

DOI:10.13870/j.cnki.stbxb.2024.04.026

方长敏, 彭韬, 张志才, 等. 典型喀斯特小流域不同降雨等级水化学最优采样频率初探[J]. 水土保持学报, 2024, 38(4): 371-381, 390.

FANG Changmin, PENG Tao, ZHANG Zhicai, et al. Preliminary research on optimal sampling frequency of hydrochemistry under different rainfall levels in typical Karst small watershed [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2024, 38(4): 371-381, 390.

典型喀斯特小流域不同降雨等级水化学最优采样频率初探

方长敏^{1,2,3}, 彭韬^{1,2,3}, 张志才^{3,4}, 徐少强^{1,2,3},
莫小妹^{1,2,3}, 翟奖^{1,2,3}, 蒋卫威^{1,2,3}

(1.中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2.中国科学院大学, 北京 100049;
3.中国科学院普定喀斯特生态系统观测研究站, 贵州 普定 562100; 4.河海大学水文水资源学院, 南京 210098)

摘要: [目的] 当前研究主要关注非喀斯特地区长时间尺度频率研究, 对喀斯特不同降雨等级下的水化学采样频率研究不足, 喀斯特小流域不同降雨等级水化学的最优采样频率尚不明确。[方法] 利用黔中高原典型喀斯特小流域在 2022 年 6 月至 2023 年 7 月不同降雨等级(大暴雨、大雨、中雨)间隔 1 h 的高频电导率(EC)数据, 重采样为 2~15 h 的低频数据后, 结合多种评价指标和突变点理论, 确定喀斯特小流域不同降雨等级下水化学的最优采样频率。[结果] (1)喀斯特小流域受地质背景影响, 水化学响应降雨呈现暴涨暴落特征, 低频采样误差损失量大; (2) I_{60} (最大 60 min 降雨强度)、前期无雨天数和降雨量通过影响水文过程, 进而改变水化学变化特征, 最终影响采样频率; (3)大暴雨等级下建议选择 4 h 频率为宜, 大雨等级下建议 5 h 频率, 中雨等级下当 $I_{60} > 10$ mm/h 时建议 5 h 采样频率, I_{60} 较小时 ($I_{60} < 10$ mm/h) 最优采样频率为 6 h。[结论] 研究结果为喀斯特小流域水化学监测提供参考。

关键词: 喀斯特; 小流域; 最优采样频率; 降雨等级; 水化学

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242-(2024)04-0371-11

Preliminary Research on Optimal Sampling Frequency of Hydrochemistry Under Different Rainfall Levels in Typical Karst Small Watershed

FANG Changmin^{1,2,3}, PENG Tao^{1,2,3}, ZHANG Zhicai^{3,4}, XU Shaoqiang^{1,2,3},
MO Xiaomei^{1,2,3}, ZHAI Jiang^{1,2,3}, JIANG Weiwei^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Puding Karst Ecosystem Research Station, Chinese Academy of Sciences, Puding, Guizhou 562100, China;
4. College of Hydrology and Water Resources, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: [Objective] Current research mainly focuses on long-term frequency studies in non-karst areas, but there is insufficient research on hydrochemical sampling frequency under different rainfall levels in karst areas. In order to determine the optimal sampling frequency of hydrochemistry at different rainfall levels in Karst small watersheds. [Methods] Based on high-frequency electrical conductivity (EC) data of different rainfall levels (heavy rainstorm, heavy rain and moderate rain) with a 1 hour interval from June 2022 to July 2023 in the typical Karst small watershed of the central Guizhou Plateau, low-frequency data of 2~15 hours were resampled. Combined with various evaluation indicators and catastrophe point theory, the optimal sampling frequency of hydrochemistry under different rainfall levels in the Karst small watershed was determined. [Results] (1) Due to the influence of geological background, the hydrochemistry response to rainfall in the

收稿日期: 2024-03-07

修回日期: 2024-03-31

录用日期: 2024-04-09

网络首发日期 (www.cnki.net): 2024-06-06

资助项目: 国家自然科学基金项目 (42077317, 42261144672, 42230509); 国家重点研发计划项目 (2023YFF0806002); 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (XDB40020201); 贵州省科技厅基础研究重点项目 (黔科合基础-ZK[2022]重点 048); 贵州省高层次 (百层次) 创新型人才项目 (黔科合平台人才-GCC[2023]059)

第一作者: 方长敏 (1996—), 女, 在读硕士研究生, 主要从事喀斯特水文水资源研究。E-mail: fang06063@126.com

通信作者: 彭韬 (1984—), 男, 博士, 研究员, 主要从事喀斯特生态环境、水土保持和水文水资源研究。E-mail: pengtao@mail.gyig.ac.cn

http://stbxb.alljournal.com.cn

small watershed of the Karst area is characterized by rapid rise and fall, and the loss of sampling error is large. (2) Factors such as I_{60} (maximum 60 min rainfall intensity), the number of rain-free days, and the amount of rainfall all impacted the hydrological process, which in turn altered the characteristics of hydrochemical changes and ultimately affected the sampling frequency; (3) It was recommended to use a sampling frequency of 4 hours during heavy rain events, a frequency of 5 hours during moderate rain events when $I_{60} > 10$ mm/h, and 6 hours frequency when I_{60} was small ($I_{60} < 10$ mm/h). [Conclusion] The research results provide reference for hydrochemical monitoring in karst small watershed.

Keywords: Karst; small watershed; optimal sampling frequency; rainfall level; hydrochemistry

Received: 2024-03-07

Revised: 2024-03-31

Accepted: 2024-04-09

Online(www.cnki.net): 2024-06-06

监测网络得出的水质数据的可靠性和实用性通常与采样频率有关。早在 20 世纪 70 年代,美国国会在《联邦水污染控制法》修正案中正式提出将监测网络要求从监测违反河流标准情况更改为评估环境水质条件在一段时间内的趋势^[1]。目前政府部门提出各项水质指标的采样频率都是针对常规水质采样监测而制定,时间尺度是日、周、月、季节及年等低频率采样,如我国《地下水环境监测技术规范(HJ/T 164—2004)》^[2]。相关学者^[3-4]使用层次分析法或水质均值法统计年平均浓度与半置信区间的关系,得出河流每月或每周相对长时间尺度下的采样频率。另有学者^[5]关注到降雨会使得常规水质采样难以捕获具有代表性的数据,并利用 Kolmogorov—Smirnov 检验得出 1 个/d 的最优采样频率,以及通过计算不同频率下的浓度年通量相对误差得出非暴雨时间 2 个/d 的频率加上暴雨期间高密采样(每天最多 8 个)为最优采样频率^[6]。当前的采样频率使用年时间序列数据计算最优采样频率,易忽视水化学响应降雨过程。已有研究^[7]发现,低频的采样无法捕捉到水质的短期变化过程,而降雨强度和前期条件驱动流域内养分大量输出,降雨期间养分通量的贡献高于 40%。通过高频监测发现,喀斯特地区的水质存在季节性、昼夜和次降雨尺度变化特征^[8],并利用浓度—流量图探讨降雨期间的溶质输出,从而反映出流域内各区域的水文连通性^[9],同时探讨降雨期间控制水化学变化的关键过程^[10],证实 CO_2 和降雨是表层岩溶系统水化学的主要推动力^[11]等。因此,高频监测对水化学监测是必要的,但高频采样费时费力,过高频率的采样会导致大量的分析工作^[12]。

喀斯特地区受岩石构造及溶蚀作用的影响,地形破碎,碳酸盐岩中存在着溶孔、溶隙、溶洞、管道等基本的岩溶含水空间^[13],地表岩溶地貌和地下含水介质构成喀斯特地区特有的三维二元结构。此外该区

域内土壤浅薄且基岩裸露,裂隙和管道的发育使得该区域具有高渗透性^[14],从而流域水文过程补排剧烈,地表水、地下水之间存在剧烈的水动力交换运动,其交汇频率远高于非喀斯特地区^[15]。强降雨时地下水得到降水补给,水文过程呈现暴涨暴落特征^[14]。该地区特殊的地质背景使得其水文过程与其他类型区差异显著,降雨的快速响应为河流的水质和水文监测制造了难度。针对喀斯特地区快速的水文变化过程,少有研究关注该背景下的最优采样频率。

