污染物输出的驱动因素和影响因子

降雨径流事件和施肥等农事活动是小流域面源输出的重要驱动因素。通常施肥集中的季节是面源输入的重点时期,小流域春季(3-5月)氮素迁移通量最高,而秋季(9-11月)最低^[38]。农田土壤经耕作翻动后,土壤侵蚀作用处于主导地位,土壤颗粒遇径流易分散流失^[50-52];经过多次降雨后,地表土壤经冲刷、压实、结皮等作用,径流的稀释作用逐渐替代侵蚀作用占主导地位,径流中颗粒态氮浓度逐渐降低,其排放峰值也逐渐递减^[53]。

农业面源污染输出受到土地类型显著影响。下垫面特征影响次降雨污染物的平均输出浓度(event mean concentration, EMC),以总氮为例,EMC 最高为耕地(2.72 mg/L),其次为园地(2.08 mg/L),村镇道路(1.15 mg/L)和林地(1.16 mg/L)居中,屋顶径流最低(0.81 mg/L)^[54];在玉米、水稻为主的农田耕地中,磷素浓度最高达 2.18 mg/L^[55]。土地类型的影响在流域层面表现为“源-汇”景观格局的差异。不同降雨事件中,耕地集中且占比大的集水区养分输出负荷及其变异系数均高于农林复合型集水区,养分输移波动性强,更易受到降雨强度变化的影响^[56]。

2 降雨径流事件的采样策略基本要素和确定方法

由于降雨径流是农业面源输出的主要途径,准确捕捉降雨径流事件是衡量自动监测采样策略优劣的重要标准。当前,流量已可以用现场仪器连续或近连续测量(水位流量传感器可以通过水位和流量的特定关系将测量数据转换为流量数据)^[57-58],测量精度较高。例如,美国地质勘探局 7 个测站流量测量效果较好,测量误差仅为 5%~10%^[59]。小流域降雨径流采样策略的研究主要关注对水质的采样分析。

根据小流域降雨径流事件的特点(图 2),径流峰值形成前后,小流域可能存在基流,对基流的监测可了解各项污染物背景浓度。降雨产流和沟道径流形成过程复杂,如何判断径流事件产生,并确定合理的采样启动阈值,对于完整高效捕捉降雨径流事件十分重要。采样启动后,以什么样的采样间隔对径流峰值过程进行采样十分关键,合理的采样间隔能够提高对径流过程捕捉的准确性。由于样品数量和分析成本的限制,径流事件采样还存在混合方式的问题,在不影响监测精度的条件下,部分样品可以进行混合。因此,小流域降雨径流事件的采样策略包含 4 项基本要素:1)基流采样频率,用以确定径流事件产生前对基流的采样方式;2)径流事件启动阈值,用以确定径流事件开始采样和结束采样的时间;3)径流事件采样间隔,用以确定径流事件的径流峰值采样方式;4)样品混合方式,用以确定径流事件采集的样品是以混合样还是以分散样进行分析测试。

2.1 基流采样频率

Robertson^[20]分析了采样频次确定方法。假如水质纯粹随机波动,那么可以通过概率公式计算指定置信度(如 95%)和误差范围(如 0.1 mg/L)下,通过采样监测获得估算平均浓度的样品数量。计算公式为:

$$n = s^2 / \delta^2 (t_{\alpha, n-1} + t_{1-\beta, n-1})^2 \quad (1)$$

式中, n 为需要采集的样品数量, s 为样本的标准偏差, δ 为允许的误差范围, $t_{\alpha, n-1}$ 为显著水平 α 对应的 t 检验

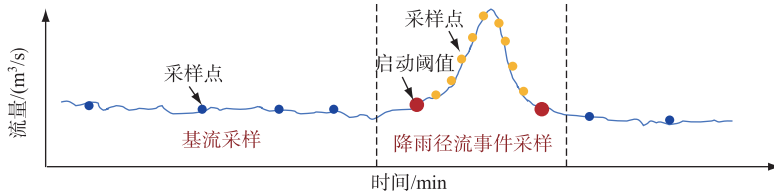


图2 典型小流域径流事件示意

Fig.2 Schematic diagram of typical small watershed runoff events

值, $t_{1-\beta, n-1}$ 为置信水平 β 对应的 t 检验值。

当水质浓度随流量变化时, 这种方法也被用于确定流量分层平均浓度的采样数量。Dressing 等^[8] 提出了更加简洁的 USEPA 采样频次计算方法, 用于确定随机采样的采样频次。该方法同样假设水质随机波动, 没有明显的变化趋势。该方法需要指定自由度和置信度的 t 检验值、估算的标准偏差以及浓度偏差, 通过 n 的迭代计算, 直至 t 值不再变化, 计算方法为:

$$n = t^2 \times s^2 / \delta^2 \quad (2)$$

式中, n , s 和 δ 含义同上, t 为指定自由度和置信度的 t 检验值。

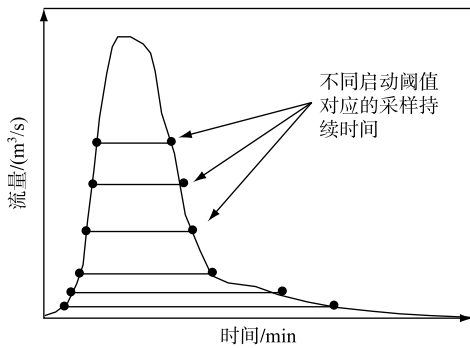


图3 降雨径流采样的不同启动阈值示意

Fig.3 Schematic diagram of different start-up thresholds for rainfall runoff sampling

2.2 径流事件启动阈值

自动采样的启动阈值涉及到对径流事件的界定。Longabucco 等^[18] 将流量换算为水位变幅, 对降雨径流事件进行界定: 水位变幅超过设定阈值, 径流事件开始; 磷和泥沙浓度回到基流水平, 或者下一次径流事件开始, 径流事件结束。按照这一标准, 监测到的 70% 径流事件降雨强度小于 20 mm, 10% 的径流事件降雨强度大于 35 mm。Harmel 等^[60] 对自动采样的启动阈值进行研究, 表明阈值越高, 样品数量越少, 但误差会越大; 阈值越低, 样品数量越多 (图 3), 但分析工作量可能超过实验室的分析能力。

径流事件启动阈值的确定并没有形成固定的方法, 主观性较强。如 Harmel 等^[19] 指出, 在测算年负荷时, 雨强超过 25 mm/h 或者径流超过 13 mm 应该采集; Longa-

bucco^[18] 认为河流水位上涨超过 0.152 m, 径流事件开始。一般全年的 3~5 场暴雨贡献 75% 的径流量^[61], 对于大型河流 80% 的面源负荷由 20% 的径流量贡献^[62]。因此, 在确定径流事件启动阈值的过程中, 应保证采集样品能够覆盖到关键降雨径流事件。不同区域的阈值可能存在差异, 应根据监测目的和流域的降雨-产汇流关系, 合理确定径流事件启动阈值。

