

DOI: 10.20103/j.stxb.202307271601

王萌, 耿润哲. 农业面源氮污染控制措施滞后效应形成机理与评估方法研究进展. 生态学报, 2024, 44(8): 3132-3141.

Wang M, Geng R Z. A review on the mechanisms and assessing methods for time lags in the responses of nitrogen loss to Best Management Practices. Acta Ecologica Sinica, 2024, 44(8): 3132-3141.

# 农业面源氮污染控制措施滞后效应形成机理与评估方法研究进展

王 萌, 耿润哲\*

生态环境部环境与经济政策研究中心, 北京 100029

**摘要:** 推广实施最佳管理措施(BMPs)被认为是防治农业面源污染的有效途径,然而许多流域实施 BMPs 后通常难以在预测的时间内实现水质改善目标,导致人们对 BMPs 的有效性提出质疑。受流域内养分遗留效应影响,BMPs 实施后的环境质量改善效益可能不会立刻显现(也即“滞后期”),这是由于过去人为活动输入的过量营养物质在流域水文传输和生物地球化学转化过程中的积累所致,当来自外部的污染负荷减少时,这部分营养物质的汇集和释放可能掩盖治理措施对于水质改善的影响。鉴于遗留的营养物质在延迟水质改善方面的关键作用,滞后期的量化评估对于全面分析污染成因,科学配置 BMPs,有效治理流域农业面源污染,提升水质改善效率非常重要。以农业面源氮控制措施的滞后效应形成机理和评估方法为主线,概述了流域尺度氮累积和滞后效应产生的主要机理,述评了氮污染滞后效应的量化评估方法,提出目前大多数流域模型尚不能很好的表述滞后效应以及缺乏解决水文和生物地球化学遗留效应的能力,并对未来 BMPs 优化配置研究提出建议:(1)摸清流域水文传输过程和生物地球化学转化过程对 BMPs 控氮效益滞后期的影响,分析污染负荷削减的时空响应规律;(2)构建包含土壤、浅层含水层和地下水动力学组合的流域尺度 BMPs 控氮效益滞后期模型,分析不同管理情景下污染物减排和水质目标改善所需时间;(3)建立涵盖滞后效应的 BMPs 优化配置方案,以寻求短时间内实现治理效能最大化以及环境与经济效益双重协同的流域农业面源污染防治策略,有效提升资金使用效率,为相关管理措施和政策制定提供理论基础和数据支撑。

**关键词:** 农业面源污染;氮污染;最佳管理措施;滞后效应;遗留营养物质

## A review on the mechanisms and assessing methods for time lags in the responses of nitrogen loss to Best Management Practices

WANG Meng, GENG Runzhe\*

Policy Research Center for Environment and Economy, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Beijing 100029, China

**Abstract:** The implementation of Best Management Practices (BMPs) is considered to be an effective way to agricultural diffuse pollution control. However, the implementation of BMPs in many watersheds often makes it difficult to achieve water quality improvement goals within a predicted time, which is predicted by watershed managers and experts, which has led many to question the efficacy of these BMPs. In many cases, this limited response has been due to nutrients legacy in the basin, the environmental quality improvement benefits after the implementation of BMPs may not be immediately apparent, which is caused by the accumulation of excess nutrients imported by past human activities in the process of hydrological transport and biogeochemical transformation in the basin. When the pollution load from the outside decreases, the collection and release of these nutrients legacy may cover up the impact of treatment measures on water quality improvement. In view of

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(42077347); 第二次全国污染源普查项目(2110399); 农村与农业环境保护监督管理项目(22110402001001); 生态环境遥感监测评估与应用项目(22111101002001)

**收稿日期:** 2023-07-27; **网络出版日期:** 2024-01-30

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: geng.runzhe@prcee.org

the key role of nutrients legacy in delaying water quality improvement, the quantitative evaluation of the time lags is very important for comprehensive analysis of pollution causes, scientific allocation of BMPs, effective management of agricultural diffuse pollution in the basin, and improvement of water quality. Based on the review of research at home and abroad, this paper focuses on the mechanisms and assessing methods for time lags of nitrogen to BMPs in the basin, firstly, the main mechanisms of nitrogen accumulation and time lags at watershed scale are summarized. Then, the quantitative assessment methods of time lags of nitrogen pollution are reviewed. It is pointed out that most watershed models can not describe the time lags well and lack the ability to solve the legacy effects of hydrology and biogeochemistry. Finally, we put forward suggestions for future research on the optimization allocation of BMPs: (1) To investigate the effects of hydrological transport and biogeochemical transformation processes on time lags of BMPs nitrogen control efficiency, and analyze the spatio-temporal response of pollution load reduction; (2) To construct a watershed-scale BMPs nitrogen control efficiency lag model that includes the combination of soil, shallow aquifer and groundwater dynamics, and analyze the time required for pollutant emission reduction and water quality target improvement under different management scenarios; (3) To establish BMPs optimization allocation scheme covering time lags, so as to seek to achieve the maximum treatment efficiency in a short period of time as well as the dual synergistic environmental and economic benefits of agricultural diffuse pollution control strategy, effectively improve the efficiency, and provide theoretical basis and data support for management measures and policy formulation.

**Key Words:** agricultural diffuse pollution; nitrogen contamination; best management practices; time lags; legacy nutrients

长期以来,在世界人口不断增长的同时,伴随着土地利用方式的大规模变化和农业生产实践的集约化,人类活动极大地加速了氮循环,过量的氮向地表和地下水淋溶,造成水体富营养化、水生生物毒性和饮用水污染等问题<sup>[1-2]</sup>。我国以氮、磷为代表的营养性物质问题日益凸显,太湖、巢湖等湖泊蓝藻水华仍处于高发态势<sup>[3]</sup>,过量的养分排放导致的地下水硝酸盐超标和地表水富营养化问题,已成为制约我国水环境质量持续改善的首要因素<sup>[4]</sup>,也是“十四五”时期实现“有河有水、有鱼有草、人水和谐”的水生态环境治理目标制约因素之一。2023年4月,生态环境部等五部门联合印发《重点流域水生态环境保护规划》,提出“到2025年面源污染防治取得突破,2035年水生态环境根本好转”<sup>[5]</sup>。如何快速、高效的防治流域面源氮污染?如何制定能够统筹实现环境与经济效益的面源污染控制方案?这些问题的科学解答迫切需要对面源污染控制措施与水质改善的响应关系进行量化评估<sup>[6-7]</sup>。