本研究以贵州省普定县陈旗小流域为例,根据实测间隔 1 h 高频电导率(EC)数据,使用多个评价指标计算各个频率与间隔 1 h 频率 EC 的相对误差,结合突变点理论,分析不同降雨等级下的最优采样频率。该采样频率可最大限度地节约成本,且不会错过降雨导致的水化学变化过程信息,将为建立完善的喀斯特小流域地下河采样监测网络提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区为陈旗小流域($26^{\circ}15'18''$ — $26^{\circ}16'08''$ N, $105^{\circ}45'56''$ — $105^{\circ}46'44''$ E),位于黔中高原普定县以南的亚热带季风气候区,流域面积 1.29 km^2 ,属于后寨河流域的上游子流域(图 1),流域地表和地下分水岭基本吻合^[16],流域内具有贵州典型的高原面峰丛洼地地貌及喀斯特水文特征,该地貌类型是岩溶山地的主要地貌类型^[17]。研究区域属于湿润亚热带季风气候,雨热同期,年平均气温 15.1°C ,年降水量 $1\,338 \text{ mm}$,5—9 月为雨季,10 月至翌年 4 月为旱季,海拔 $1\,338\sim1\,491 \text{ m}$ 。山体植被覆盖以林地、灌草和灌丛为主,土壤厚度较薄($<50 \text{ cm}$)^[18];洼地主要为农田,土层相对较厚,一般可达 $40\sim100 \text{ cm}$ 。地层主要由三叠纪中统关岭组第二段(T_{2g}^2)至第三段(T_{2g}^3)厚层灰岩白云岩夹少许薄层泥灰岩组成。

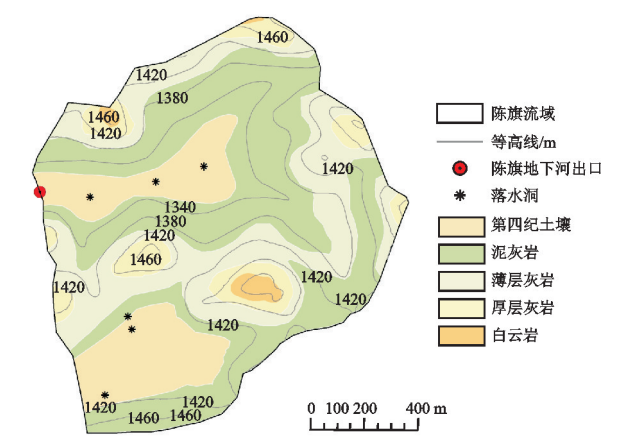


图 1 陈旗流域概况

Fig. 1 Map of Chenqi River Watershed

1.2 数据采集

在陈旗小流域地下河出口修建了三角堰,使用 HOBO U20 水位计,该水位计采用压力式测量原理,其压力分辨率可达0.02 kPa。通过测得空气及地下

水的气压差从而换算出水位,频率间隔为 15 min。同时在流域内安装 U30—NRC 小型自动气象站每隔 15 min 监测降雨数据。另外,使用 HYDROLAB HL4 在线测定水中 EC 数据,精度为±0.5%,0.001 ms/cm,频率间隔设定为 1 h,EC 为原始数据结果。

本研究以 2022 年 6 月至 2023 年 7 月的数据 EC 为分析对象,以中国气象局划分的降雨等级标准进行降雨划分,期间由于仪器故障及当地农民抽水导致地下河干涸等原因,共采集到 3 次大暴雨、5 次大雨、11 次中雨和 8 次小雨。因水化学响应降雨过程的影响因素包括前期无雨天数、 I_{60} 和降雨量,本研究分析的各场次降雨主要考虑以上因素,分别选取有代表性的 3 场降雨进行分析。本研究分析场次降雨尺度的最优采样频率,各包括大暴雨、大雨和中雨 3 种降雨等级的 3 场降雨,各场次降雨和 EC 特征统计见表 1。

表 1 降雨及 EC 特征

Table 1 Rainfall and EC characteristics

降雨时间	前期无雨 天数/d	降雨量/ mm	平均雨强/ (mm·h ⁻¹)	降雨 历时/h	$I_{60}/$ (mm·h ⁻¹)	雨量等级 (场次降 雨编号)	EC/(μS·cm ⁻¹)		
							平均值	降幅	最小值
2022-06-27T15:45-16:30	9	29.00	38.70	0.80	29.00	大雨(R ₁)	411.41	167.70	356.30
2022-07-01T05:00-07:00	3	11.80	5.90	2.00	9.60	中雨(M ₁)	409.81	56.40	380.70
2022-07-17T22:00-2022-07-18T12:15	12	25.80	3.60	7.20	14.00	大雨(R ₂)	508.07	131.00	461.00
2022-07-19T19:45-2022-07-20T13:15	0	105.80	6.00	17.50	42.00	大暴雨(S ₁)	361.73	238.00	251.00
2022-09-15T08:00-2022-09-15T10:00	3	12.60	2.00	6.30	7.20	中雨(M ₂)	541.75	45.40	511.60
2023-06-05T06:15-2022-06-15T13:45	1	20.60	2.80	7.50	6.80	大雨(R ₃)	423.17	117.20	362.20
2023-06-18T22:15-2022-06-19T04:45	12	106.60	16.40	6.50	54.20	大暴雨(S ₂)	407.04	319.80	271.75
2023-06-21T16:05-18:35	2	4.50	2.32	2.50	3.20	小雨(L ₁)			
2023-07-04T05:20-13:20	3	75.20	9.40	8.00	36.80	大暴雨(S ₃)	367.14	222.00	268.00
2023-07-09T16:30-19:35	4	4.80	2.80	3.14	7.80	小雨(L ₂)			
2023-07-21T22:45-23:45	2	11.80	11.80	1.00	11.80	中雨(M ₃)	499.15	21.60	484.20

注:小雨、中雨、大雨、暴雨、大暴雨分别以 L、M、R、T、S 字母表示,用下角标数字区分降雨场次;因小雨未引起 EC 明显的响应特征,故未统计 EC 特征。下同。

1.3 研究方法

电导率(EC)是水体传导电子的能力,反映水中溶解性固体的总量。在喀斯特地区,EC 主要由碳酸盐岩—水—CO₂控制,是自然界的示踪剂。喀斯特地区地下水的 EC 受水文地质条件的影响十分显著,可用以反映区域岩性特征^[19]、分散入渗水或储存在裂隙中不同水的贡献率、含水层的流动类型及补给类型^[20]等。因此,本文使用间隔 1 h 的 EC 数据进行分析。选取时长为从降雨开始,至 EC 回升至拐点达到相对稳定的时段,即选取 EC 响应降雨变化最为显著的阶段。选取 9 个评价指标,各评价指标随着采样频率的降低而不断变化。跳跃性变异是非一致性的重要表现形式^[21],为确保分析方法选取的有效性、准确性和适用性,本文以 1 h 间隔的采样频率为基准,各

频率下的 EC 通过线性插补法插补数据使得各个频率的数据量相同。评价指标包括平均值、中位数、最小值、面积、降幅、 T_{min} (EC 最小值出现时间差)、多尺度平滑内核距离(multi-scale smoothing kernel, MUSS)、纳什效率系数(nash-sutcliffe efficiency coefficient, NSE)及累积误差。其中平均值、中位数、最小值、降幅和 T_{min} 表示 EC 变化过程中包含的重要信息;而面积、MUSS、NSE 和累积误差则是利用不同的评价指标评价不同频率与 1 h 频率 EC 过程线的相似性。其中面积是使用面积包围法,计算时段 t 内 t 与 EC 所包围的面积之和^[22];降幅是指 EC 响应降雨过程下降的幅度; T_{min} 是指各采样频率与间隔 1 h 的 EC 最小值出现的时间差;累积误差即各频率与 1 h 频率的 EC 在 t 处的误差绝对值之和。MUSS 和

NSE 详细计算方法为:

(1) MUSS 计算不同数据序列的相似性程度^[23]。基本步骤为:

对于间隔 1 h 的 EC 序列 $X: X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, 其长度为 k 的子序列的时间序列为:

$$X_{j,k} = (x_j, x_{j+1}, \dots, x_{j+k-1})$$

($1 \leq j \leq n - k + 1$), 计算 $X_{j,k}$ 值的总和 $s_{k,j}$:

$$s_{k,j} = \sum_{i=0}^{k-1} x_{j+i} = x_j + x_{j+1} + \dots + x_{j+k-1} \quad (1)$$

s_k 组成新的时间序列:

$$s_k = (s_{k,1}, s_{k,2}, \dots, s_{k,n-k+1}) \quad (2)$$

对于采样频率为 1 h 下 EC 序列 $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ 和采样频率为 m h 下的 EC 序列 $Y = (y_1, y_2, \dots, y_n)$, 其对应的上三角矩阵 U_X 和 U_Y 为

$$U_X = [U_{X1}, U_{X2}, \dots, U_{Xn}] \quad (3)$$

$$U_Y = [U_{Y1}, U_{Y2}, \dots, U_{Yn}] \quad (4)$$

式中: U_{Xi} 和 U_{Yi} 分别为矩阵 U_X 和矩阵 U_Y 的第 i 行, 由元素 uX_{ij} 和元素 uY_{ij} 组成:

$$uX_{ij} = \begin{cases} s X_{ij} & 1 \leq j \leq n - i + 1 \\ 0 & j > n - i + 1 \end{cases} \quad (5)$$

$$uY_{ij} = \begin{cases} s Y_{ij} & 1 \leq j \leq n - i + 1 \\ 0 & j > n - i + 1 \end{cases} \quad (6)$$