2.3 径流事件采样间隔

采样间隔可以指流量间隔或时间间隔 (图 4)。流量间隔是按照径流流过的固定体积水量确定采样间隔, 径流曲线中流量越大的地方样品间隔越小, 径流峰值处样品分布最为密集; 时间间隔按照固定时间确定采样间隔, 径流事件中所有样品等间隔均匀分布。有研究显示流量间隔比时间间隔更能够反映降雨事件, 流量间隔能够对径流峰值实现高频次采样, 对径流事件的捕捉效率和准确度更高^[63-64]; 同时流量间隔采样能够很方便地将样品浓度换算成平均输出浓度, 并计算径流事件的负荷通量^[65-66]。相比流量间隔采样, 时间间隔比较容易实现也比较可靠。如果仅仅需要降雨径流的浓度过程信息, 时间间隔也能够满足要求^[67]。不论是流量间隔还是时间间隔, 采样间隔越小, 越能够代表真实的通量过程, 但样品数量会增加。对多个小流域总计 300 场暴雨采样的统计表明, 5 min 间隔条件下, 单次径流事件样品数量中位数为 164 个; 流量间隔 1 mm 条件下, 单次径流事件样品数量中位数为 25 个^[60]。样品数量与分析成本直接相关, 在资源有限的条

件下,采样间隔的设置需要综合权衡。

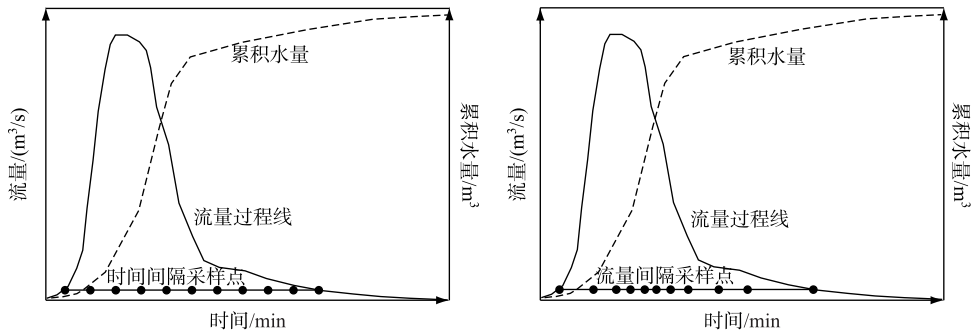


图4 时间间隔和流量间隔采样示意

Fig.4 Schematic of time-interval and flow-interval sampling

采样间隔一般根据经验设置,通常为固定值。由于不同区域降雨径流过程复杂多样,固定流量间隔或者固定时间间隔采样可能都无法满足不同降雨径流事件的监测需求。为保证对短历时径流事件的分辨能力和长历时径流事件的覆盖能力,Harmel等^[19]提出分段设置采样间隔的思路,如前期每5 min采样,中间每15 min采样,后期每30 min采样,同时对农业小流域和城镇小流域进行差异化设置。Gall等^[21]基于实时流量测定设备,建立了一套径流事件采样间隔算法。上升阶段采用等流量间隔采样,流量间隔按照多年监测的结果确定,比如观测到的最大流量3000 L/min,则设定50、200、400、800、1600、2400 L/min共6个间隔,样品数量不超过6个。消退阶段采样首先根据实时流量数据判定流量峰值,然后模拟消退过程,通过积分可得到消退过程的总水量,根据剩余样品瓶的数量可进行水量等分,获得各等分水量的采样时间,即为采样间隔。

采样间隔设置与径流过程曲线密切相关,由于每次降雨产生的径流事件都具有特异性,分段采样间隔的计算需要综合考虑流域的产汇流过程,合理确定峰值流量的大小和出现时间。目前很多学者在这方面进行了探索,形成了诸如单位过程线法^[68]、水文模型法^[69]、数理统计法^[70-72]等,但由于不同区域降雨—产汇流过程的复杂性,如何根据实时降雨对径流过程曲线进行快速高效预判,是今后研究的重点。

2.4 样品混合方式

自动采样器的采样瓶数量有限,使得捕捉径流事件全过程比较困难,当预计的样品数量超过采样瓶数量时,需要对多个样品进行混合^[73]。Harmel等^[60]对采样混合方式进行了分析。假设自动采样设备的样品瓶上限是24个,采样间隔为5 min时,能够应对的降雨持续时间随样品混合数量增加而增加。不混合条件下能够应对120 min,6瓶混合条件下能够应对720 min。流量间隔采样模式下,采样间隔1 mm时,不混合条件下能够应对24 mm,6瓶混合条件下能够应对144 mm。混合样的缺点在于浓度被平均,增加了负荷核算的误差,尤其是在时间间隔采样方式下^[74-75]。但是相比于提高最小流量阈值或者增加采样间隔,混合采样引入的误差相对较小^[19,75]。

样品混合方式的确定通常以经验为主。制定采样策略过程中,如果采取混合样,建议采用流量间隔采样模式。虽然混合采样可以应对更长的时间,但是无法提供水质变化过程,限制了污染物传输和转化过程的研究^[76-77]。如何高效预判降雨径流事件的持续时间和峰值流量,并对样品数量进行提前预估,以此确定合理的样品混合方式,是后期需要关注的内容。

3 不同采样策略对负荷估算误差的影响

误差分析的基本思想是分析污染负荷核算结果偏离真实负荷的程度。针对降雨径流事件的误差分析主要集中在启动阈值、采样间隔和混合方式这几项基本要素^[78]。

3.1 启动阈值对负荷估算的影响

负荷估算误差对启动阈值十分敏感。Harmel等^[19]分析表明,随着采样触发流量的提高,采样核算的负

荷误差快速增加。特别是对于农业型小流域,即使采样触发流量小幅增加,负荷误差也会明显增大,因为农业小流域径流事件过程的污染物浓度会明显增高。相比而言,增加采样间隔带来的误差增速慢得多。研究表明,采样间隔从 5 min 增加到 15 min,样品量减少 66%,但相对误差增加不到 1%。即使采取 6 个样一瓶的混合采样策略,样品数量进一步减少 83%,误差不会超过 20%。因此,采样策略制定过程中,提升采样触发流量是下策,采样触发流量尽量设置低一点。

启动阈值并非越小越好,取值越小,受到基流波动的影响可能性越大,反复波动会造成样品量大幅增加。目前最小流量阈值设置没有指导规范,根据经验,6~76 hm²的小流域最小触发流量可考虑 0.001~0.04 m³/s^[22]。也有研究根据日流量数据进行测算。如 Robertson^[20]提出流量阈值根据日流量数据的 99%分位数(TB)计算,雨季流量阈值相对严格(较严格 TB×2,最严格 TB×4),旱季流量阈值相对宽松(较宽松 TB×0.75,最宽松 TB×0.5)。总体上,采样启动阈值是影响负荷估算误差的重要因素,需要综合考虑误差的增幅、样品数量、季节的径流差异等多种因素进行合理设置。