当前,以流域为单元建立水污染物控制方案已成为各国开展水污染治理的共识。实施最佳管理措施(BMPs)被认为是防控农业面源污染的主要手段<sup>[8-9]</sup>。美国农业部的BMPs数据库显示,仅农业面源污染治理措施的BMPs有200多种类型。研究发现,受限于关键源区识别方法的尺度适应性、配置方案操作的难易程度以及不同区域自然地理特征影响,导致BMPs配置可操作性较差,存在诸多难点。尤其重要的是,在实施BMPs后,一些流域的水环境质量并未达到或未在预期时间内达到治理目标<sup>[10-12]</sup>。如英国政府自20世纪80年代以来开始实施化肥减量措施,然而河流中氮浓度并未出现明显降低<sup>[13]</sup>。美国东海岸的萨斯奎汉纳河流域,在1971年至2002年间保持化肥施用量不变,但河流中硝态氮浓度却出现持续上升<sup>[14]</sup>。我国浙江永安溪流域自1999年起就实施了化肥减量措施,河流中氮浓度也出现持续上升<sup>[15]</sup>。类似的情况还出现在切萨皮克湾<sup>[16-17]</sup>、密西西比河流域<sup>[18]</sup>、佛罗里达近岸海域<sup>[19]</sup>、艾利湖流域<sup>[20]</sup>等研究区,有学者预测在部分流域BMPs实施后,甚至可能100年后水质才得以实现显著改善<sup>[21]</sup>。未能如期实现水质目标导致许多人质疑这些措施的有效性,以及是否被正确定位或足够的强度和规模实施,并呼吁采取更严格的土地和养分管理措施,这促使监管机构重新评估流域管理策略以及相关水质标准。

研究表明,水质改善目标的实现受多种因素影响,包括但不限于治理措施的科学选择、治理措施的滞后期、农户对治理措施的接受度等<sup>[22-23]</sup>。美国作为世界上最早实施BMPs的国家之一,经过多年研究发现,影

响预期水质目标实现的原因主要有 4 个方面<sup>[24]</sup>:(1) BMPs 未能布设在关键源区内;(2) 河流中的泥沙来自河岸带侵蚀的输入量大于地表土壤侵蚀的输入量;(3) 养分遗留效应导致的滞后期掩盖了 BMPs 实施后的水质改善效益;(4) 部分 BMPs 可能会导致污染物之间的互斥效应,如免耕措施会显著降低农田土壤流失量,但会导致土壤中氮的累积量不断增加,加大了氮流失进入水体的风险<sup>[25]</sup>。有学者研究表明,养分遗留效应导致的滞后期已成为影响水环境质量改善的最主要原因之一<sup>[26-27]</sup>,人为活动输入的过量氮在流域水文传输和生物地球化学转化过程<sup>[28]</sup>中大量累积,是导致 BMPs 效果出现滞后现象的主要原因<sup>[29-32]</sup>。然而,我国目前对于滞后期的科学理解尚未充分转化为政策领域。考虑到遗留的营养物质在延迟水质改善方面的关键作用,如果在 BMPs 配置方案中不考虑滞后期的影响,可能出现大量经济投资之后水质仍然无法达到改善目标的情形,造成一定情形下流域水生态环境管理策略失效。

综上所述,本文通过分析国内外关于流域农业面源氮污染控制措施滞后效应的最新研究成果,系统解析水文传输以及生物地球化学转化过程等滞后效应形成过程与机理,述评当前农业面源氮污染控制措施滞后效应的量化评估方法,提出未来流域尺度农业面源污染 BMPs 优化配置的研究重点,为制定最小化滞后时间和最大化环境效益的流域水质改善方案提供科学参考。

## 1 滞后效应形成机理研究进展

由于水文传输和生物地球化学转化过程的相互作用,过量的营养物质要经过很长时间(几年到几十年)才能通过流域进入接纳水体<sup>[33]</sup>,遗留的营养物质主要来自过量的人为营养物质输入,这些营养物质暂时储存在流域内,如土壤、水汽带、地下水和沉积物中,并可能向大气、生物和水体贡献营养物<sup>[34]</sup>。遗留的营养物质可以被释放和传输,作为下游水体数年、数十年甚至数百年营养物质的持续来源<sup>[29]</sup>。当流向河流、湖泊或海湾的外部污染负荷减少时,遗留的营养物质可能掩盖或抵消 BMPs 实施后产生的环境质量改善效益。因此,就产生了 BMPs 实施与目标水体可监测到的水质改善之间的时间间隔,即 BMPs 效益的滞后期,包括已实施的 BMPs 产生预期效果所需的时间、效果传递到水体所需的时间、水体对效果作出反应所需的时间以及监测程序测量响应的有效性<sup>[35]</sup>。产生的原因主要是水文传输过程的滞后效应以及生物地球化学转化过程的滞后效应,接下来将对这两部分内容分别进行论述。

### 1.1 水文传输过程的滞后效应

流域水文循环过程是导致 BMPs 效益存在滞后期的因素之一,地表径流和地下径流共同构成了污染物由产污单元向流域出口运移的水文循环过程。流域内各景观单元产生的氮素以地表径流和地下径流(包括淋溶)为载体,流经类型复杂的流域景观单元后,最终进入接纳水体<sup>[36]</sup>,其中相当数量的污染物会滞留在不同位置的流域景观单元中,不断向下游释放,造成 BMPs 污染物削减效益与水质改善之间的响应过程存在明显的滞后期。地表径流中氮的传输通常受流域空间尺度、地貌结构、河网密度、水文节律、冻融过程以及排水沟渠等多因素影响<sup>[37]</sup>,地势越平坦的区域,地表径流对污染物的输送能力越弱,水文传输时间相应增加,滞后时间就越长,通常为数小时至几天<sup>[38]</sup>。地下水中氮的传输受到非饱和含水层的影响,降低了地下水和溶质的运移速率,氮元素的传输时间通常比地表更慢,并且地下水水文过程具有较为明显的时间差异性,其中浅层地下水中氮元素的水文滞后期通常是几个月至 1 年,而深层地下水中氮元素的水文滞后期可长达数年至 10 年以上<sup>[38]</sup>。

不同形态污染物在水文传输过程中体现出一定的差异,地下水文传输过程通常对硝酸盐氮的滞后期影响更加明显。例如,切萨皮克湾大约有 40%的氮是通过地下淋溶过程传输<sup>[39]</sup>,爱荷华州 BMPs 对地下水中硝态氮的滞后期长达 25 年之久<sup>[40]</sup>。污染物在地下水中传输时间通常还受到土壤类型的影响,不同土壤类型对污染物的吸附量、吸附时间以及吸附速率差异较大,也会影响地下水中污染物的传输速率<sup>[41]</sup>。在强降雨的驱动下,面源污染物在流域中通过数年的反复沉积、传输以及再沉积过程进入下游水体,受到土壤颗粒吸附和解吸附效应影响,这个过程可能会持续 100 年以上<sup>[21]</sup>。因此,BMPs 措施对颗粒态污染物发挥削减作用所需的滞