MUSS 距离 $K(X, Y)$ 为矩阵 U_X 和矩阵 U_Y 行之间的点积和, 即:

$$K(X, Y) = \sum_{i=1}^n U_{Xi} \cdot U_{Yi} \quad (7)$$

(2) NSE: NSE 越接近 1, 表示模式质量好, 模型可信度高; NSE 接近 0, 表示模拟结果接近观测值的平均值水平, 即总体结果可信, 但过程模拟误差大;

NSE 远小于 0, 则模型是不可信的^[24]。本文用 NSE 检验各采样频率下的 EC 过程线与间隔 1 h 的 EC 过程线趋势模拟相似程度。

$$NSE = 1 - \frac{\sum_{t=1}^T (Q_o^t - Q_m^t)^2}{\sum_{t=1}^T (Q_o^t - \bar{Q}_o)^2} \quad (8)$$

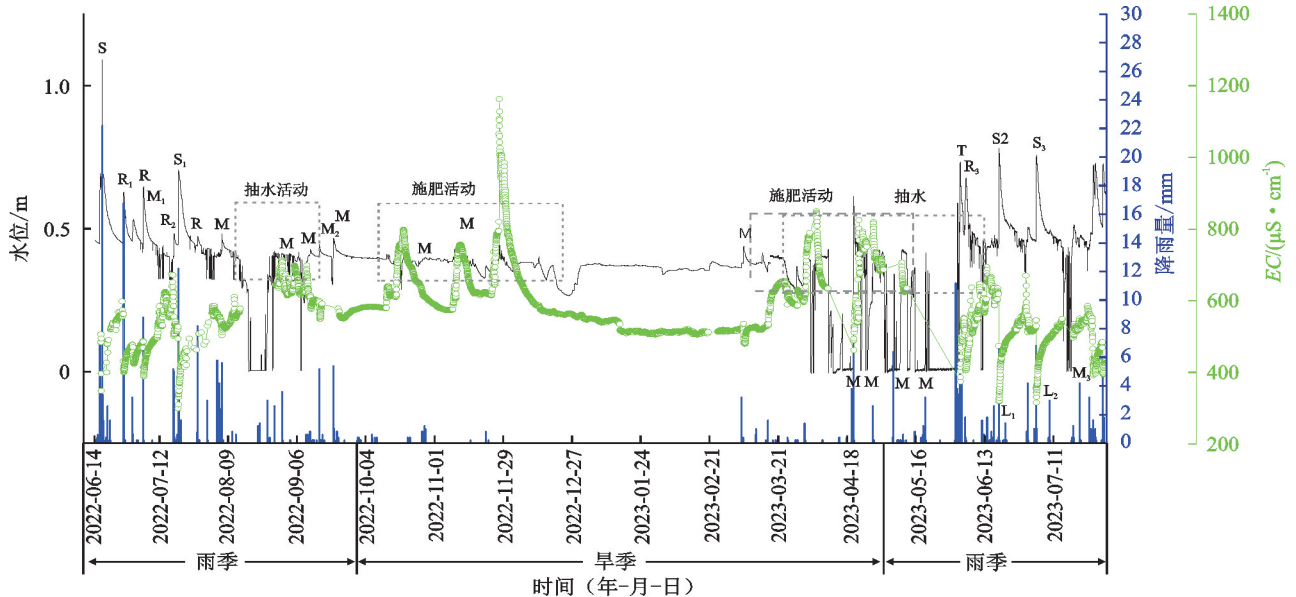
式中: Q_o^t 为采样频率为 1 h 下 t 时刻的观测值; Q_m^t 为采样频率为 m h 下 t 时刻的观测值; $\bar{Q}_o$ 表示采样频率为 1 h 观测值的平均值。

利用 9 个评价指标, 分析从间隔 1 h 到间隔 15 h 的采样频率降低过程中, 各指标在不同频率下与间隔 1 h 的相对误差, 寻找各个评价指标相对误差的突变点, 统计得到最优采样频率。

2 结果与分析

2.1 EC 的季节变化特征及小雨等级下的变化特征

陈旗小流域的降雨及农业活动对 EC 有显著影响。在种植季节, 特别是 7—9 月和翌年 4—6 月, 农民进行抽水灌溉活动, 导致地下水位下降, 甚至干涸, 因此该段时间内数据缺失。在旱季(10 月至翌年 4 月), 由于灌溉和施肥的影响, 加上流域内落水洞较多(图 1), EC 变化强烈, 呈快速上升趋势, 出现极值, 最高可达 $1152 \mu\text{S}/\text{cm}$; 降雨发生时, EC 受稀释效应影响迅速下降, 暴雨等级下 EC 最快在 2~3 h 内达到最低点, 降幅可超过 $200 \mu\text{S}/\text{cm}$, 降雨结束后, EC 浓度缓慢回升, 具有明显的暴涨暴落特征。人类活动与 I_{60} 、降雨量及前期无雨天数影响 EC 的变化过程(图 2)。



注: 字母带有下标为本文所选取的场次降雨, 因小雨较多且分散, 除本文所选取的 2 场小雨外, 其他场次未进行标注。

图 2 EC 季节变化特征

Fig. 2 Seasonal variation characteristics of EC

<http://stbxb.alljournal.com.cn>

选择 L_1 和 L_2 的 2 场小雨为分析对象,2 场小雨的降雨特征见表 1,前期皆产生大暴雨,EC 数据处于上升状态,该 2 场小雨的前期无雨天数少,对水化学影响更为显著,然而 2 场小雨均未明显改变 EC 的上升趋势,说明对 EC 影响小(图 3)。由于小雨时,降雨几乎由地被物和溶隙、裂隙截留,极少引起水位及 EC 的显著变化^[25],因此本研究未作小雨等级下的最优采样频率分析。