3.2 采样间隔对负荷估算的影响

流量间隔和时间间隔的误差比较是采样间隔误差研究关注的主要内容。Harmel 等^[60]将假设的浓度曲线与实测的流量曲线耦合,通过 300 场径流事件的采样策略误差分析,发现时间间隔超过 15 min 或者流量间隔超过 2.5 mm 都会产生显著误差。Stone 等^[79]比较了小流域(面积为 2050 hm²)的 4 种采样策略,认为流量间隔采样比时间间隔采样精度明显要高。Izuno 等^[80]采用非参数检验的方法比较了 10 个农场 3 年时间内 820 场径流事件的总磷采样精度,发现时间间隔采样的总磷浓度只有流量间隔的 1%,负荷只有流量间隔的 7%。要想时间间隔混合采样的负荷计算结果控制在允许的误差范围内,浓度采样频次和流量监测频次的比例几乎要达到 1:1。已有研究结果基本都表明,在同样的负荷估算精度条件下,流量间隔采样需要的样品数量明显小于时间间隔采样,流量间隔采样比时间间隔采样的效率更高。

如何获取径流事件的真实负荷是误差分析的关键。目前比较典型的有两种方法,一种是设计室内模拟实验,完整收集径流样品并测算负荷。如 King 等^[27]设计径流坡面,末端有大桶,收集所有径流后摇匀测定平均浓度,计算总负荷作为真实负荷通量。研究结果显示,采用 1、2、3 min 间隔采样时,负荷通量与真实通量无显著差异;采样时间间隔 30 min,误差超过 50%。另一种是模型生成径流过程曲线和污染物浓度曲线,通过乘积运算获得负荷通量。如 King 等^[28]采用无量纲单位过程线法生成代表性径流曲线,并假设了 5 种简化的浓度与径流曲线的关系:完全负相关、完全正相关、线性增加、线性减少、线性先增后减。按照 0.1 min 间隔计算负荷作为真实负荷,时间间隔取 0.2、0.5、1、5 min……,流量间隔取 0.1、0.2、0.3、0.4 mm……,将不同浓度变化模式下的估算负荷与真实负荷比较,筛选满足误差要求(5%、10%、20%)的最大时间间隔和流量间隔,即为有效间隔(efficient interval)。典型小流域的应用结果表明,5%允许误差下,有效时间间隔最小 88.3 min(浓度负相关),有效流量间隔最小 0.5 mm(浓度负相关)。10%允许误差下,有效时间间隔最小 147.0 min(浓度负相关),有效流量间隔最小 1.1 mm(浓度负相关)。不论是模拟实验法还是模型生成法,误差分析的基本思路都是将不同采样间隔的负荷核算结果与真实负荷进行比较,以确定允许误差范围内的采样间隔。

3.3 混合方式对负荷估算的影响

假设采样设备不受样品瓶数量的限制,分散样模式的平均偏差低于混合样模式;随着混合数量的增加,平均偏差也会扩大。例如,King 等^[22]研究发现,分散样模式下,采样间隔 15 min 以内不会产生显著误差,采样间隔超过 60 min,平均误差显著扩大;3 个样混合时,采样间隔 5 min 也会产生显著误差(-1.64%~1.25%),采样间隔超过 15 min,平均误差显著扩大;6 个样混合时,采样间隔 5 min 误差显著(-4.58%~3.62%),采样间隔超过 1 min 误差就会显著上升^[22]。Ackerman 等^[23]采用事先校准的流域暴雨模型,模拟径流过程和污染物浓度过程,设计了流量间隔混合样、时间间隔混合采样、流量间隔分散样、时间间隔分散样等不同采样策略。研究结果表明,时间间隔采样通常低估平均输出浓度而流量间隔通常高估平均输出浓度。综合考虑负荷计算的准确性和采样花费,首选流量间隔分散样。

4 采样策略制定的影响因素

基于上述研究内容总结得出,采样策略的制定过程实际上是基流采样频率、径流事件启动阈值、径流事件采样间隔、样品混合方式等要素的确定过程,基本流程可以通过图 5 表示。径流事件的捕捉能力和污染负荷估算精度是采样策略选择和优化的重要依据。Harmel 等^[74]提出在采样设备、采样能力(假设 24 瓶)的限制之下,自动采样应能够捕捉单次径流事件 90% 的径流量,反映的负荷通量与真实通量误差应在 20% 以内。这些基准要求是径流事件启动阈值、径流事件采样间隔、样品混合方式等采样策略要素确定的基础。此外,监测目标、流域水文特征、生产生活因素、成本效益和可操作性等都是采样策略制定过程中需要考虑的要素。

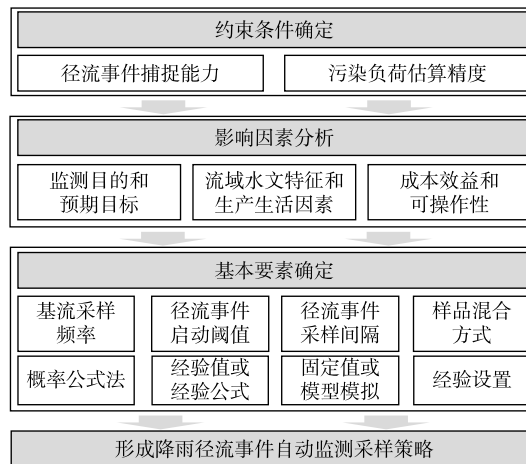


图 5 小流域降雨径流事件自动采样策略制定流程

Fig.5 Process of formulating automatic sampling strategy for rainfall and runoff events in small watershed

4.1 监测目的和预期目标

监测目的和预期目标主要影响采样间隔模式和样品混合模式的选择。自动监测的目标可能多样,一般小流域监测目标有:1)比较不同管理措施对水质的影响;2)评估治理措施的水质改善效果;3)确定负荷通量;4)为流域模型提供输入参数;5)确定水质的变化趋势;6)分析现有的水环境问题;7)确定高负荷的热点区域。如果只是常规水质监测,获得污染物浓度就能够满足要求,没有必要测定流量;如果要求径流事件平均输出浓度,那么需要进行流量测定;如果需要暴雨径流的最大浓度,则必须进行分散采样;对于需要获取污染负荷的项目,浓度和流量都需要监测。对于一些研究性课题,需要了解径流事件的污染物变化过程,也需要进行分散采样^[20]。