后期可能会更长<sup>[42]</sup>。

综上所述,水文传输过程导致的 BMPs 效益滞后期具有普遍性,且主要受地下水输移时间的影响。因此,如何以流域为单元开展基流分割、刻画不同景观单元间地下水水文传输时间分布特征(GTTD),对科学识别与评估氮污染控制措施滞后效应,并制定合理的治理方案至关重要。

## 1.2 生物地球化学转化过程的滞后效应

面源污染物在流域内各景观单元中的生物地球化学转化过程是导致 BMPs 效益存在滞后期的第二个主要因素。营养物通过流域内各景观单元从源头输送至流域出口的过程中,受到一系列生物地球化学过程的影响。生物地球化学转化对流域尺度营养物质的停留时间在不同的自然生态系统中有所差异,例如在表层土壤的停留时间从小于 10 年到 70 年不等,水生沉积物的停留时间从小于 10 年到 100 年不等<sup>[40,43]</sup>。当前,生物化学地球转化作用对磷的滞后效应已得到了学界的广泛认可<sup>[36,44-45]</sup>。流域尺度生物地球化学转化过程对氮的累积效应以及由此导致的 BMPs 效益滞后期研究还不多。氮的迁移转化是土壤系统中最重要生物地球化学循环过程之一,与凋落物或植物根部分解、土壤有机质的氨化降解、植物生长所需营养的可利用性、土壤微生物的活性和功能以及土壤机械组成等因素密切相关<sup>[46-47]</sup>。具体过程包括但不限于含氮有机质矿化、硝化-反硝化、腐殖质形成、豆科植物固氮以及微生物对有效态氮的吸收利用等。其中,含氮有机质矿化和豆科植物固氮是导致氮元素在土壤中累积的主要过程<sup>[48]</sup>。含氮有机质的矿化作用可将施用的有机氮转化为可溶性氮,供植物生长所用或通过微生物反硝化作用转变为氨气去除。但是,当含氮有机质的矿化和植物固定作用之间达到均衡状态时,这部分可溶性氮被土壤颗粒吸附,随着地表凋落物或植物根系在土壤中累积,最终通过淋溶或侧渗流进入到地下水中<sup>[25,49-50]</sup>。

含氮有机质的矿化作用受到包括土壤温/湿度、pH、土壤有机质碳氮比(C/N)以及人为农业构筑物建设等诸多因素影响。例如土壤温/湿度的变化会导致团聚体的破裂,增加土壤有机质流失、降解和矿化作用,导致土壤中累积的氮向下游水体持续释放,从而影响水质。捷克伏尔塔瓦河的研究表明,设置农田排水措施后,会加剧含氮有机质的矿化作用,增加土壤有机质流失量<sup>[51-52]</sup>。此外,在不同的介质内 BMPs 对氮的削减效益滞后期差异明显,如在表层土壤中污染物滞留时间为 10—70 年,在水体泥沙中滞后期范围为 10—100 年,具有显著的“零存整取”属性,这使得大多数地区土壤污染物含量远超其承载能力。流域上游土壤、冲积层和河床沉积物中储存的大量可溶态氮,在外源氮输入减少后,土壤和沉积物累积的氮可持续几十年向下游水体释放,导致 BMPs 实施后,即使不再向流域内增加氮的输入量,下游水体中氮的浓度并未在短期内出现明显的下降<sup>[21,43]</sup>。Sharpley 等在美国阿肯色州 11 个农场内评估了包括保护性耕作、植被缓冲带、植草水道、人工湿地等在内的 21 种不同 BMPs 措施削减效率,发现各类 BMPs 效益滞后期可达 20—30 年,而对于硝酸盐的滞留时间最长可达上百年<sup>[53]</sup>。

总体来看,生物地球化学转化过程对 BMPs 控氮效益的影响主要体现在土壤含氮有机质的矿化作用和硝化-反硝化作用两个方面,反应过程多在相对独立的流域景观单元内发生,最终通过流域水文过程进入受纳水体。

## 2 滞后效应评估方法研究进展

定量理解流域尺度的水文传输和生物地球化学转化过程导致的养分遗留动态对于制定有效的污染治理措施至关重要。现阶段对 BMPs 效益的评估有实地监测、模型模拟、风险评估和养分平衡 4 种主要技术方法<sup>[54]</sup>。由于巨大的时空异质性,利用实地监测评估 BMPs 需耗费大量的人力和物力,在大尺度流域进行推广的可操作性不高,几乎不可能实现这一目标。因此,数学模型就成为流域尺度养分输入并预测气候和土地利用变化影响的有效工具<sup>[55]</sup>。然而,由于对滞后效应的认识有限,现行的许多模型对于 BMPs 滞后期的两个主要影响因素即水文传输过程和生物地球化学转化过程的表征不足或过于简化,滞后效应也没有得到很好的处理和表达。如基于空间的流域属性回归模型(SPARROW)模型中就假定污染物在其能够模拟的时间尺度(如

1 年或 5 年)内处于相对稳定的状态,但是在中国永安江流域和美国安大略湖南部流域研究结果表明,流域内水文过程和生物地球化学转化过程所导致的流域内氮输入时间和可监测到的河流水质响应时间之间的滞后性可达 10—24.5 年,显著高于集总式模型的模拟周期<sup>[14-15]</sup>。土壤和水评估工具模型(ArcSWAT)中通常以 GW\_DELAY 参数来表征地下水滞留时间,虽然可以预测 BMPs 实施后最终可能实现的水质浓度降低幅度,但在现有参数体系下还不能预测实现水质浓度改善需要多长时间<sup>[56]</sup>。