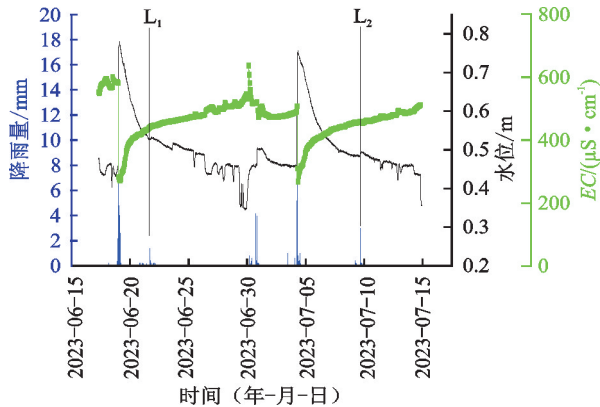


图 3 小雨等级下的 EC 变化特征

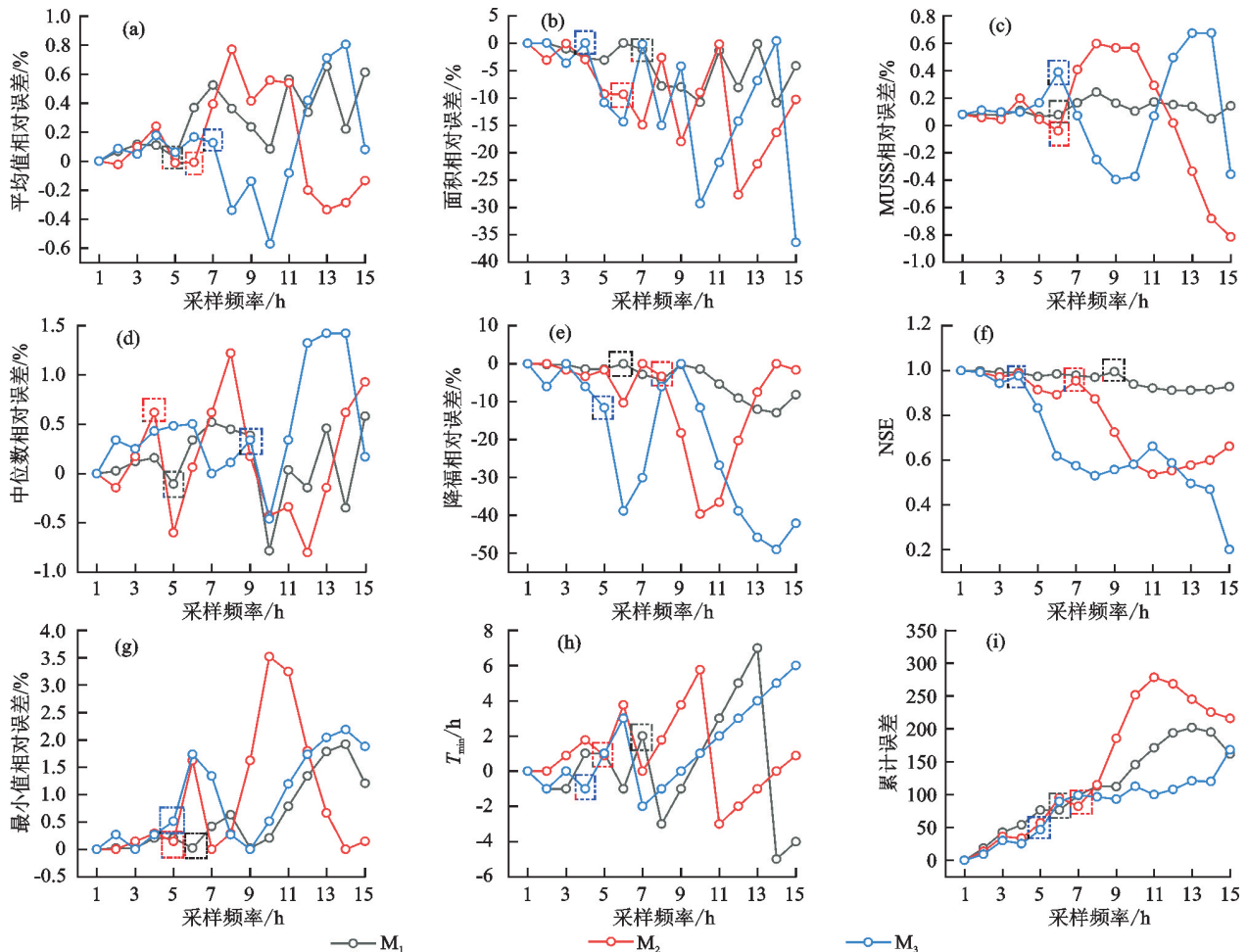
Fig. 3 The variation characteristics of EC under light rain level

2.2 中雨等级下 EC 采样频率分析

选择第 1 场中雨 M_1 、第 2 场中雨 M_2 、第 3 场中雨 M_3 进行分析(表 1)。对于 M_1 ,各评价指标突变点位于 5~9 h,67%的指标位于 5~6 h,统计所有评价指标突变点,其最优采样频率为 (6.30 ± 1.54) h;对于 M_2 ,其评价指标突变点的最优采样频率位于 4~8 h,67%的指标位于 5~6 h,统计其最优采样频率为 (6.00 ± 1.15) h。对于 M_3 ,77%的评价指标突变点位于 5~6 h,统计其最优采样频率为 (5.40 ± 1.57) h(图 4)。

2.3 大雨等级下 EC 采样频率分析

选择 R_1 、 R_2 及 R_3 3 场大雨为分析对象。3 场大雨各指标突变点位于 3~10 h。对于 R_1 ,各指标的突变点 3~7 h,77%的指标突变点位于 4~6 h,统计最优采样频率为 (5.30 ± 1.25) h。对于 R_2 ,各指标突变点位于 4~6 h,其最优采样频率为 (5.70 ± 0.47) h。对于 R_3 ,突变点位于 5~10 h,89%的指标突变点分布在 4~6 h,统计其最优采样频率为 (5.80 ± 0.87) h。因此,大雨等级下的最优采样频率为 5 h(图 5)。



注:图中灰色、红色、蓝色虚线方框分别表示对应颜色所示的 3 场降雨的突变点标记点。下同。

图 4 中雨等级下 3 场降雨的指标变化特征

Fig. 4 The index variation characteristics of three rainfalls under moderate rain level

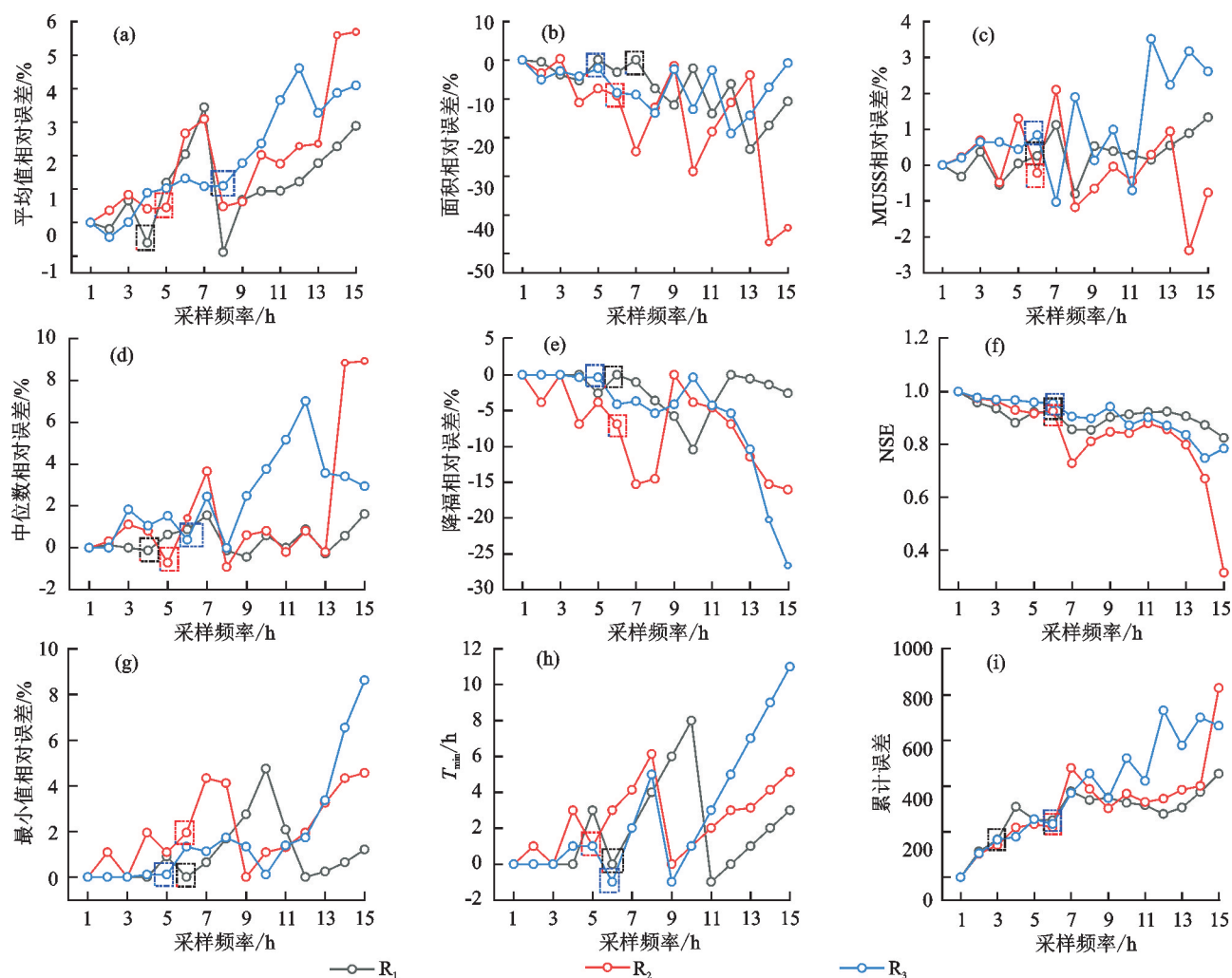


图 5 大雨等级下 3 场降雨的指标变化特征

Fig. 5 The index variation characteristics of three rainfalls under heavy rainfall level