4.2 流域水文特征和生产生活因素

流域水文特征主要影响采样间隔的设置和样品的数量,生产生活因素则主要影响采样策略的重点关注时段。King 等^[28]对流域水文要素影响采样策略的敏感性进行了分析,发现有效采样间隔(满足误差要求的最大采样间隔)对流域面积、最大流程、平均坡度、径流曲线数比较敏感。采用流量间隔采样时,可以利用小流域历史的径流数据对样品数量进行估算,如年径流深度为 300 mm,那么 2 mm 采样间隔每年产生约 150 个样品。即使没有径流数据,也可以通过降雨数据换算。如小流域所在区域年均降雨量 1000 mm,产流系数为 10%~20%,那么 1 mm 间隔采样每年将产生 100~200 个样品。流域农业生产生活会影响面源输出过程,如《流域农业面源污染监测技术规范》(NY/T 3824-2020)中规定了加密监测时段,分别为农业面源污染剧增期(耕作、施肥等农事活动密集,且发生径流排水并引起控制断面水位明显变化的时段)和人口剧增时段(如重要节假日或旅游季节)^[1],采样策略应将这些时期作为重点关注的时段。

4.3 成本效益和可操作性

样品分析成本是采样策略制定需要考虑的重要因素。Kovács 等研究发现将采样频率从 1 次/d 降低到 1 次/3 d, 可以节省大约 50% 的成本^[81]。因此, 合理地设置采样频率可以减少样品采集和测试中产生的成本消耗。样品混合是减少样品数量, 降低分析成本的重要手段。如果不需要测量污染物浓度的变化过程, 则可以采取混合样, 将多个 (75~150 个) 小体积 (100~200 mL, 建议的最小采样体积) 流量间隔样品混合成 1 个大体积样品, 这种流量间隔混合样的采样策略是控制成本的最佳选择^[24]。通常时间间隔采样的成本更低^[82], 在径流持续时间可以预判的条件下, 可以根据径流事件过程调整时间间隔, 减少样品量。另外, 径流事件采样的启动阈值不宜太小, 设置太小可能导致样品数量大幅增加, 成本太高^[19]。

采样策略还需要考虑采样设备的限制, 包括样品瓶数量和泵吸采样时间周期等, 保障采样策略的可操作性。自动采样器的样品瓶数量有限, 使得捕捉径流事件全过程比较困难, 当预计的样品数量超过样品瓶数量时, 也需要对多个样品进行混合^[73]。另外, 采样间隔受到采样过程中设备性能限制。一般自动采样器从泵吸到采样到清空需要 1~2 min 时间, 管路越长时间越长。对于时间间隔大于 5 min 的采样, 这一限制不存在; 但是对于流量间隔采样, 有些暴雨过程流量变化极快, 如 Harmel 等^[60]分析的 300 场降雨中有 5 场的峰值流量增速超过 1 mm/min, 这种情况下就难以实现 1 mm 流量间隔采样。

5 采样策略适用性和局限性

总体来看, 现有的采样策略研究多以降雨径流事件的历史观测数据或者假定的径流曲线和污染物浓度曲线为基础, 同时对径流过程和污染物变化过程进行了一定程度简化。因此, 现有的采样策略研究成果在历史监测资料丰富的区域以及径流和污染物过程相对单一的情形具有较好的适用性, 但多对径流多峰、水质异步等复杂水文水质情形的应用可能具有一定的局限性, 主要体现在以下几个方面。

一是水质变化过程的精细化考虑不足。负荷的核算不仅要考虑流量过程线, 还应该考虑污染物浓度变化过程线。现有的采样策略研究多以捕捉高流量过程为重点, 实际上农业面源的输出过程中, 一些溶解性的污染物可能出现浓度过程线与流量过程线不同步, 甚至相反的趋势^[83]。这导致负荷计算可能遗漏浓度过程线的峰值, 增加了负荷核算的误差^[84]。因此, 需要针对不同类型的污染物制定精细化的采样策略, 将污染物浓度变化过程线纳入负荷核算的分析研究。

二是流域水文模型的深度耦合不足。流域水文模型能够建立降雨—产流—污染输出等过程与流域地形地貌、植被覆盖、用地类型等因素的响应关系, 是降雨径流过程模拟预测的重要工具^[85-86]。当前基于降雨径流事件的采样策略研究多以现场观测的径流事件为基础, 以此形成的特定流域自动采样策略在其他流域能否直接应用, 或者特定流域形成的自动采样策略在其他类型流域应用时需要进行哪些修正和完善, 这些问题还需要进行深入的研究和探讨^[63]。加强流域水文模型的耦合应用, 对于增强采样策略推广能力, 扩大应用范围都具有重要意义。

三是环境要素信息的实时更新不足。当前, 采样策略的研究很大程度上依赖于历史数据的分析, 时效性不足。物联网技术飞速发展, 通过各类传感设备实时收集流域降雨、土壤水分、水位、流量、污染物浓度等信息已成为可能^[87]。上述实时信息能够为径流事件峰值过程和污染物过程线的预测提供重要依据, 并为自动采样策略的实时更新提供基础^[88]。利用信息融合技术对面源污染相关的不同信息源所提供的局部不完整的观测信息加以集成与互补, 消除多源信息之间存在的冗余和矛盾, 形成对农业面源污染环境相对完整的感知与描述, 从而提高农业面源污染预警与响应决策的效率^[89-90]。因此, 如何建立信息传感设备和自动采样设备的连接和反馈机制, 构建基于物联网的自动监测采样平台, 实现采样策略的实时优化, 是农业面源自动监测采样策略研究和应用需要关注的重点内容。

总之, 降雨径流事件伴随的农业面源污染输出过程具有复杂性和多样性, 当前基于降雨径流事件的采样策略在水质变化过程、产汇流耦合应用、环境要素实时联动等方面还存在较多不足, 如何保障自动采样策略的准确性、高效性和时效性是采样策略研究的重要内容。

6 结论

1) 小流域是农业面源输出的基本单元, 沟道径流受降雨影响大, 污染物通常呈现出脉冲式输出特征; 农

业面源污染物输出的峰值过程与污染物的赋存形态密切相关,一般颗粒态污染物与径流峰值同步性较强,溶解态污染物通常滞后于径流峰值;农业面源污染输出受到土地类型、种植结构和天气条件等多种因素的影响。

2) 基于降雨径流事件的农业面源自动采样策略包含基流采样频率、径流事件启动阈值、径流事件采样间隔、样品混合方式等基本要素。基流采样频率一般通过概率公式计算;径流事件启动阈值多以实时监测的水位或者流量作为依据;径流事件采样间隔包括时间间隔和流量间隔两种类型,样品混合方式主要受采样瓶数量限制。

3) 负荷估算误差对启动阈值十分敏感,径流事件的启动阈值不宜设置太高;流量间隔采样的负荷估算精度通常高于时间间隔采样,获取径流事件的真实负荷是误差分析的关键;分散样模式的平均偏差低于混合样模式,混合样的平均偏差会随着混合数量的增加而扩大。