## 2.1 考虑滞后效应的经验模型

近年来,有学者改进或开发了考虑滞后效应的模型,主要包括经验模型和机理模型两类<sup>[57]</sup>(表 1)。其中,经验模型如统计模型 SPARROW,区域养分管理模型(ReNuMa)以及基于质量守恒或氮平衡的模型等<sup>[58-60,69]</sup>。Mclsaac 等基于密西西比河流域长时间序列监测数据以及净人为氮输入(NANI)数据,构建了河流氮输出与人为氮输入之间的统计模型,一定程度阐释了流域氮污染的滞后效应<sup>[70]</sup>。随后,有学者对流域尺度养分累积量与流域出口水质变化之间的滞后期开展量化评估,有望为 BMPs 效益滞后期的量化评估提供一定的借鉴。例如陈丁江团队将稳定同位素技术、改进的 NANI 模型和 30 年时间序列监测数据结合,采用以交叉相关为主的统计学模型对华东永安溪流域氮污染控制措施的滞后期进行了评估并取得了不错的结果<sup>[71]</sup>,为流域尺度氮元素滞后期的量化评估模型框架的构建提供了一种可行的思路。Wellen 等提出了两种利用 SPARROW 模型估算污染负荷年际变化的方法并在加拿大安大略湖西侧的汉密尔顿港流域进行应用,结果表明营养盐衰减率与径流量成反比,并揭示了流域内营养盐在不同年份的分布特征<sup>[72]</sup>。Schmadel 等也在 SPARROW 模型的基础上开发了一种基于多尺度框架的季节性动态方法,并评估了美国东北部 19 万个小流域的养分滞后效应<sup>[59]</sup>。ReNuMa 模型结合了广义流域负荷函数模型与 NANI 算法,可以估算食物、大气氮沉降、化肥以及生物固氮作用的氮贡献量,由于其对数据要求不高,被广泛应用于河流流量及氮时空变化的模拟研究<sup>[60]</sup>。改进后的 ReNuMa 加入了大气氮沉降的年际变化和氮淋溶滞后效应,可以估算河流氮素的长期变化<sup>[61]</sup>。胡敏鹏基于质量平衡和等效替换原则,开发了一种新的流域氮污染过程动态模型,用于量化遗留氮及其产生的河流通量<sup>[62]</sup>。这些方法可以向管理者提供与遗留的氮负荷、浓度或通量相关的静态或年度变化的变量,例如年度氮盈余,还有望作为筛选工具,评估一个流域内遗留氮可能存在的位置以及确定流域氮输入可能到达下游地表水的年份范围。

经验模型的优点是易于应用于大尺度流域(通常依赖于一般可用的河流监测记录),可以很容易地量化模型参数。尽管其可以用于土壤和地下水中遗留氮的估算,但是并不能模拟系统行为的变化。许多经验模型通常假定流域内的水文和氮循环处于一个稳定状态,缺乏流域内源和汇分布的空间细节,浅层含水层和地下水氮循环过程通常被忽略或过度简化,实际上,大多数流域系统对水文和氮输入的响应会随着时间的推移而变化。因此,动态评估治理措施的变化如何导致长时间序列氮的趋势变化可能需要与机理模型相关联。

## 2.2 考虑滞后效应的机理模型

与经验模型相似,目前考虑滞后效应的机理模型还不多。考虑滞后效应的机理模型包括基于过程的遗留养分动态模拟模型(ELEMeNT)<sup>[14,32,64]</sup>、美国国家海洋和大气管理局(NOAA)的地球物理流体动力学实验室陆面模型 LM3-TAN<sup>[65-66]</sup>、SWAT-LAG<sup>[67]</sup>以及二维坡面模型(The 2D hillslope model)<sup>[68]</sup>等。Wang 等在地理信息系统(GIS)中建立了一个简单的基于过程的方法来预测区域尺度的地下水位硝酸盐负荷,提供了一种易于推广的方法来估算面源污染物的峰值到达时间<sup>[63]</sup>。Van Meter 团队将模块化三维有限差分地下水流动模型(MODFLOW)、确定给定时间内稳定或非稳定流中质点运移路径的三维质点示踪模型(MODPATH)和土壤有机氮降解方程相结合,构建了一套相对简单的流域氮污染控制措施滞后期的评估模型框架,开发的 ELEMeNT 模型能够模拟氮素沿地下路径的传输和滞留,并量化土壤和地下水中的遗留氮,利用该模型重建了美国密西西比河流域和萨斯奎汉纳河流域出口处的历史硝酸盐负荷量<sup>[14,32]</sup>。Chang 等在此基础上量化了遗留氮对降低氮负荷到实现切萨皮克湾的水质目标所需时间的影响,结果表明即使保持目前的治理措施不变,切萨皮克湾在未来的 20 年中,整个区域氮负荷减少 25%的目标几乎可以实现,但是不同支流流域水质达到目标的滞后

表 1 流域面源氮污染控制措施滞后效应评估模型  
Table 1 Summary of current models for addressing time lags of nitrogen control of agricultural diffuse pollution

