

流域非点源磷污染的遗留效应研究进展

吴昊, 陈丁江

引用本文:

吴昊, 陈丁江. 流域非点源磷污染的遗留效应研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(11): 2352–2364.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0896>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

近三十年非点源污染研究发展趋势分析

欧阳威, 刘迎春, 冷思文, 刘宏斌, 王依滴

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2234–2241 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1768>

基于AnnAGNPS模型的苇子沟流域非点源污染模拟研究

涂宏志, 侯鹰, 陈卫平

农业环境科学学报. 2017, 36(7): 1345–1352 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1562>

资江尾间集水区景观格局与非点源污染过程关系研究

贾玉雪, 帅红, 韩龙飞

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 833–843 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1107>

滦河流域承德市非点源污染遥感模型评估分析

冯爱萍, 郝新, 罗仪宁, 王雪蕾, 李宣瑾, 黄莉

农业环境科学学报. 2022, 41(11): 2417–2427 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0462>

岔口小流域非点源污染模型AnnAGNPS不确定性分析

娄永才, 郭青霞

农业环境科学学报. 2018, 37(5): 956–964 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1272>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

吴昊, 陈丁江. 流域非点源磷污染的遗留效应研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(11): 2352–2364.

WU H, CHEN D J. Progress on legacy effects of watershed non-point source phosphorus pollution [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(11): 2352–2364.



开放科学 OSID

流域非点源磷污染的遗留效应研究进展

吴昊^{1,2}, 陈丁江^{1,2,3*}

(1. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058; 2. 浙江大学环境修复与生态健康教育部重点实验室, 杭州 310058; 3. 浙江省农业资源与环境重点实验室, 杭州 310058)

摘要:流域非点源磷污染的遗留效应是许多流域经过多年污染控制努力后水质仍未见成效的重要原因。本文综述了流域非点源磷污染遗留效应的形成过程机理、模型方法及对水质的影响。由于化肥施用等人为磷过量输入以及水文和生物地球化学滞后性,磷在土壤、沉积物、地下水等介质中大量累积,在人为扰动、气候变化等作用下,累积的遗留磷会重新释放/流失,因而成为受纳水体长期的污染源。数学模型是解析流域非点源磷污染遗留效应的主要方法,现行的模型仍以统计模型为主,其中ELEMNT-P模型是唯一针对遗留效应问题研发的过程性模型。模型估算结果表明,很多流域的遗留磷是受纳水体磷污染的重要甚至主要原因,且其污染影响可长达数十年到数百年。总体而言,目前对流域非点源磷污染遗留效应的过程机制尚未完全明确,相关模型尚难以模拟遗留效应的时空分布特征。未来研究应深入探究流域遗留磷累积-释放-输移的动态过程机制,改进模型的水文和生物地球化学过程模块,强化模型的多时空尺度模拟功能及多重验证,以精确刻画流域遗留磷的污染贡献及其时空分布特征,为突破非点源磷污染治理困境提供关键科学依据。

关键词:磷;非点源污染;遗留效应;水文;生物地球化学;模型

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2022)11-2352-13 **doi:**10.11654/jaes.2022-0896

Progress on legacy effects of watershed non-point source phosphorus pollution

WU Hao^{1,2}, CHEN Dingjiang^{1,2,3*}

(1. College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Key Laboratory of Environment Remediation and Ecological Health, Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 3. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Agricultural Resource and Environment, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: The legacy effect of non-point source phosphorus (P) pollution is an important cause of the failure to yield the expected water quality improvements after implementing P pollution control measures for a decade to several decades in many watersheds. This review provides a systematic overview of the mechanism, model, and impacts on water quality of legacy effects. Due to excessive anthropogenic P inputs (fertilizer application), hydrologic and biogeochemical lag effects, substantial amounts of P have accumulated in the soils, sediments, and groundwater over long-term periods in many watersheds. With anthropogenic disturbance and environmental changes, legacy P can be re-released/lost, becoming a long-term pollution source to receiving water bodies. Models are the main method to quantify the legacy effects of watershed non-point source P pollution. Currently, statistical models are major tools, and the ELEMNT-P model is the only efficient process model developed for legacy effects. The modeled results indicate that watershed legacy P sources contribute to considerable or main proportions of P pollution loads in receiving waters, and such contributions could persist for decades to centuries. Overall, the mechanisms of the watershed non-point source P pollution legacy effect have not been fully clarified, and the available models