2.4 大暴雨等级下的采样频率分析

选择 S_1 、 S_2 、 S_3 的 3 场大暴雨进行分析。由图 6 可知, 3 场降雨的各评价指标的突变点采样频率为 3~6 h。其中, S_1 的各评价指标突变点位于 4~5 h, 统计该场降雨的最优采样频率为 (4.20 ± 0.42) h。对于 S_2 , 各评价指标突变点采样频率位于 4~6 h, 该场降雨的最优采样频率为 (4.80 ± 0.92) h。对于 S_3 , 各评价指标的突变点位于 3~6 h, 89% 的指标突变点位于 4~6 h 处, 该场降雨的最优采样频率为 (4.10 ± 0.87) h。因此, 综合 3 场大暴雨的采样频率, 为采集到不同大暴雨等级下 EC 的响应过程, 推荐其最优采样频率为 4 h。

3 讨论

3.1 数据代表性与突变点选取的影响因素

采样频率主要受控于水化学变化特征, 水化学对各等级下的降雨响应特征都不一致^[26]。以大暴雨 S_1 随采样频率从间隔 1 h 到间隔 15 h 变化特征为例(图 7), 随着采样频率降低, 所选取到的 EC 最小值逐渐增大, 且最小值出现时间总体不断延迟, 整个 EC 变化趋势随着采样频率降低不断均匀化。因此, 采样频率过低可能影响

结果的真实性和有效性, 浓度极值和短期的变化特征会被扭曲, 极端值和短期变化情况代表性变弱^[5]。

对于图 6 中的 S_1 , 部分评价指标在采样频率为 7 h 时的误差小于 5, 6 h。这是因为该场暴雨所选择的数据中, 从第 1 个 EC 值起至 EC 降至最小值的反应时间为 8 h(图 7 中 1 h 过程), 导致当采样频率为间隔 7 h 时, 能够选取到第 1 个 EC 值及其最小值(图 7 中 7 h 过程), 而频率为 5, 6 h 均未能选取到实际最小值(图 7 中 5, 6 h 过程), 且 2 个频率下所选取的最小值远大于 1 h 频率的实际最小值, 最小值出现时间延后, 因此 5, 6 h 频率所选取到的数据总体偏大, 从而平均值、中位数、最小值、降幅、 T_{min} 的相对误差在 5, 6 h 频率下增大, 而在 7 h 频率时又下降。但面积、MUSS、NSE 和累积误差反映各频率 EC 过程线与 1 h 过程线的相似性, 因此受最小值大小的影响较小。场次降雨过程中 EC 从开始响应至最小值的时间不同, 所以 7 h 的低频所选取到的整个 EC 数据存在偶然性, 且综合考虑所有指标突变点频率, 7 h 不能作为最优采样频率选取。

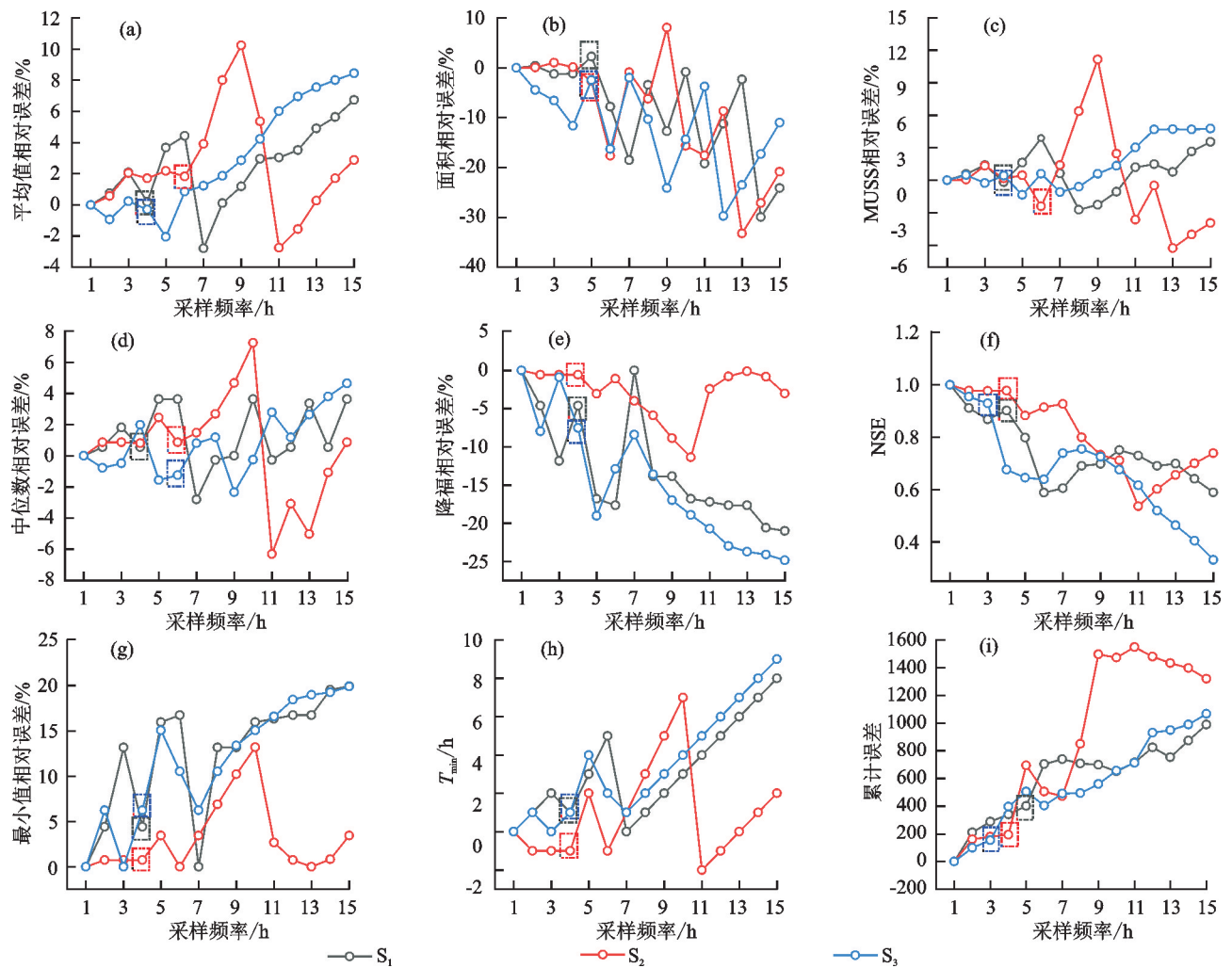
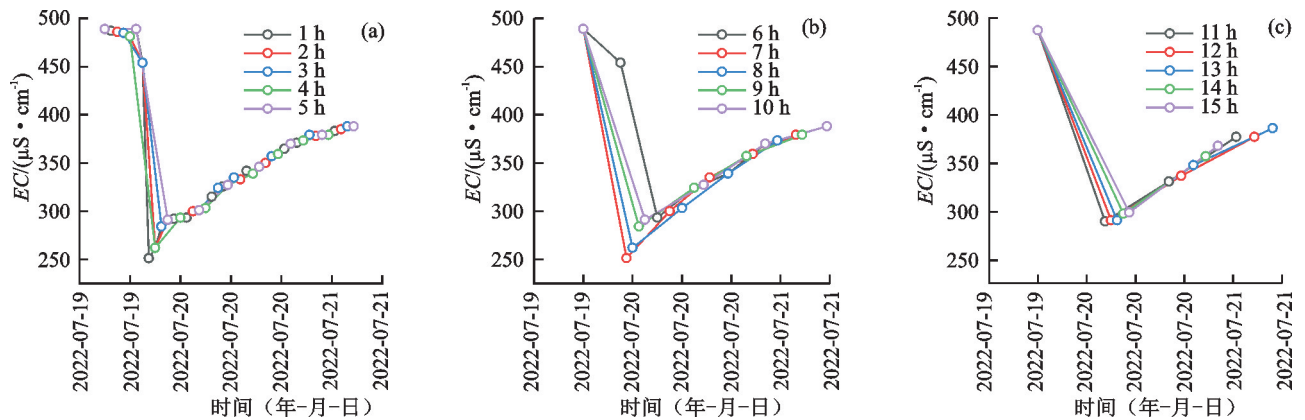


图6 大暴雨等级下3场降雨的指标变化特征

Fig. 6 The index variation characteristics of three rainfalls under heavy rainstorm level

图7 不同频率下大暴雨 S_1 的 EC 过程Fig. 7 The EC process diagram of heavy rainstorm S_1 under different frequencies

3.2 不同降雨条件对采样频率的影响

大暴雨等级下的最优采样频率为4 h,大雨等级下的最优采样频率为5 h,中雨等级下的最优采样频率推荐为6 h,但当 $I_{60} > 10 \text{ mm/h}$ 采样频率以5 h宜。喀斯特地区大暴雨条件下的EC表现出暴涨暴落现象(图8中 $S_1 \sim S_3$),在3场大暴雨过程中,EC在2~3 h以内下降至最小值,降幅超过 $200 \mu\text{S/cm}$,而后进入缓