类型 Types	模型名称 Models	空间尺度 Spatial extent	模拟步长 Time step	模型简介 Model descriptions	输出结果 Primary outputs	参考文献 References
经验模型 Empirical model	SPARROW	流域	年	该模型的核心由一个非线性回归方程组成,该方程描述了污染物从陆地上的点源和面源向河流以及通过河流和河网的非保守传输。能够预测河流中污染物的通量、浓度和产量,并被用来评估关于控制大尺度空间传输的重要污染源和流域特性的替代假设。	氮通量、浓度	[58]
经验模型 Empirical model	改进的 SPARROW	流域	季节	将储存释放与季节性动态水文气候驱动因素相结合的方法,把 SPARROW 从一个长期平均模型更新为一个长期平均季节模型,能够评估养分在滞后和滞后的累积效应与流域季节性变化的养分反应性。	氮通量、浓度	[59]
经验模型 Empirical model	ReNuMa	大中型流域	月	一种水文驱动的准经验模型,可以较准确地模拟流域养分动态,广泛应用于不同气候、地质和土地利用的流域中,用来模拟河流流量及氮的时空变异性。包括水文模块和生物地球化学模块。	氮浓度	[60]
经验模型 Empirical model	改进的 ReNuMa	大中型流域	月	对大气氮沉降和生物地球化学循环部分进行改进,进一步提高了模拟效果。	径流量和总氮负荷	[61]
经验模型 Empirical model	流域氮污染过程动态模拟模型	流域	年	假设每年新的净人为氮输入和遗留氮都经历相同过程,基于质量守恒定律和等效替换规则,遗留氮的变化由净人为氮输入与河流氮输出、反硝化、非收获性植物吸收以及木材产品输出决定。该模型表达了流域中遗留氮、当年净人为氮输入以及自然背景值氮负荷对年河流氮输出通量的比例。	遗留氮对河流氮输出 的贡献量	[62]
机理模型 Mechanism model	基于栅格数据的时空 GIS 模型	网格化区域或 流域	年	$F_t = [1 - \exp(-\beta \Delta t)] \{ [NANI_t + (F_{t-1} - B_{t-1}) \exp(-\beta_{r-1} \Delta t) / [1 - \exp(-\beta_{r-1} \Delta t)]] + B_t$ 将硝酸盐输入函数、非饱和带厚度和硝酸盐非饱和带运移速率相结合,在 GIS 系统中实现简单的基于过程的模型以预测区域尺度地下水硝酸盐负荷。通过将不同含水层运移速度和深度叠加到地下水数据集上,计算了非饱和带硝酸盐运移时间。 $VNIN_{x,y}^n = \begin{cases} n - \text{Integer}(TT_{x,y} + 0.5) & \text{else} \\ 0 & \end{cases}$ [1925,2050]	硝酸盐到达地下水 位的时间	[63]
机理模型 Mechanism model	ELEMeNT	流域	年	$M_{out}(t) = \int_0^{\infty} J_{s,wsub}(t-\tau) f(\tau) e^{-\gamma \tau} d\tau + \text{SURF}_{basin}(t) + \text{DMSTC}_{sw}(t)$ 将源区动力学(包括土壤有机氮在相区的积累和损耗)与基于输移时间的方法相结合,考虑了遗留氮在土壤和地下水中有机和无机形态的积累,以及这些遗留物对流域氮负荷轨迹的贡献。	流域出口年硝态氮 负荷	[64]
机理模型 Mechanism model	LM3-TAN	流域/陆面	30 分钟	该模型通过扩展 NOAA 的地球物理流体动力学实验室陆地模型 LMBV-N,耦合陆地碳氮(C-N)循环,包括新的氮循环过程和输入,如土壤反硝化过程、点源到河流运输过程以及水文过程和微生物过程,来评估人类直接影响和气候变化对陆地和水生氮(TAN)循环的综合影响。该模型集成了生态学、水文学和生物地球化学过程,能够捕捉植被-土壤-河流氮储量季节和年代际变化。	溶解性有机氮、铵态 氮和硝态氮负荷	[65—66]
机理模型 Mechanism model	SWAT-LAG	流域	日	将 SWAT-M 与 TTD 模型耦合,对碳-氮循环方程进行修改,开发了新的 SWAT-LAG 模型。该模型考虑了土壤和地下水中的遗留营养物质积累所产生的时间滞后。流域出口的硝酸盐通量为通过表面流、侧向流、瓦流和滞后基流的硝酸盐通量之和。 $J_{n,lagged}(t) = \int_0^{\infty} J_n(t-\tau) f(\tau) d\tau$	流域出口硝酸盐 负荷	[67]
机理模型 Mechanism model	The 2D hillslope model	流域	周	基于 TNT2-STICS 模型的土壤和植物氮素转化过程获取河流硝酸盐浓度时间序列,与长期的流量数据以及地下水流年龄数据相结合,使用山坡模型来捕捉含水层流动的动态和演变的地表和地下对河流的贡献。	硝酸盐浓度	[68]

SPARROW: 基于空间的流域属性回归模型; ReNuMa: 区域养分管理模型; GIS: 地理信息系统;  $VNIN_{x,y}^n$ : 硝酸盐到达地下水水位时,硝酸盐输入年份  $n$  在  $(x,y)$  位置的网格值;  $TT_{x,y}$ : 硝酸盐在  $(x,y)$  位置的运移时间; ELEMeNT: 基于过程的遗留养分动态模拟模型;  $J_{s,wsub}(t-\tau)$ : 硝酸盐从包气带到地下水的负荷通量;  $\gamma$ : 描述沿水文途径反硝化作用的一级速率常数;  $\text{SURF}_{basin}(t)$ : 地表氮;  $\text{DMSTC}_{sw}(t)$ : 废水氮; NOAA: 美国国家海洋和大气管理局; SWAT-M: 改进的土壤和水评估工具模型; TTD: 运移时间分布;  $J_{n,lagged}(t)$ : 滞后基流的硝酸盐通量; The 2D hillslope model: 二维坡面模型; TNT2: 基于地形的氮的迁移和转化; STICS: 标准作物多学科模拟器

时间有很大差异<sup>[64]</sup>。Lee 等利用 LM3-TAN 模型探讨了萨斯奎汉纳流域气候变化和极端事件增加对溶解态氮负荷的影响,结果表明该流域经历了 1 到 3 年的干旱后,由于整个干旱过程中积累的氮素冲刷和微生物过程的改变,超过溶解态氮负荷阈值的可能性增加了 40%到 65%<sup>[65-66]</sup>。Ilampooranan 等对 SWAT 模型进行了修正,以模拟多种土地管理情景下遗留氮对水质的影响,结果表明,1950—2016 年间爱荷华流域总氮盈余的 25% (氮沉降+肥料+粪肥+氮固定-作物氮吸收)在根区累积,14%在地下水中累积,而 27%作为河流输出而损失,34%被反硝化。此外,化肥减施 100%能够导致爱荷华流域氮负荷减少 79%,但是实现这种减少需要 84 年<sup>[67]</sup>。Guillaumot 等利用长期排放数据和河流硝酸盐浓度时间序列开发了一种简约的建模方法,并应用于法国布列塔尼一个结晶温带地区的三个高硝酸盐负荷集水区,结果发现河流中硝酸盐浓度的长期轨迹是由含水层中的水流分层决定的<sup>[68]</sup>。

对 BMPs 滞后期量化评估的核心是对流域的地表和地下水文过程分割、土壤矿化和硝化反硝化过程的刻画。从造成 BMPs 滞后期的流域水文过程和生物地球化学转化过程所具有的空间异质性、输移的长期性、污染物的叠加性等特征属性来看,BMPs 滞后期量化评估方法要既能够识别地块尺度上 BMPs 对氮元素在土壤中转化过程的影响,同时还能够对流域尺度上 BMPs 实施后对流域出口水质改善进行表征。然而,目前用于遗留氮元素分析的大多数流域模型并不包括土壤、浅层含水层和地下水动力学的完整组合,这对估计遗留氮对治理措施有效性的影响很重要。

### 2.3 考虑滞后效应的新型指标

大量研究表明,采用传统的以水质指标为主的评价方法通常难以实现 BMPs 滞后期的量化评估。国外目前已采用新型指标,如 Wyman 等通过对爱达华州约 50 年的河岸缓冲带(缓冲草带和植被缓冲带)、河道、河流水质监测数据研究发现,河岸缓冲带对污染控制措施的响应速率比河流水质指标快 12 年<sup>[73]</sup>。与重金属和有机污染物作为水质评价指标相比,采用生物学指标(如粪大肠杆菌)对 BMPs 实施后的滞后期影响相对较小,滞后期也相对较短<sup>[74-75]</sup>。以大型无脊椎动物或鱼类对水质提升和水生生境改善的响应为例,其对于河道类生态修复措施效果响应的滞后期可能会缩短至 2—3 年<sup>[76]</sup>,以上均为 BMPs 滞后期量化评估工作提供了可能。