4) 采样策略首先应考虑对径流事件的捕捉能力和污染负荷估算精度,监测目标、流域水文特征和生产生活因素等也需要综合考虑。水质变化过程的精细化考虑、流域水文模型的深度耦合、环境要素信息的实时更新等是今后采样策略研究的重要内容。

7 参考文献

- [1] Li Y, Qin LH, Lei QL *et al.* Review on agricultural non-point source pollution monitoring sections layout and pollutant loading estimation in small watershed. *J Lake Sci*, 2022, **34**(5): 1413-1427. DOI: 10.18307/2022.0501. [李影, 秦丽欢, 雷秋良等. 小流域农业面源污染监测断面设置与污染物通量估算研究进展. 湖泊科学, 2022, **34**(5): 1413-1427.]
- [2] Gao F, Feng D, Sun CT *et al.* The relationship between nonpoint agricultural pollutants and surface water quality in China. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2021, **40**(6): 119-124. [高福, 冯棣, 孙池涛等. 农业面源污染指标与地表水质量的相关性研究. 灌溉排水学报, 2021, **40**(6): 119-124.]
- [3] Zhang SY, Li XT, He B *et al.* Characteristics of non-point source pollution in ecological agriculture watershed of south reservoir. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2024, **26**(3): 134-145. DOI: 10.13304/j.nykjdb.2022.0707. [张思毅, 李晓涛, 贺斌等. 南方库区生态农业小流域面源污染特征. 中国农业科技导报, 2024, **26**(3): 134-145.]
- [4] Wang M, Yang SG, Geng RZ. Analysis on monitoring and practices of agricultural non-point source pollution control. *Environmental Monitoring in China*, 2022, **38**(2): 61-66. [王萌, 杨生光, 耿润哲. 农业面源污染防治的监测问题分析. 中国环境监测, 2022, **38**(2): 61-66.]
- [5] Yaksich SM, Verhoff FH. Sampling strategy for river pollutant transport. *Journal of Environmental Engineering*, 1983, **109**(1): 219-231. DOI: 10.1061/(asce)0733-9372(1983)109:1(219).
- [6] Thomas RB. Estimating total suspended sediment yield with probability sampling. *Water Resources Research*, 1985, **21**(9): 1381-1388. DOI: 10.1029/WR021i009p01381.
- [7] Jones AS, Horsburgh JS, Mesner NO *et al.* Influence of sampling frequency on estimation of annual total phosphorus and total suspended solids loads. *Journal of the American Water Resources Association*, 2012, **48**(6): 1258-1275. DOI: 10.1111/j.1752-1688.2012.00684.x.
- [8] Dressing SA, Meals DW, Harcum JB *et al.* Monitoring and evaluating nonpoint source watershed projects. Washington DC: United States Environmental Protection Agency, 2016.
- [9] Littlewood I. Hydrological regimes, sampling strategies, and assessment of errors in mass load estimates for United Kingdom Rivers. *Environment International*, 1995, **21**(2): 211-220. DOI: 10.1016/0160-4120(95)00011-9.
- [10] Vanni MJ, Renwick WH, Headworth JL *et al.* Dissolved and particulate nutrient flux from three adjacent agricultural watersheds: A five-year study. *Biogeochemistry*, 2001, **54**(1): 85-114. DOI: 10.1023/A:1010681229460.
- [11] Jiang R, Woli KP, Kuramochi K *et al.* Hydrological process controls on nitrogen export during storm events in an agricultural watershed. *Soil Science & Plant Nutrition*, 2010, **56**(1): 72-85. DOI: 10.1111/j.1747-0765.2010.00456.x.
- [12] Gao P, Josefson M. Temporal variations of suspended sediment transport in Oneida Creek watershed, central New York. *Journal of Hydrology*, 2012, **426/427**: 17-27. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2012.01.012.
- [13] Horowitz AJ. A review of selected inorganic surface water quality-monitoring practices; Are we really measuring what we think, and if so, are we doing it right? *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(6): 2471-2486. DOI: 10.1021/es304058q.
- [14] Horowitz AJ, Clarke RT, Merten GH. The effects of sample scheduling and sample numbers on estimates of the annual fluxes of suspended sediment in fluvial systems. *Hydrological Processes*, 2015, **29**(4): 531-543. DOI: 10.1002/hyp.10172.
- [15] Abtew W, Powell B. Water quality sampling schemes for variable flow canals at remote sites1. *Journal of the American Water Resources Association*, 2004, **40**(5): 1197-1204. DOI: 10.1111/j.1752-1688.2004.tb01579.x.