慢回升阶段。而大雨和中雨下降段的变化过程相对较缓,用时4~16 h不等(图8中 $M_1 \sim R_3$)。随着降雨等级的降低,降幅不断减小,EC响应降雨变化相对较缓^[26]。因此大暴雨等级下EC的暴涨暴落现象造成当采样频率低时,所选取到的最小值与间隔1 h的最小值差增大,最小值出现时间后移,从而导致变化趋势逐渐扭曲。由此,大暴雨等级下EC需要更高频率的采

样。而大雨和中雨的 EC 响应曲线相对平滑,下降和回升时间更长,从而采样频率更低。

前期研究^[10,27]表明,雨水稀释作用、水—岩—气作用及前期土壤及细小裂隙中的“旧水”控制着水化学变化过程。水文水化学响应降雨主要受控于降雨量、 I_{60} 和前期无雨天数^[25]。大暴雨等级下,第2场大暴雨的频率低于另外2场,这主要与降雨条件有关(表1)。第1场和第3场大暴雨的 I_{60} 相当,前期无雨天气少, EC 响应降雨骤降至最小值点,响应过程相似(图8),因此2场大暴雨最优采样频率接近。而第2场大暴雨的降雨量大, I_{60} 最大,因此降幅相对于另外2场雨更大。由图8可知,前期12天的干旱期,导致第2场大暴雨 EC 骤降后仍然有持续3h左右时间缓慢的下降至最小值,说明雨水与土壤及细小裂隙中的“旧水”混合,共同进入地下含水层,但高强度的降雨降低“旧水”的占比,水化学仍然以稀释效应为

主^[27-28]。该场降雨的 EC 降至最小值时间较长,最小值前后数据变化较缓,导致不同频率所选取到的最小值与1h下的实际最小值间差距较小,且过程线不会严重偏离间隔1h变化特征,因此该场大暴雨的最优采样频率相对另外2场较低。

3场大雨中第1场为短时强降雨(表1), EC 出现暴涨暴落特征(图8),因而采样频率相对另外2场大雨最高;第2场大雨因前期无雨天数多,变化较缓,第3场大雨尽管 I_{60} 较小,但6月2—3日的大暴雨已经耗尽土壤和裂隙中的“旧水”,补给缓慢,响应时间更长(图8)。因此2场大雨过程线变化均较为缓慢,最优采样频率相当。3场中雨前期无雨天数相当,第3场 I_{60} 较另外2场大($I_{60} > 10$ mm/h),因此频率在3场中雨中最高,为5.7 h。因此, I_{60} 较小时中雨等级下的采样频率为6 h,在雨强较大($I_{60} > 10$ mm/h)情况下为采集到更多的信息选择最优频率为5 h。

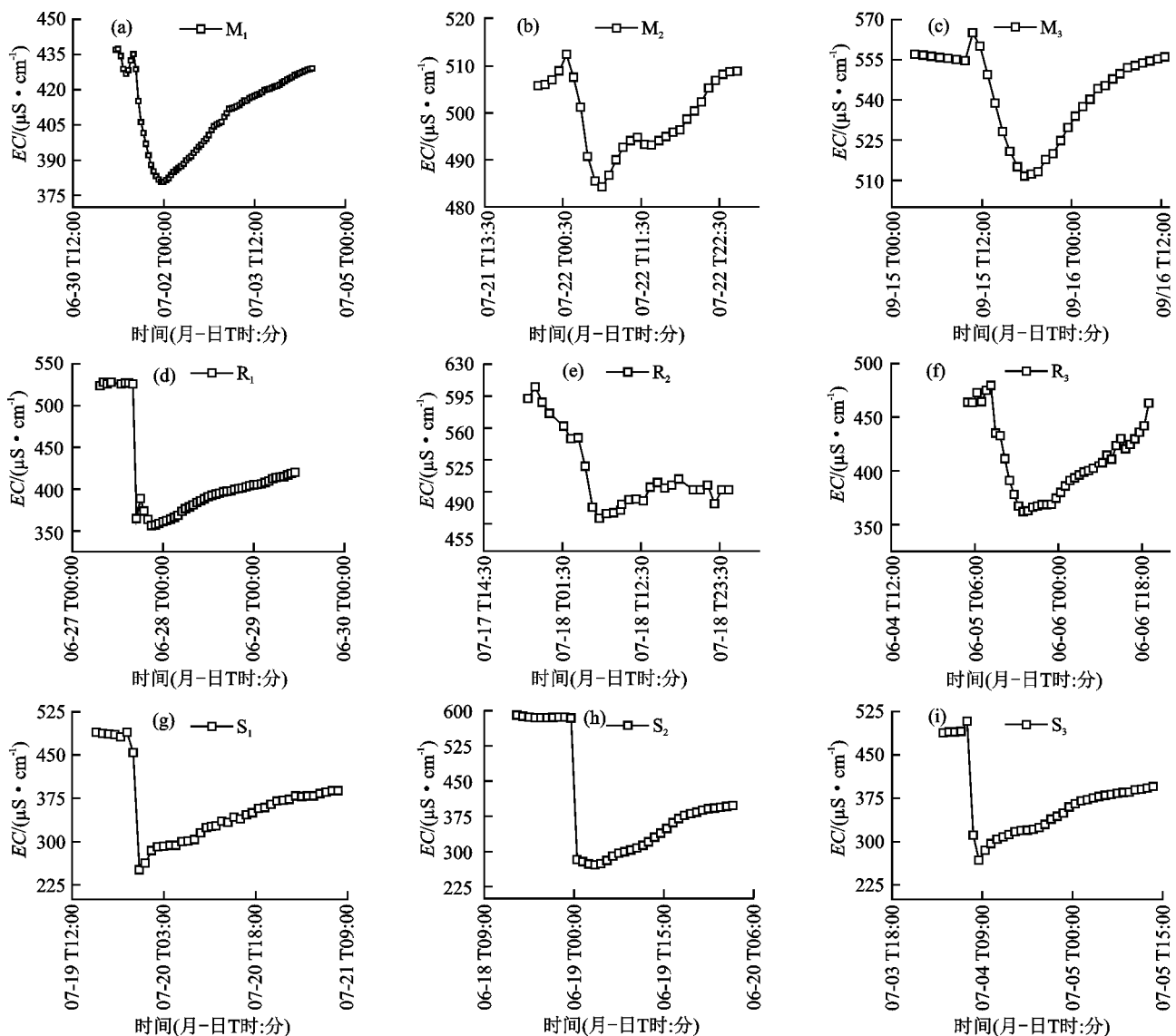


图 8 3 种降雨等级下的 EC 间隔 1 h 变化特征

Fig. 8 The variation characteristics of EC interval 1 h under three rainfall levels

3.3 采样频率的误差损失量分析

突变点前相对误差范围较小,表明该频率下获取的数据稳定,且能较好地反映最高频的水化学变化过程;而突变点后相对误差范围大,代表获取的数据具有偶然性,且随着频率降低信息损失风险增加。降雨等级越高,各评价指标误差损失受采样频率影响越大,尤其是相对误差:大暴雨等级下的突变点相对误差平均是大雨的1.2倍,中雨的4.5倍(图4~图6)。因此,当降雨等级越高时随着采样频率降低会损失更多的信息,这也是导致降雨等级高的情况下,水化学变异系数大,最优采样频率更高的原因^[29]。同时,84%的指标突变点位于4~6 h(图4~图6),当采样频率低于6 h,获取的水化学数据信息损失量严重,且数据具有偶然性。陈雪莲等^[18]使用低频(低于6 h间隔)同位素和水化学数据得出降雨期间流域内水源成分,李双慧等^[30]利用低频水化学数据得出准格尔煤田岩溶水的水化学类型及其主要离子来源;通过高频数据(高于6 h间隔)能够研究喀斯特流域在降雨期间的响应特征,并由此推测更准确的流域溶质运移特征^[31]、降雨期间影响水化学变化的因素^[10]、流域内水文连通性^[9]等。因此,高采样频率能够更准确地研究喀斯特流域在降雨期间水化学包含的信息。基于成本和信息损失考虑,建议喀斯特小流域的采样频率以4~6 h为宜。