## 3 研究展望

科学认识氮在流域内的水文和生物地球化学转化过程及机理,构建合理的评估技术方法,对 BMPs 实施后氮的水文传输和生物地球化学转化过程的变化效应进行量化评估,已成为当前国际上流域面源污染治理措施研究关注的热点和难点,也是管理部门在更大区域内推广应用的主要制约因素。

总体来看,流域内氮的累积和遗留受到水文、水动力、地质地貌、土壤类型以及土地管理等多种影响因素的相互作用,环境变化如气候等因素也对流域水质改善产生重要影响。需进一步研究分析流域尺度污染负荷削减的时空响应规律,摸清水文传输和生物地球化学转化过程对 BMPs 控氮效益滞后期的影响。开展治理措施的持续跟踪监测,获取基础数据集,研究构建包含土壤、浅层含水层和地下水动力学组合的流域尺度 BMPs 控氮效益滞后期模型,建立不同管理情景下流域内预期污染物减排和实现水质目标所需时间的模拟,以科学识别 BMPs 削减效率的滞后期,提升 BMPs 配置的有效性和对水质改善的贡献率。

此外,要提高对流域尺度农业面源氮污染滞后效应的认识,将滞后效应纳入 BMPs 优化配置方案,从而制定更加科学的流域水生态环境管理策略,以寻求短时间内实现治理效能最大化以及环境与经济效益双重协同的流域农业面源污染治理方案,有效提升资金使用效率,实现流域水环境质量的持久改善。

### 参考文献 (References):

- [1] Basu N B, Van Meter K J, Byrnes D K, Van C P, Brouwer R, Jacobsen B H, Jarsj J, Rudolph D L, Cunha M C, Nelson N, Bhattacharya R, Destouni G, Olsen S B. Managing nitrogen legacies to accelerate water quality improvement. *Nature Geoscience*, 2022, 15(2): 97-105.
- [2] Sutton M A. *The European nitrogen assessment sources, effects, and policy perspectives*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2011.

- [ 3 ] 国家发展改革委. “十四五”重点流域水环境综合治理规划. 2021.
- [ 4 ] Yu C Q, Huang X A, Chen H, Godfray H C J, Wright J S, Hall J W, Gong P, Ni S Q, Qiao S C, Huang G R, Xiao Y C, Zhang J E, Feng Z, Ju X T, Ciais P, Stenseth N C, Hessen D O, Sun Z L, Yu L, Cai W J, Fu H H, Huang X M, Zhang C, Liu H B, Taylor J. Managing nitrogen to restore water quality in China. *Nature*, 2019, 567(7749): 516-520.
- [ 5 ] 生态环境部, 发展改革委, 财政部, 水利部, 国家林业和草原局. 重点流域水生态环境保护规划. 2023.
- [ 6 ] Qu J H, Fan M H. The Current state of water quality and technology development for water pollution control in China. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(6): 519-560.
- [ 7 ] Xiang C Y, Wang Y, Liu H W. A scientometrics review on nonpoint source pollution research. *Ecological Engineering*, 2017, 99: 400-408.
- [ 8 ] Hanief A, Laursen A E. Meeting updated phosphorus reduction goals by applying best management practices in the Grand River watershed, southern Ontario. *Ecological Engineering*, 2019, 130: 169-175.
- [ 9 ] Ward A, Sharpley A, Miller K, Dick W, Hoorman J, Fulton J, LaBarge G A. An assessment of in-field nutrient best management practices for agricultural crop systems with subsurface drainage. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2018, 73(1): 5A-10A.
- [ 10 ] Reddy K R, Kadlec R H, Flaig E, Gale P M. Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1999, 29(1): 83-146.
- [ 11 ] Reddy K R, Newman S, Osborne T Z, White J R, Fitz H C. Phosphorus cycling in the greater Everglades ecosystem: legacy phosphorus implications for management and restoration. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, 41(sup1): 149-186.
- [ 12 ] Van Meter K J, Van Cappellen P, Basu N B. Legacy nitrogen may prevent achievement of water quality goals in the Gulf of Mexico. *Science*, 2018, 360(6387): 427-430.
- [ 13 ] Howden N J K, Burt T P, Worrall F, Mathias S, Whelan M J. Nitrate pollution in intensively farmed regions: what are the prospects for sustaining high-quality groundwater? *Water Resources Research*, 2011, 47(6): W00L02.
- [ 14 ] Van Meter K J, Basu N B, Van Cappellen P. Two centuries of nitrogen dynamics: legacy sources and sinks in the Mississippi and Susquehanna River Basins. *Global Biogeochemical Cycles*, 2017, 31(1): 2-23.
- [ 15 ] Chen D J, Hu M P, Dahlgren R A. A dynamic watershed model for determining the effects of transient storage on nitrogen export to rivers. *Water Resources Research*, 2014, 50(10): 7714-7730.
- [ 16 ] Council N R. Achieving nutrient and sediment reduction goals in the Chesapeake Bay: an evaluation of program strategies and implementation. Washington, D.C.: National Academies Press, 2011.
- [ 17 ] USEPA. Guidance for federal land management in the Chesapeake Bay watershed, Chapter 2: Agriculture. EPA841-R-10-002. USEPA, Office of Wetlands, Oceans, and Watersheds, 2010.
- [ 18 ] Dale V H, Armitage T, Bianchi T, Blumberg A, Boynton W, Conley D J, Crumpton W, David M, Gilbert D, Howarth R W. Hypoxia in the northern Gulf of Mexico. Springer. 2010.
- [ 19 ] Board O S, Council N R. Clean coastal waters: understanding and reducing the effects of nutrient pollution. National Academies Press, 2000. <http://www.nap.edu/catalog/9812.html>.
- [ 20 ] Sharpley A, Richards P, Herron S, Baker D. Case study comparison between litigated and voluntary nutrient management strategies. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 67(5): 442-450.
- [ 21 ] Goyette J O, Bennett E M, Maranger R. Low buffering capacity and slow recovery of anthropogenic phosphorus pollution in watersheds. *Nature Geoscience*, 2018, 11(12): 921-925.
- [ 22 ] Boesch D F. Barriers and bridges in abating coastal eutrophication. *Frontiers in Marine Science*, 2019, 6: 123.
- [ 23 ] Prokopy L S, Gramig B M, Bower A, Church S P, Ellison B, Gassman P W, Genskow K, Gucker D, Hallett S G, Hill J, Hunt N, Johnson K A, Kaplan I, Kelleher J P, Kok H, Komp M, Lammers P, LaRose S, Liebman M, Margenot A, Mulla D, O'Donnell M J, Peimer A W, Reaves E, Salazar K, Schelly C, Schilling K, Secchi S, Spaulding A D, Swenson D, Thompson A W, Ulrich-Schad J D. The urgency of transforming the Midwestern U.S. landscape into more than corn and soybean. *Agriculture and Human Values*, 2020, 37(3): 537-539.
- [ 24 ] Tomer M D, Locke M A. The challenge of documenting water quality benefits of conservation practices: a review of USDA-ARS's conservation effects assessment project watershed studies. *Water Science and Technology*, 2011, 64(1): 300-310.
- [ 25 ] Meter K. The nitrogen legacy: understanding time lags in catchment response as a function of hydrologic and biogeochemical controls. University of Waterloo, Waterloo, Canada, 2016.
- [ 26 ] Fenton O, Schulte R P O, Jordan P, Lalor S T J, Richards K G. Time lag: a methodology for the estimation of vertical and horizontal travel and flushing timescales to nitrate threshold concentrations in Irish aquifers. *Environmental Science & Policy*, 2011, 14(4): 419-431.
- [ 27 ] Luo Z B, Chen D J, Lam S K, Hu S Y, Chen D L. The contribution and mitigation potential of reactive nitrogen emissions from industrial parks in China cannot be ignored. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, 7(2): 82-88.
- [ 28 ] Elser J, Bennett E. Phosphorus cycle: a broken biogeochemical cycle. *Nature*, 2011, 478(7367): 29-31.
- [ 29 ] Chen D J, Shen H, Hu M P, Wang J H, Zhang Y F, Dahlgren R A. Legacy nutrient dynamics at the watershed scale: principles, modeling, and implications. *Advances in Agronomy*. Amsterdam: Elsevier, 2018: 237-313.
- [ 30 ] Jarvie H P, Sharpley A N, Spears B, Buda A R, May L, Kleinman P J A. Water quality remediation faces unprecedented challenges from “legacy phosphorus”. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(16): 8997-8998.