- [16] Gonzalez-Nicolas A, Schwientek M, Sinsbeck M *et al.* Characterization of export regimes in concentration-discharge plots via an advanced time-series model and event-based sampling strategies. *Water*, 2021, **13**(13): 1723. DOI: 10.3390/w13131723.
- [17] Liu J, Liu TL, Liu Y *et al.* Application and development trend of automatic monitoring technology for surface water environment quality. *Environmental Monitoring in China*, 2017, **33**(6): 1-9. [刘京, 刘廷良, 刘允等. 地表水环境自动监测技术应用与发展趋势. 中国环境监测, 2017, **33**(6): 1-9.]
- [18] Longabucco P, Rafferty MR. Analysis of material loading to cannonsville reservoir; Advantages of event-based sampling. *Lake and Reservoir Management*, 1998, **14**(2/3): 197-212. DOI: 10.1080/07438149809354331.
- [19] Harmel R, King K, Wolfe J *et al.* Minimum flow considerations for automated storm sampling on small watersheds. *Texas Journal of Science*, 2002, **54**: 177-188.
- [20] Robertson DM. Influence of different temporal sampling strategies on estimating total phosphorus and suspended sediment concentration and transport in small streams1. *Journal of the American Water Resources Association*, 2003, **39**(5): 1281-1308. DOI: 10.1111/j.1752-1688.2003.tb03709.x.
- [21] Gall HE, Jafvert CT, Jenkinson B. Integrating hydrograph modeling with real-time flow monitoring to generate hydrograph-specific sampling schemes. *Journal of Hydrology*, 2010, **393**(3/4): 331-340. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2010.08.028.
- [22] King KW, Harmel RD. Considerations in selecting a water quality sampling strategy. *Transactions of the ASAE*, 2003, **46**(1): 63-73. DOI: 10.13031/2013.12549.
- [23] Ackerman D, Stein ED, Ritter KJ. Evaluating performance of stormwater sampling approaches using a dynamic watershed model. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, **180**(1/2/3/4): 283-302. DOI: 10.1007/s10661-010-1788-6.
- [24] Shih G, Abte W, Obeyseker J. Accuracy of nutrient runoff load calculations using time-composite sampling. *Transactions of the ASAE*, 1994, **37**(2): 419-429. DOI: 10.13031/2013.28093.
- [25] Kelly PT, Vanni MJ, Renwick WH. Assessing uncertainty in annual nitrogen, phosphorus, and suspended sediment load estimates in three agricultural streams using a 21-year dataset. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, **190**(2): 91. DOI: 10.1007/s10661-018-6470-4.
- [26] Aulenbach BT, Burns DA, Shanley JB *et al.* Approaches to stream solute load estimation for solutes with varying dynamics from five diverse small watersheds. *Ecosphere*, 2016, **7**(6): e01298. DOI: 10.1002/ecs2.1298.
- [27] King KW, Harmel RD. Comparison of time-based sampling strategies to determine nitrogen loading in plot-scale runoff. *Transactions of the ASAE*, 2004, **47**(5): 1457-1463. DOI: 10.13031/2013.17626.
- [28] King KW, Harmel RD, Fausey NR. Development and sensitivity of a method to select time- and flow-paced storm event sampling intervals for headwater streams. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2005, **60**(6): 323-331.
- [29] Zhou YQ, Feng JS, Duan TT *et al.* Variation of phosphorus concentration in surface water during rainfall events in Banqiao River Basin. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, **42**(11): 131-138. DOI: 10.13671/j.hjkxb.2022.0225. [周艳青, 冯嘉申, 段亭亭等. 板桥河小流域降雨事件中地表水磷浓度的变化特征. 环境科学学报, 2022, **42**(11): 131-138.]
- [30] Zhou B, Li XG, Tong SC *et al.* Spatial and temporal distribution of nitrogen in the Liaohe River Basin and its responses to land use and rainfall. *Environmental Science*, 2024, **45**(4): 2373-2384. DOI: 10.13227/j.hjxx.202304262. [周波, 李晓光, 童思陈等. 辽河流域氮素时空分布及其对土地利用和降雨的响应. 环境科学, 2024, **45**(4): 2373-2384.]
- [31] Jing GH, Yu XX, Liu QJ *et al.* Variation characteristics of nitrogen and phosphorus contents in runoff water based on process monitoring in typical small watershed. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2012, **31**(1): 172-178. [井光花, 于兴修, 刘前进等. 基于过程监测的典型小流域径流氮磷含量变化特征分析. 农业环境科学学报, 2012, **31**(1): 172-178.]
- [32] Zhang H, Shan BQ, Yin CQ. Phosphorus speciation in the runoff from different land uses in the Liuchahe Watershed by Chaohu Lake. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, **28**(3): 550-557. DOI: 10.3321/j.issn:0253-2468.2008.03.022. [张洪, 单保庆, 尹澄清. 六叉河小流域不同景观结构中径流磷形态差异分析. 环境科学学报, 2008, **28**(3): 550-557.]
- [33] Jia ZZ, Meng C, Li YY *et al.* Spatial-temporal dynamics of phosphorus retention in subtropical agricultural and forestry watersheds: Influential factors and implications. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024, **44**(2): 193-202. DOI: 10.13671/j.hjkxb.2023.0255. [贾中政, 孟岑, 李裕元等. 亚热带典型农林流域磷滞留时空特征及其影响因素. 环境科学学报, 2024, **44**(2): 193-202.]
- [34] Goyette JO, Bennett EM, Maranger R. Differential influence of landscape features and climate on nitrogen and phosphorus transport throughout the watershed. *Biogeochemistry*, 2019, **142**(1): 155-174. DOI: 10.1007/s10533-018-0526-y.
- [35] Wu H, Chen DJ. Progress on legacy effects of watershed non-point source phosphorus pollution. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, **41**(11): 2352-2364. DOI: 10.11654/jaes.2022-0896. [吴昊, 陈丁江. 流域非点源磷污染的遗留效应研究进展. 农业环境科学学报, 2022, **41**(11): 2352-2364.]
- [36] Sharples A, Jarvie HP, Buda A *et al.* Phosphorus legacy: Overcoming the effects of past management practices to mitigate future water quality impairment. *Journal of Environmental Quality*, 2013, **42**(5): 1308-1326. DOI: 10.2134/jeq2013.03.0098.
- [37] Li ZW, Yu XX, Liu QJ *et al.* Output characteristics of non-point phosphorus from a typical small watershed in Yimeng Mountainous Area