3.4 采样频率的代表性分析

喀斯特地区水化学过程对降雨响应敏感、滞后时间短、具有同步变化特征,降雨极易携带大量物质通过落水洞、裂隙、竖井等通道进入地下空间^[32]。陈旗流域的洼地中分布有若干天然落水洞与地下管道相连,洪水通过落水洞可以快速下渗至地下管道,水文过程迅速^[9]。因此,本文所选取的陈旗小流域在喀斯特小流域中具有代表性,该流域的最优采样频率可供喀斯特小流域的监测参考。在喀斯特地区不同的流域面积下,EC响应过程也不相同,因流域面积小,致使径流时间短导致整个响应过程较快^[33],随着流域面积增大,径流峰值明显滞后且平坦化^[34]。因此本研究的最优采样频率在大尺度面积流域可能不适用,需要开展采样频率的相关研究。在喀斯特地区,岩溶管道的降雨入渗速率可高达432 m/d^[35];在对于黄土高原地区,降雨入渗的渗透速率在2.94~6.79 m/d^[36],降雨因快速蒸发而无法渗入地下潜水层中,水化学较稳定^[37];对于黏土地区,降雨的入渗速率为6.17~62.82 m/d^[38];在干旱地区的塔里木盆地,降雨

的入渗速率在1.2~4.8 m/d^[39]。因此,水文水化学不同地质背景流域的响应特征不一,单个区域的采样频率工作可能无法满足其他地质背景流域的监测需求,亟需针对不同背景流域水化学响应降雨特征做特定的采样频率研究。

4 结论

(1)喀斯特地区水化学响应降雨呈现暴涨暴落特征,且在不同等级降雨有变化差别。

(2) I_{60} 、降雨量、前期无雨天数通过影响流域的水文响应过程,从而改变流域河流的水化学响应降雨特征,最终影响最优采样频率。总体上,流域对降雨响应越快,流域河流水化学变化越迅速,相应的采样频率也越高。

(3)喀斯特小流域低频监测信息损失量大,需要适度的高频监测,不同评价指标随着采样频率降低存在突变点,大暴雨等级下建议选择4 h频率为宜,大雨等级下最优采样频率为5 h频率,中雨等级下当 $I_{60} > 10$ mm/h时建议5 h采样频率, I_{60} 较小时选择6 h频率。

(4)最优采样频率与水化学响应特征有关,本文基于不同降雨等级的3场代表性降雨分析黔中高原典型喀斯特小流域的最优采样频率,在后续的研究中,需要进一步对不同流域尺度、不同地质背景流域进行最优采样频率研究,助力水化学监测采样工作。

参考文献:

- [1] 刘林琳,贾韶琦.美国雨水管理立法及其启示[J].环境资源法论丛,2020,12:176-192.
LIU L L, JIA S Q. American rainwater management legislation and its enlightenment[J]. Environmental and Resources Law Review, 2020, 12: 176-192.
- [2] 环境保护部.水质·采样方案设计技术规范: HJ 495—2009[S].北京:中国环境科学出版社,2010:11-12.
Ministry of Environmental Protection. Water quality-technical regulation on the design of sampling programmes: HJ 495—2009 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2010: 11-12.
- [3] TORRES C, GITAU M W, PAREDES-CUERVO D, et al. Evaluation of sampling frequency impact on the accuracy of water quality status as determined considering different water quality monitoring objectives[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2022, 194 (7): e489.
- [4] DO H T, LO S L, PHAN T L A. Calculating of river water quality sampling frequency by the analytic hierar-

- chy process (AHP)[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185(1): 909-916.
- [5] ROSS C, PETZOLD H, PENNER A, et al. Comparison of sampling strategies for monitoring water quality in mesoscale Canadian Prairie watersheds[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 187(7): e395.
- [6] BOWES M J, SMITH J T, NEAL C. The value of high-resolution nutrient monitoring: A case study of the River Frome, Dorset, UK[J]. Journal of Hydrology, 2009, 378(1/2): 82-96.
- [7] BLAEN P J, KHAMIS K, LLOYD C, et al. High-frequency monitoring of catchment nutrient exports reveals highly variable storm event responses and dynamic source zone activation[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2017, 122(9): 2265-2281.
- [8] 张倩, 焦树林, 梁虹, 等. 西南喀斯特地区河流水化学研究综述与展望[J]. 地理环境科学, 2017, 35(3): 36-43.
- ZHANG Q, JIAO S L, LIANG H, et al. Review and prospect of river hydrochemical researches in karst regions of South-West China[J]. Geographical and Environmental Sciences, 2017, 35(3): 36-43.
- [9] HAO L, ZHANG Z C, CHEN X, et al. Intra-event concentration-discharge relationships affected by hydrological connectivity in a Karst Catchment[J]. Hydrological Processes, 2023, 37(4): e14880.
- [10] 孙钰霞, 李林立, 魏世强. 喀斯特槽谷区表层喀斯特水化学的暴雨动态特征[J]. 山地学报, 2012, 30(5): 513-520.
- SUN Y X, LI L L, WEI S Q. Storm-scale hydrochemical variation in typical rock pendant of Chongqing[J]. Journal of Mountain Science, 2012, 30(5): 513-520.
- [11] YANG R, LIU Z H, ZENG C, et al. Response of epikarst hydrochemical changes to soil CO₂ and weather conditions at Chenqi, Puding, SW China[J]. Journal of Hydrology, 2012, 468/469: 151-158.
- [12] MOUGIN J, SUPERVILLE P J, RUCKEBUSCH C, et al. Optimising punctual water sampling with an on-the-fly algorithm based on multiparameter high-frequency measurements[J]. Water Research, 2022, 221: e118750.
- [13] 江瑞萍. 贵州省岩溶地区地下水系统类型及特征分析[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(7): 53-54, 60.
- JIANG R P. Analysis on types and characteristics of groundwater system in Karst areas of Guizhou Province[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2022, 40(7): 53-54, 60.
- [14] 何欣慧. 岩溶水循环驱动下的水文地球化学演化及其碳汇效应: 以清江上游为例[D]. 北京: 中国地质大学, 2023.
- HE X H. Hydrogeochemical evolution and carbon sink effects driven by the karst water circulation: A case study of the upper Qingjiang River, Hubei, China[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2023.
- [15] 肖旭芳, 张双龙, 郭雯, 等. 西南喀斯特地区地表水和地下水环境污染特征与研究展望[J]. 地球与环境, 2023, 51(5): 564-573.
- XIAO X F, ZHANG S L, GUO W, et al. Environmental pollution characteristics of surface water and groundwater in southwest China and its research prospects[J]. Earth and Environment, 2023, 51(5): 564-573.
- [16] 程倩云, 彭韬, 张信宝, 等. 西南喀斯特小流域地表、地下河流细粒泥沙来源的¹³⁷Cs 和磁化率双指纹示踪研究[J]. 水土保持学报, 2019, 33(2): 140-145, 154.
- CHENG Q Y, PENG T, ZHANG X B, et al. Tracing fine sediment sources in the surface and subsurface rivers of a Karst watershed using compound fingerprinting with ¹³⁷Cs and magnetic susceptibility in southwest China[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2019, 33(2): 140-145, 154.
- [17] 李娟, 邵明, 李法虎, 等. 峰丛洼地岩溶裂隙水土漏失过程室内模拟试验[J]. 水土保持学报, 2024, 38(2): 29-37, 46.
- LI J, SHAO M, LI F H, et al. Laboratory simulation on process of soil and water leakage from fissures in Karst peak-cluster depression[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2024, 38(2): 29-37, 46.
- [18] 陈雪莲, 陈喜, 张志才, 等. 基于稳定同位素和水化学成分西南喀斯特流域径流划分[J]. 地球与环境, 2013, 41(2): 104-110.
- CHEN X L, CHEN X, ZHANG Z C, et al. Separation of runoff components based on the stable isotopes and hydrochemical composition in a small karstic basin[J]. Earth and Environment, 2013, 41(2): 104-110.
- [19] 朱彪, 陈喜, 张志才, 等. 西南喀斯特流域枯季地下水电导率特征及水-岩作用分析[J]. 地球与环境, 2019, 47(4): 459-463.
- ZHU B, CHEN X, ZHANG Z C, et al. Characteristics of groundwater conductivity in dry season and water-rock interaction implications in a southwest Karst Basin[J]. Earth and Environment, 2019, 47(4): 459-463.
- [20] BEDDOWS P A, SMART P L, WHITAKER F F, et al. Decoupled fresh-saline groundwater circulation of a coastal carbonate aquifer: Spatial patterns of temperature and specific electrical conductivity[J]. Journal of Hydrology, 2007, 346(1/2): 18-32.
- [21] 刘杨, 梁忠民, 罗序义, 等. 多维时间序列突变点检测方法研究[J]. 水利水电技术(中英文), 2022, 53(5): 65-72.
- LIU Y, LIANG Z M, LUO X Y, et al. Study on change