- [31] Powers S M, Bruulsema T W, Burt T P, Chan N I, Elser J J, Haygarth P M, Howden N J K, Jarvie H P, Lyu Y, Peterson H M, Sharpley A N, Shen J B, Worrall F, Zhang F S. Long-term accumulation and transport of anthropogenic phosphorus in three river basins. *Nature Geoscience*, 2016, 9(5): 353-356.
- [32] Van Meter K J, Basu N B. Time lags in watershed-scale nutrient transport: an exploration of dominant controls. *Environmental Research Letters*, 2017, 12(8): 84017.
- [33] Fowler D, Coyle M, Skiba U, Sutton M A, Cape J N, Reis S, Sheppard L J, Jenkins A, Grizzetti B, Galloway J N, Vitousek P, Leach A, Bouwman A F, Butterbach-Bahl K, Dentener F, Stevenson D, Amann M, Voss M. The global nitrogen cycle in the twenty-first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B, Biological Sciences*, 2013, 368(1621): 20130164.
- [34] Chen D J, Guo Y, Hu M P, Dahlgren R A. A lagged variable model for characterizing temporally dynamic export of legacy anthropogenic nitrogen from watersheds to rivers. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(15): 11314-11326.
- [35] Meals D W, Dressing S A, Davenport T E. Lag time in water quality response to best management practices: a review. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(1): 85-96.
- [36] Sharpley A, Jarvie H P, Buda A, May L, Spears B, Kleinman P. Phosphorus legacy: overcoming the effects of past management practices to mitigate future water quality impairment. *Journal of Environmental Quality*, 2013, 42(5): 1308-1326.
- [37] Penn C J, Bowen J M. Reducing phosphorus transport: an overview of best management practices. *Design and Construction of Phosphorus Removal Structures for Improving Water Quality*. Cham: Springer, 2018: 13-33.
- [38] Tesoriero Anthony J, Duff John H, Saad David A, Spahr Norman E, Wolock David M. Vulnerability of streams to legacy nitrate sources. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(8): 3623-9.
- [39] Kalkhoff S J, Hubbard L E, Tomer M D, James D E. Effect of variable annual precipitation and nutrient input on nitrogen and phosphorus transport from two Midwestern agricultural watersheds. *Science of the Total Environment*, 2016, 559: 53-62.
- [40] Tomer M D, Burkart M R. Long-term effects of nitrogen fertilizer use on ground water nitrate in two small watersheds. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(6): 2158-2171.
- [41] Ribeiro L, Pindo J C, Dominguez-Granda L. Assessment of groundwater vulnerability in the Daule aquifer, Ecuador, using the susceptibility index method. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 1674-1683.
- [42] Zhang Y C, Marschner P. Residue addition combined with rewetting of dry soil-Effect of timing of residue addition on soil respiration, microbial biomass, nutrient availability and legacy effect. *Geoderma*, 2017, 299: 83-90.
- [43] Hamilton S K. Biogeochemical time lags may delay responses of streams to ecological restoration. *Freshwater Biology*, 2012, 57: 43-57.
- [44] Haygarth P M, Jarvie H P, Powers S M, Sharpley A N, Elser J J, Shen J B, Peterson H M, Chan N I, Howden N J K, Burt T, Worrall F, Zhang F S, Liu X J. Sustainable phosphorus management and the need for a long-term perspective: the legacy hypothesis. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8417-8419.
- [45] Jarvie Helen P, Sharpley Andrew N, Don F, Kleinman Peter J A. Phosphorus mirabilis: illuminating the past and future of phosphorus stewardship. *Journal of Environmental Quality*, 2019, 48(5): 1127-1132.
- [46] Ciais P, Sabine C, Bala G, Bopp L, Brovkin V, Canadell J, Chhabra A, DeFries R, Galloway J, Heimann M. Carbon and other biogeochemical cycles, *Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, 2014, 465-570.
- [47] Elbert W, Weber B, Burrows S, Steinkamp J, Büdel B, Andreae M O, Pöschl U. Contribution of cryptogamic covers to the global cycles of carbon and nitrogen. *Nature Geoscience*, 2012, 5(7): 459-462.
- [48] Townsend A R, Porder S. Agricultural legacies, food production and its environmental consequences. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(16): 5917-5918.
- [49] Van Meter K J, Basu N B, Veenstra J J, Burras C L. The nitrogen legacy: emerging evidence of nitrogen accumulation in anthropogenic landscapes. *Environmental Research Letters*, 2016, 11(3): 035014.
- [50] Weitzman J N, Forshay K J, Kaye J P, Mayer P M, Koval J C, Walter R C. Potential nitrogen and carbon processing in a landscape rich in milldam legacy sediments. *Biogeochemistry*, 2014, 120(1): 337-357.
- [51] Howarth R, Swaney D, Billen G, Garnier J, Hong B, Humborg C, Johnes P, Mörth C M, Marino R. Nitrogen fluxes from the landscape are controlled by net anthropogenic nitrogen inputs and by climate. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2012, 10(1): 37-43.
- [52] Jiří K, Josef H, Maximilian P. Factors controlling the export of nitrogen from agricultural land in a large central European Catchment during 1900-2010. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6400-7.
- [53] Sharpley A, Daniels M, Berry L, Hallmark C, Hesselbein J. Arkansas Discovery Farms; documenting water quality benefits of on-farm conservation management and empowering farmers. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science*, 2015, 65(sup2): 186-198.
- [54] Cherry K A, Shepherd M, Withers P J A, Mooney S J. Assessing the effectiveness of actions to mitigate nutrient loss from agriculture: a review of methods. *Science of the Total Environment*, 2008, 406(1/2): 1-23.
- [55] Liu Y Z, Engel B A, Flanagan D C, Gitau M W, McMillan S K, Chaubey I. A review on effectiveness of best management practices in improving hydrology and water quality: needs and opportunities. *Science of the Total Environment*, 2017, 601/602: 580-593.
- [56] Santhi C, Srinivasan R, Arnold J G, Williams J R. A modeling approach to evaluate the impacts of water quality management plans implemented in