- under the special rainfall. *Environmental Science*, 2012, **33**(4): 1152-1158. [李振炜, 于兴修, 刘前进等. 沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征. 环境科学, 2012, **33**(4): 1152-1158.]
- [38] Li H, Wang XY, Liu YQ *et al.* A study on the nitrogen transportation process and flux in a small agricultural watershed of hilly landscape. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2020, **34**(4): 72-77, 84. [李红, 王晓艺, 刘雅倩等. 典型山地丘陵区农业小流域氮素迁移特征. 水土保持学报, 2020, **34**(4): 72-77, 84.]
- [39] Yu XX, Li ZW, Liu QJ *et al.* Output characteristics of rainfall runoff phosphorus pollution from a typical small watershed in Yimeng Mountainous Area. *Environmental Science*, 2012, **33**(8): 2644-2651. DOI: 10.3969/j.issn.0517-6611.2012.12.106. [于兴修, 李振炜, 刘前进等. 沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征. 环境科学, 2012, **33**(8): 2644-2651.]
- [40] Silva RG, Holub SM, Jorgensen EE *et al.* Indicators of nitrate leaching loss under different land use of clayey and sandy soils in southeastern Oklahoma. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2005, **109**(3/4): 346-359. DOI: 10.1016/j.agee.2004.12.018.
- [41] Sharpley AN, Gburek WJ, Folmar G *et al.* Sources of phosphorus exported from an agricultural watershed in Pennsylvania. *Agricultural Water Management*, 1999, **41**(2): 77-89. DOI: 10.1016/s0378-3774(99)00018-9.
- [42] Shan BQ, Yin CQ, Yu J *et al.* Study on phosphorus transport in the surface layer of soil with rainfall simulation method. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, **21**(1): 7-12. [单保庆, 尹澄清, 于静等. 降雨-径流过程中土壤表层磷迁移过程的模拟研究. 环境科学学报, 2001, **21**(1): 7-12.]
- [43] Fu B, Liu HB, Lu Y *et al.* Study on characteristics of nitrogen and phosphorus emission in typical small watershed of plateau lakes: A case study of the Fengyu River Watershed. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(9): 2892-2899. DOI: 10.13671/j.hjxxb.2014.1002. [付斌, 刘宏斌, 鲁耀等. 高原湖泊典型农业小流域氮、磷排放特征研究——以凤羽河小流域为例. 环境科学学报, 2015, **35**(9): 2892-2899.]
- [44] Luo YF, Chen FX, Zhou H *et al.* Effects of different land use practices on nitrogen loss from runoff during rainfall events. *Environmental Science*, 2021, **42**(5): 2260-2267. DOI: 10.13227/j.hjxx.202009177. [罗义峰, 陈方鑫, 周豪等. 次降雨过程中不同土地利用配置对径流中氮流失的影响. 环境科学, 2021, **42**(5): 2260-2267.]
- [45] Zhang L, Huang ZL, Xiao WF *et al.* Characteristics of nitrogen and phosphorus output in runoff and rainfall runoff in Lanlingxi watershed, Three Gorges Reservoir Area. *Environmental science*, 2018, **39**(2): 792-799. DOI: 10.13227/j.hjxx.201706287. [张林, 黄志霖, 肖文发等. 三峡库区兰陵溪小流域径流氮磷输出及其降雨径流过程特征. 环境科学, 2018, **39**(2): 792-799.]
- [46] Yang YH, Yan BX. Transport of nitrogen and phosphorus in rainfall-soil-runoff interaction system. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, **24**(5): 27-30, 58. [杨育红, 阎百兴. 降雨-土壤-径流系统中氮磷的迁移. 水土保持学报, 2010, **24**(5): 27-30, 58.]
- [47] Dong WH, Li L, Fu Q. Study on migration of nitrate-nitrogen in runoff and in seepage during rainfall event in black soil area. *Research of Soil and Water Conservation*, 2021, **28**(2): 1-6. [董文财, 李林, 付强. 黑土区坡耕地次降雨硝态氮径流及壤中流迁移研究. 水土保持研究, 2021, **28**(2): 1-6.]
- [48] Ning JL, Huang YH, Li GF *et al.* Characteristics of soil erosion and nitrogen loss in vegetable fields under natural rainfall. *Environmental Science*, 2023, **44**(1): 293-302. DOI: 10.13227/j.hjxx.202201277. [宁嘉丽, 黄艳荟, 李桂芳等. 自然降雨下蔬菜地土壤侵蚀及氮素流失特征. 环境科学, 2023, **44**(1): 293-302.]
- [49] Zhang ZY, Yuan ZY, Kong LL *et al.* Characteristics of nitrogen loss from field ditches with different densities under single rainfall event. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2010, **26**(10): 51-55. [张展羽, 袁自瑛, 孔莉莉等. 不同毛沟布置方式下农田次降雨氮素流失特性分析. 农业工程学报, 2010, **26**(10): 51-55.]
- [50] Li Q, Zhang N, Luo YJ *et al.* The first flush effect of urban rainfall runoff based on MFF₃₀ method. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2019, **36**(5): 650-662. DOI: 10.7523/j.issn.2095-6134.2019.05.011. [李琪, 张娜, 罗英杰等. 基于MFF₃₀方法的城市降雨径流初期冲刷效应. 中国科学院大学学报, 2019, **36**(5): 650-662.]
- [51] Qiu XL, Li JY, Li XY *et al.* Effects of different slope farming measures on soil erosion and nutrient loss in *Nicotiana tabacum* area, Qujing City, Yunnan Province. *Science of Soil and Water Conservation*, 2012, **10**(6): 98-103. [邱学礼, 李军营, 李向阳等. 云南曲靖烤烟坡耕地不同农作处理的水土流失特征. 中国水土保持科学, 2012, **10**(6): 98-103.]
- [52] Wang XY, Wang YX, Wang XF *et al.* The character of nutrient loss and land use in a small watershed of Miyun Reservoir. *Research of Environmental Sciences*, 2003, **16**(1): 30-33. DOI: 10.3321/j.issn: 1001-6929.2003.01.008. [王晓燕, 王一岫, 王晓峰等. 密云水库小流域土地利用方式与氮磷流失规律. 环境科学研究, 2003, **16**(1): 30-33.]
- [53] Huang YF, Zhang LP, Hong HS *et al.* Characteristics and influencing factors of nitrogen loss of subwatershed. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2006, **37**(7): 801-806, 812. DOI: 10.3321/j.issn: 0559-9350.2006.07.006. [黄云凤, 张璐平, 洪华生等. 小流域氮流失特征及其影响因素. 水利学报, 2006, **37**(7): 801-806, 812.]
- [54] Fang ZD, Su JJ, Zhao HT *et al.* Output characteristics of nitrogen and phosphorus from non-point source pollution of typical land use in a micro-watershed in hilly red soil region. *Environmental Science*, 2021, **42**(11): 5394-5404. DOI: 10.13227/j.hjxx.202103163. [房志达, 苏静君, 赵洪涛等. 红壤丘陵区小流域典型土地利用的面源氮磷输出特征. 环境科学, 2021, **42**(11): 5394-5404.]
- [55] Luo BL, Shang EF, Lin X *et al.* Characterization of runoff phosphorus export from small agricultural catchments with different spatial distri-