- point detection method of multidimensional time series [J]. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2022, 53(5): 65-72.
- [22] 王燕, 谭成志, 孙兰兰, 等. 日平均输沙率 96 加权法改进探讨[J]. *水文*, 2010, 30(5): 19-24, 11.
- WANG Y, TAN C Z, SUN L L, et al. Discussion on improving 96 weighted mean method of calculating daily mean sediment discharge[J]. *Journal of China Hydrology*, 2010, 30(5): 19-24, 11.
- [23] 龚轶芳, 陈喜, 张志才, 等. 喀斯特峰丛—洼地小流域洪水滞时及相似性分析[J]. *水利水电科技进展*, 2019, 39(4): 7-12.
- GONG Y F, CHEN X, ZHANG Z C, et al. Analysis of flood lag time and similarity in small Karst peak cluster-depression watersheds [J]. *Advances in Science and Technology of Water Resources*, 2019, 39(4): 7-12.
- [24] 赵丽娜, 李瑞, 袁江, 等. 喀斯特流域径流侵蚀力的时空分异及其对岩溶特征因子的响应[J]. *水土保持学报*, 2024, 38(1): 60-69, 78.
- ZHAO L N, LI R, YUAN J, et al. Spatial-temporal variation of runoff erosivity in Karst Basin and its response to Karst characteristic factors[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2024, 38(1): 60-69, 78.
- [25] 刘春. 基于稳定同位素和水化学的喀斯特小流域降雨径流响应规律研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2015.
- LIU C. Response of stormflow to rainfall in a typical Karst Catchment based on stable isotopes and hydrogeochemistry [D]. Changsha: Hunan Normal University, 2015.
- [26] 查小森. 不同降雨条件下典型亚高山表层岩溶泉水化学特征及其碳汇效应研究[D]. 重庆: 西南大学, 2015.
- ZHA X S. Study on hydrochemical variations and carbon sink effect in the typical subalpine epikarst spring under different rainfall: A case of Shuifang Spring Area in Jinpo Mountain In Chongqing, China [D]. Chongqing: Southwest University, 2015.
- [27] 张艳青, 张志才, 陈喜, 等. 西南喀斯特流域岩溶水氢氧同位素时空分布特征及水文意义: 以寨河流域为例[J]. *地球与环境*, 2022, 50(1): 25-33.
- ZHANG Y Q, ZHANG Z C, CHEN X, et al. Spatiotemporal features of deuterium and oxygen-18 in Karst water and its relation to hydrological regime in the Karst Catchment of southwest china: A case study of Houzhai Catchment [J]. *Earth and Environment*, 2022, 50(1): 25-33.
- [28] 刘春, 杨静, 聂云鹏, 等. 典型喀斯特小流域水文水化学过程对旱季暴雨的响应[J]. *地球与环境*, 2015, 43(4): 386-394.
- LIU C, YANG J, NIE Y P, et al. Hydrochemical responses of stormflow to extreme rainfall during dry season in a typical Karst Catchment of northwest Guangxi Province, China [J]. *Earth and Environment*, 2015, 43(4): 386-394.
- [29] 李航, 王毅, 宋立芳, 等. 中亚热带典型农业小流域氮素输出特征及监测采样频率研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(10): 2668-2674.
- LI H, WANG Y, SONG L F, et al. Nitrogen export characteristics and sampling frequency for nitrogen monitoring from a typical small agricultural catchment in central subtropics [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(10): 2668-2674.
- [30] 李双慧, 朱宏军, 朱开鹏, 等. 不连沟井田岩溶水水化学特征及其演化规律研究[J]. *能源与环保*, 2024, 46(2): 155-162.
- LI S H, ZHU H J, ZHU K P, et al. Hydrochemical characteristics and evolution laws of karst water in Buliangou mine field [J]. *China Energy and Environmental Protection*, 2024, 46(2): 155-162.
- [31] 苟鹏飞, 蒋勇军, 扈志勇, 等. 典型岩溶地下河系统暴雨条件下水文水化学动态变化研究[J]. *水文地质工程地质*, 2010, 37(5): 20-25, 37.
- GOU P F, JIANG Y J, HU Z Y, et al. A study of the variations in hydrology and hydrochemistry under the condition of a storm in a typical Karst subterranean stream [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2010, 37(5): 20-25, 37.
- [32] 杨平恒, 旷颖仑, 袁文昊, 等. 降雨条件下典型岩溶流域地下水中的物质运移[J]. *环境科学*, 2009, 30(11): 3249-3255.
- YANG P H, KUANG Y L, YUAN W H, et al. Substances transport in an underground river of typical Karst watershed during storm events [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(11): 3249-3255.
- [33] 孟小军, 唐建生, 李兆林, 等. 打狗河流域表层岩溶泉分布特征及水化学特征的影响因素[J]. *水资源保护*, 2013, 29(5): 32-37.
- MENG X J, TANG J S, LI Z L, et al. Factors influencing distribution characteristics and hydrochemical characteristics of epikarsts spring in Dagou River Basin [J]. *Water Resources Protection*, 2013, 29(5): 32-37.

(下转第 390 页)

- [27] JIN C, ZHAO W G, NORIMANI S D, et al. Synergies of media surface roughness and ionic strength on particle deposition during filtration[J]. Water Research, 2017, 114:286-295.
- [28] MONTES RUIZ-CABELLO F J, TREFALT G, ONCSIK T, et al. Interaction forces and aggregation rates of colloidal latex particles in the presence of monovalent counterions[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119(25):8184-8193.
- [29] XU C Y, DENG K Y, LI J Y, et al. Impact of environmental conditions on aggregation kinetics of hematite and goethite nanoparticles[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2015, 17(10):e394.
- [30] YU Z H, ZHANG J B, ZHANG C Z, et al. The coupling effects of soil organic matter and particle interaction forces on soil aggregate stability[J]. Soil and Tillage Research, 2017, 174:251-260.
- [31] 王春丽, 许晨阳, 赵世伟, 等. 有机质去除对黄土纳米颗粒悬浮液稳定性的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57(1):119-129.
- WANG C L, XU C Y, ZHAO S W, et al. Effect of organic matter removal on stability of suspension of loess nanoparticles[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(1):119-129.
- (上接第 381 页)
- [34] 王芮. 基于多示踪剂的农业小流域暴雨径流水源初步解析[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- WANG R. Preliminary interpretation of water sources in an agricultural watershed during rainstorm events based on multi-tracer approach[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [35] 张君, 付智勇, 陈洪松, 等. 西南喀斯特白云岩坡地土壤-表层岩溶带结构及水文特征[J]. 应用生态学报, 2021, 32(6):2107-2118.
- ZHANG J, FU Z Y, CHEN H S, et al. Soil-epikarst structures and their hydrological characteristics on dolomite slopes in Karst region of southwest China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2021, 32(6):2107-2118.
- [36] 景贵阳, 邸利, 王安民, 等. 甘肃泾川不同林龄人工刺槐林的土壤水分-物理特性及渗透性研究[J]. 四川农业大学学报, 2017, 35(2):193-198.
- JING G Y, DI L, WANG A M, et al. Soil hydrological characteristics of different age artificial *Robinia pseud-acacia* forests in the Gully Area Loess Plateau of Eastern Gansu[J]. Journal of Sichuan Agricultural University, 2017, 35(2):193-198.
- [37] 陈建生, 刘震, 刘晓艳. 深循环地下水维系黄土高原风尘颗粒连续沉积[J]. 地质学报, 2013, 87(2):278-287.
- CHEN J S, LIU Z, LIU X Y. Deep-circulation groundwater maintains continuous deposition of dusty particles in Loess Plateau[J]. Acta Geologica Sinica, 2013, 87(2):278-287.
- [38] 周作旺. 浅析地下水对崩岗形成的作用[J]. 广西水利水电, 2000(3):55-58.
- ZHOU Z W. Simple analysis on the groundwater function to collapse hill[J]. Guangxi Water Resources and Hydropower Engineering, 2000(3):55-58.
- [39] 陈永金, 陈亚宁, 李卫红, 等. 塔里木河下游输水条件下浅层地下水化学特征变化与合理生态水位探讨[J]. 自然科学进展, 2006, 16(9):1130-1137.
- CHEN Y J, CHEN Y N, LI W H, et al. Changes of chemical characteristics of shallow groundwater and discussion on reasonable ecological water level under the condition of water conveyance in the lower reaches of Tarim River[J]. Progress in Natural Science, 2006, 16(9):1130-1137.