- a watershed in Texas. *Environmental Modelling & Software*, 2006, 21(8): 1141-1157.
- [57] Golden H E, Evenson G R, Christensen J R, Lane C R. Advancing watershed legacy nitrogen modeling to improve global water quality. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(7): 2691-2697.
- [58] Schwarz G E, Hoos A B, Alexander R B, Smith R A. The SPARROW surface water-quality model-Theory, application and user documentation; U. S. Geological Survey Techniques and Methods, 2006, 6-B3.
- [59] Schmadel Noah M, Harvey Judson W, Schwarz Gregory E. Seasonally dynamic nutrient modeling quantifies storage lags and time-varying reactivity across large river basins. *Environmental Research Letters*, 2021, 16(9): 09500.
- [60] Hong B, Swaney D. Regional Nutrient Management (ReNuMa) Model (Version 2.2.1) User's Manual. 2013.
- [61] Hu M P, Liu Y M, Wang J H, Dahlgren R A, Chen D J. A modification of the Regional Nutrient Management model (ReNuMa) to identify long-term changes in riverine nitrogen sources. *Journal of Hydrology*, 2018, 561: 31-42.
- [62] 胡敏鹏. 流域非点源氮污染的滞后效应定量研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [63] Wang L, Stuart M E, Bloomfield J P, Butcher A S, Gooddy D C, McKenzie A A, Lewis M A, Williams A T. Prediction of the arrival of peak nitrate concentrations at the water table at the regional scale in Great Britain. *Hydrological Processes*, 2012, 26(2): 226-239.
- [64] Chang S Y, Zhang Q, Byrnes D K, Basu N B, Van Meter K J. Chesapeake legacies: the importance of legacy nitrogen to improving Chesapeake Bay water quality. *Environmental Research Letters*, 2021, 16(8): 085002.
- [65] Lee M, Malyshev S, Shevliakova E, Milly P C D, Jaffé P R. Capturing interactions between nitrogen and hydrological cycles under historical climate and land use: Susquehanna watershed analysis with the GFDL land model LM3-TAN. *Biogeosciences*, 2014, 11(20): 5809-5826.
- [66] Lee M J, Shevliakova E, Malyshev S, Milly P C D, Jaffé P R. Climate variability and extremes, interacting with nitrogen storage, amplify eutrophication risk. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(14): 7520-7528.
- [67] Ilampooranan I, Van Meter K J, Basu N B. A race against time: modeling time lags in watershed response. *Water Resources Research*, 2019, 55(5): 3941-3959.
- [68] Guillaumot L, Marçais J, Vautier C, Guillou A, Vergnaud V, Bouchez C, Dupas R, Durand P, de Dreuzy J R, Aquilina L. A hillslope-scale aquifer-model to determine past agricultural legacy and future nitrate concentrations in rivers. *Science of the Total Environment*, 2021, 800: 149216.
- [69] Sarah S, Robert S, James F, Lori S. Long-term Mississippi River trends expose shifts in the river load response to watershed nutrient balances between 1975 and 2017. *Water Resources Research*, 2021, 57(11): e2021WR030318.
- [70] McIsaac G F, David M B, Gertner G Z, Goolsby D A. Nitrate flux in the Mississippi River. *Nature*, 2001, 414(6860): 166-167.
- [71] Hu M P, Liu Y M, Zhang Y F, Dahlgren R A, Chen D J. Coupling stable isotopes and water chemistry to assess the role of hydrological and biogeochemical processes on riverine nitrogen sources. *Water Research*, 2019, 150: 418-430.
- [72] Wellen C, Arhonditsis G B, Labencki T, Boyd D. A Bayesian methodological framework for accommodating interannual variability of nutrient loading with the SPARROW model. *Water Resources Research*, 2012, 48(10): W10505.
- [73] Wyman S, Bailey D, Borman M, Cote S, Eisner J, Elmore W, Leinard B, Leonard S, Reed F, Swanson S, Van R L, Westfall T, Wiley R, Winward A. Riparian area management: grazing management processes and strategies for riparian-wetland areas. U. S. Department of the Interior, Bureau of Land Management, Technical Reference, 2006.
- [74] Byappanahalli M N, Whitman R L, Shively D A, Sadowsky M J, Ishii S. Population structure, persistence, and seasonality of autochthonous *Escherichia coli* in temperate, coastal forest soil from a Great Lakes watershed. *Environmental Microbiology*, 2006, 8(3): 504-513.
- [75] Vogel L J, Edge T A, O'Carroll D M, Solo-Gabriele H M, Kushnir C S E, Robinson C E. Evaluation of methods to sample fecal indicator bacteria in foreshore sand and pore water at freshwater beaches. *Water Research*, 2017, 121: 204-212.
- [76] White S M, Justice C, Kelsey D A, McCullough D A, Smith T. Legacies of stream channel modification revealed using General Land Office surveys, with implications for water temperature and aquatic life. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 2017, 5(3): 1-18.