收稿日期:2022-09-06 录用日期:2022-10-17

作者简介:吴昊(1997—),女,湖北宜昌人,博士研究生,从事农业非点源磷污染研究。E-mail:wuhao0916@zju.edu.cn

*通信作者:陈丁江 E-mail:chendj@zju.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41877465,42177352);国家重点研发计划项目(2021YFD1700802)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41877465, 42177352); The National Key Research and Development Program of China (2021YFD1700802)

have difficulty addressing the spatial and temporal distribution characteristics of the legacy effect. In the future, the mechanisms of P accumulation-release-transport dynamics within the watershed continuum should be fully addressed. Then the hydrological and biogeochemical modules should be incorporated and improved in the available models. The models should be improved to simulate watershed P dynamics at multi-temporal and multi-spatial scales, and be efficiently validated by multiple measures. Based on these efforts, we can accurately quantify watershed legacy P accumulation locations, magnitudes, contributed pollution loads, and their spatio-temporal distributions, guiding the development of efficient watershed P pollution control strategies.

Keywords: phosphorus; non-point source pollution; legacy effect; hydrology; biogeochemistry; model

磷是农业生产和人类生活中不可缺少的营养元素,也是水体富营养化的关键限制性因素之一^[1-2]。2021年,我国生态环境状况公报显示,总磷成为地表水的主要污染指标之一^[3];2020年,美国40%~58%的水体存在磷超标问题^[4];2018年,欧洲13%~22%的水体面临磷超标问题^[5]。因此,有效控制磷污染已成为许多国家和地区水环境治理的关键。

随着点源污染逐步得到控制,非点源污染已成为许多国家和地区水体磷过量的主要原因^[6]。为了控制非点源磷污染,许多国家和地区投入了大量的人力和物力。在近20年里,美国发展了数万个最大日负荷总量(TMDL)计划,最佳管理措施(BMPs)实施率为84%~99%^[7]。通过实施化肥减量、保护性耕作、人工湿地截流等措施,很多水体的水质出现了明显好转,但是切萨皮克湾、密西西比河、伊利湖等重点水域的磷浓度并没有出现预期的显著下降,而仍然是受到富营养化的威胁^[8-9]。2005年以来,欧洲各国的磷肥施用量下降约50%,但是波罗的海水体磷污染负荷(2012—2014年为 $31 \text{ kt} \cdot \text{a}^{-1}$)仍高于预期目标($22 \text{ kt} \cdot \text{a}^{-1}$)^[10]。

近年来的研究表明,造成以上尴尬局面的主要原因之一是非点源磷污染的遗留效应^[11-12],即累积在流域土壤、沉积物,甚至地下水中的历史性人为磷输入在相当长的时间内会逐步缓慢释放,对受纳水体造成长期性的磷污染^[13-14]。由于磷在各类环境介质中的生物有效性和移动性较弱,导致大量人为磷在土壤、沉积物,甚至地下水中累积。由于地下水排泄、土壤和沉积物对磷的吸附能力趋于饱和、排水效率提高、氧化还原条件变化、暴雨事件增加等原因,部分累积的遗留磷会重新释放和流失,成为更持续、更隐蔽、更长期的污染源^[15-17]。已有研究表明,流域历史遗留磷对受纳水体的污染贡献可持续作用几年、几十年甚至几个世纪^[18]。由于未来气候以及土地利用管理方式的变化、化肥管理以及点源污染控制的加强,许多流域历史遗留磷对水体的污染贡献将呈增加趋势^[19]。