- bution patterns of rice paddies in the Three Gorges Reservoir Area. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, **36**(2): 338-344. DOI: 10.11654/jaes.2016-1077. [罗柏林, 尚二凤, 林晓等. 三峡库区不同稻田分布格局下农业小流域径流磷排放特征. 农业环境科学学报, 2017, **36**(2): 338-344.]
- [56] Ni K, Wang XY, Yang L *et al.* Response of dissolved nutrient transport to “Source” and “Sink” landscape pattern in typical agricultural small watersheds in the Three Gorges Reservoir Area. *Acta Pedologica Sinica*, 2024, **61**(2): 1-17. [倪珂, 王小燕, 杨澜等. 三峡库区典型农业小流域溶解态养分输移对“源-汇”景观格局的响应. 土壤学报, 2024, **61**(2): 1-17.]
- [57] Horowitz AJ. An evaluation of sediment rating curves for estimating suspended sediment concentrations for subsequent flux calculations. *Hydrological Processes*, 2003, **17**(17): 3387-3409. DOI: 10.1002/hyp.1299.
- [58] Horowitz AJ. Determining annual suspended sediment and sediment-associated trace element and nutrient fluxes. *Science of the Total Environment*, 2008, **400**(1/2/3): 315-343. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.04.022.
- [59] Jiang Y, Frankenberger JR, Bowling LC *et al.* Quantification of uncertainty in estimated nitrate-N loads in agricultural watersheds. *Journal of Hydrology*, 2014, **519**: 106-116. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2014.06.027.
- [60] Harmel RD, King KW, Slade RM. Automated storm water sampling on small watersheds. *Applied Engineering in Agriculture*, 2003, **19**(6): 667-674. DOI: 10.13031/2013.15662.
- [61] Tate KW, Dahlgren RA, Singer MJ *et al.* Timing, frequency of sampling affect accuracy of water-quality monitoring. *California Agriculture*, 1999, **53**(6): 44-48. DOI: 10.3733/ca.v053n06p44.
- [62] Richards RP, Holloway J. Monte Carlo studies of sampling strategies for estimating tributary loads. *Water Resources Research*, 1987, **23**(10): 1939-1948. DOI: 10.1029/WR023i010p01939.
- [63] Budai P, Kardos MK, Knolmár M *et al.* Development of an autonomous flow-proportional water sampler for the estimation of pollutant loads in urban runoff. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, **192**(9): 572. DOI: 10.1007/s10661-020-08536-3.
- [64] McCarthy DT, Zhang KF, Westerlund C *et al.* Assessment of sampling strategies for estimation of site mean concentrations of stormwater pollutants. *Water Research*, 2018, **129**: 297-304. DOI: 10.1016/j.watres.2017.10.001.
- [65] Perera T, McGree J, Egodawatta P *et al.* Catchment based estimation of pollutant event mean concentration (EMC) and implications for first flush assessment. *Journal of Environmental Management*, 2021, **279**: 111737. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111737.
- [66] Sandoval S, Bertrand-Krajewski JL, Caradot N *et al.* Performance and uncertainties of TSS stormwater sampling strategies from online time series. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2018, **78**(5/6): 1407-1416. DOI: 10.2166/wst.2018.415.
- [67] Kumar G, Sena DR, Patra S *et al.* Design and development of a low-cost automatic runoff sampler for time distributed sampling. *Journal of Hydrology*, 2021, **592**: 125845. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2020.125845.
- [68] Pool S, Viviroli D, Seibert J. Prediction of hydrographs and flow-duration curves in almost ungauged catchments: Which runoff measurements are most informative for model calibration? *Journal of Hydrology*, 2017, **554**: 613-622. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2017.09.037.
- [69] Shen HR, Tolson BA, Mai J. Time to update the split-sample approach in hydrological model calibration. *Water Resources Research*, 2022, **58**(3): e2021WR031523. DOI: 10.1029/2021WR031523.
- [70] Fischer S, Schumann A, Bühler P. A statistics-based automated flood event separation. *Journal of Hydrology X*, 2021, **10**: 100070. DOI: 10.1016/j.hydroa.2020.100070.
- [71] Zhu GF, Li X, Ma JZ *et al.* A new moving strategy for the sequential Monte Carlo approach in optimizing the hydrological model parameters. *Advances in Water Resources*, 2018, **114**: 164-179. DOI: 10.1016/j.advwatres.2018.02.007.
- [72] Lessels JS, Bishop TFA. A post-event stratified random sampling scheme for monitoring event-based water quality using an automatic sampler. *Journal of Hydrology*, 2020, **580**: 123393. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2018.12.063.
- [73] Harmel RD, King KW, Haggard BE *et al.* Practical guidance for discharge and water quality data collection on small watersheds. *Transactions of the ASABE*, 2006, **49**(4): 937-948.
- [74] Harmel RD, King KW. Uncertainty in measured sediment and nutrient flux in runoff from small agricultural watersheds. *Transactions of the ASAE*, 2005, **48**(5): 1713-1721. DOI: 10.13031/2013.20005
- [75] Miller PS, Engel BA, Mohtar RH. Sampling theory and mass load estimation from watershed water quality data. *Environmental Science*, 2000: 1-13.
- [76] Green MB, Wang D. Watershed flow paths and stream water nitrogen-to-phosphorus ratios under simulated precipitation regimes. *Water Resources Research*, 2008, **44**(12): W12414. DOI: 10.1029/2007WR006139.
- [77] Manzoni S, Porporato A. Soil carbon and nitrogen mineralization: Theory and models across scales. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, **41**(7): 1355-1379. DOI: 10.1016/j.soilbio.2009.02.031.
- [78] Robertson DM, Roerish ED. Influence of various water quality sampling strategies on load estimates for small streams. *Water Resources Research*, 1999, **35**(12): 3747-3759. DOI: 10.1029/1999WR900277.
- [79] Stone KC, Hunt PG, Novak JM *et al.* Flow-proportional, time-composited, and grab sample estimation of nitrogen export from an eastern

- coastal plain watershed. *Transactions of the ASAE*, 2000, **43**(2): 281-290. DOI: 10.13031/2013.2703.
- [80] Izuno FT, Rice RW, Garcia RM *et al.* Time versus flow composite water sampling for regulatory purposes in the Everglades agricultural area. *Applied Engineering in Agriculture*, 1998, **14**(3): 257-266. DOI: 10.13031/2013.19387.
- [81] Kovács J, Korponai J, Székely Kovács I *et al.* Introducing sampling frequency estimation using variograms in water research with the example of nutrient loads in the Kis-Balaton Water Protection System (W Hungary). *Ecological Engineering*, 2012, **42**: 237-243. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2012.02.004.
- [82] Burnet JB, Habash M, Hachad M *et al.* Automated targeted sampling of waterborne pathogens and microbial source tracking markers using near-real time monitoring of microbiological water quality. *Water*, 2021, **13**(15): 2069. DOI: 10.3390/w13152069.
- [83] Qiu JL, Shen ZY, Wei GY *et al.* A systematic assessment of watershed-scale nonpoint source pollution during rainfall-runoff events in the Miyun Reservoir watershed. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(7): 6514-6531. DOI: 10.1007/s11356-017-0946-6.
- [84] Zong M, Hu YM, Liu M *et al.* Quantifying the contribution of agricultural and urban non-point source pollutant loads in watershed with urban agglomeration. *Water*, 2021, **13**: 1385. DOI: 10.3390/W13101385.
- [85] Chen L, Sun C, Wang GB *et al.* Event-based nonpoint source pollution prediction in a scarce data catchment. *Journal of Hydrology*, 2017, **552**: 13-27. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2017.06.034.
- [86] Bisantino T, Bingner R, Chouaib W *et al.* Estimation of runoff, peak discharge and sediment load at the event scale in a medium-size Mediterranean watershed using the annagpns model. *Land Degradation & Development*, 2015, **26**(4): 340-355. DOI: 10.1002/ldr.2213.
- [87] Payero JO, Marshall MW, Nafchi AM *et al.* Development of an Internet of Things (IoT) system for measuring agricultural runoff quantity and quality. *Agricultural Sciences*, 2021, **12**(5): 584-601. DOI: 10.4236/as.2021.125038.
- [88] Oguz FE, Ekersular MN, Sunnetci KM *et al.* Enabling smart agriculture: An IoT-based framework for real-time monitoring and analysis of agricultural data. *Agricultural Research*, 2024, **13**(3): 574-585. DOI: 10.1007/s40003-024-00705-x.
- [89] Akhter F, Siddiquei HR, Alahi MEE *et al.* An IoT-enabled portable water quality monitoring system with MWCNT/PDMS multifunctional sensor for agricultural applications. *IEEE Internet of Things Journal*, 2022, **9**(16): 14307-14316. DOI: 10.1109/JIOT.2021.3069894.
- [90] Zisis T, Evangelos S, Spyros F *et al.* Development of an energy efficient and fully autonomous low-cost IoT system for irrigation scheduling in water-scarce areas using different water sources. *Agriculture*, 2022, **12**(7): 1044.