随着非点源磷污染遗留效应的重要性逐渐凸显,

国内外学者总结已有研究成果,从不同角度对非点源磷污染遗留效应问题进行了相关综述。2010年,MEALS等^[15]首次对河流水质响应BMPs的时间滞后性问题进行了综述,随后KLEINMAN等^[18]综述了农田土壤磷的水文及生物地球化学滞后性。SHARPLY等^[11]总结了流域遗留磷累积和流失的驱动因素,阐述了磷从农田土壤到受纳水体的地表和地下水文路径过程以及生物地球化学螺旋过程,总结了农田土壤、河流和湖泊沉积物遗留磷的污染作用时长等研究结果。CHEN等^[20]综述了流域氮磷污染的遗留效应形成机制,总结了用于量化流域遗留氮磷污染贡献及滞后时长的模型方法,分析了遗留氮磷的环境和农学效应。已有的相关综述从有关案例分析出发,初步总结了非点源磷污染遗留效应的形成机制、影响因素以及环境和农学效应。2018年以来,非点源磷污染的遗留效应过程机理及其模拟模型研究取得了新的重要进展。GOYETTE等^[21]首次在加拿大圣劳伦斯流域量化了流域磷缓冲能力阈值及恢复时长;STACKPOOLE等^[22]系统评估了美国143个流域土壤遗留磷对河流污染的影响;VAN METER等^[23]开发了首个基于过程的流域遗留磷动态模拟模型——ELEMNT-P(Exploration of Long-tErM Nutrient Trajectories-Phosphorus)模型。因此,有必要进一步总结流域非点源磷污染遗留效应的形成机制、模型方法及其污染贡献研究进展。

本文系统分析了流域非点源磷污染遗留效应的形成机制,总结了现行解析非点源磷污染遗留效应的模拟模型,探究了流域遗留磷对受纳水体磷污染的贡献及作用时长,分析了现有研究的不足及未来研究趋势,以期为推进非点源磷污染防治提供关键科学依据。

1 流域非点源磷污染遗留效应的形成机制

流域非点源磷污染对受纳水体的贡献大小不仅取决于可供流失的磷数量大小,而且受到水文和生物地球化学作用的影响^[18,20](图1)。因此,流域非点源

磷污染遗留效应是由流域磷收支平衡及水文滞后性和生物地球化学滞后性共同作用造成的^[20]。

1.1 人为磷过量输入

众所周知,全球年均人为磷输入率相比于工业革命前增加了4倍^[24-25],其中全球年均化肥磷施用量2000年以来达 $23.6 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ (以P计,下同)^[26]。人为输入磷已大幅超过农作物和畜禽需求,有研究表明,全球磷肥($14.2 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$)和有机肥($9.6 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$)的投入总体上远超作物收获的磷($12.3 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$)^[26]。全球作物磷利用率在1950—2010年期间从60%下降到44%,畜禽养殖磷利用率小于10%^[27-28]。对全球158个流域磷收支平衡的研究结果表明,平均仅3.4%的净人为磷输入($NAPI=\text{磷肥及粪肥}+\text{洗涤剂磷}+\text{净人类食物磷和动物饲料磷}$,平均 $NAPI$ 为 $607 \text{ kg} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)会通过河流

输出,表明有超过90%的净人为磷输入累积在流域的不同介质中^[29]。由于过量的人为磷输入且作物、畜禽磷利用率低,农田、牧场等源头区域的土壤和地下水形成了大量遗留磷的累积^[20,30]。1965—2007年,全球年均农田磷累积率为 $3.6\sim 10.2 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$,土壤磷累积总量为 $420\sim 815 \text{ Tg}$,且欧洲($350\sim 752 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$)>亚洲($250\sim 450 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$)>美洲($230\sim 250 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$) (图2)^[28,31-32]。在农业活动强烈的地区,地下水系统可能存在较为显著的遗留磷累积。对美国佛罗里达州的一个喀斯特流域不同土地利用类型的地下水磷浓度的研究分析显示,农用地地下水磷浓度($0.5\sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)显著高于河流磷浓度($0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[33]。由于受人类活动影响,一些流域的湿地、湖库、河流等沉积物中也呈现显著的磷累积^[34]。1970—2000年,全球大坝建

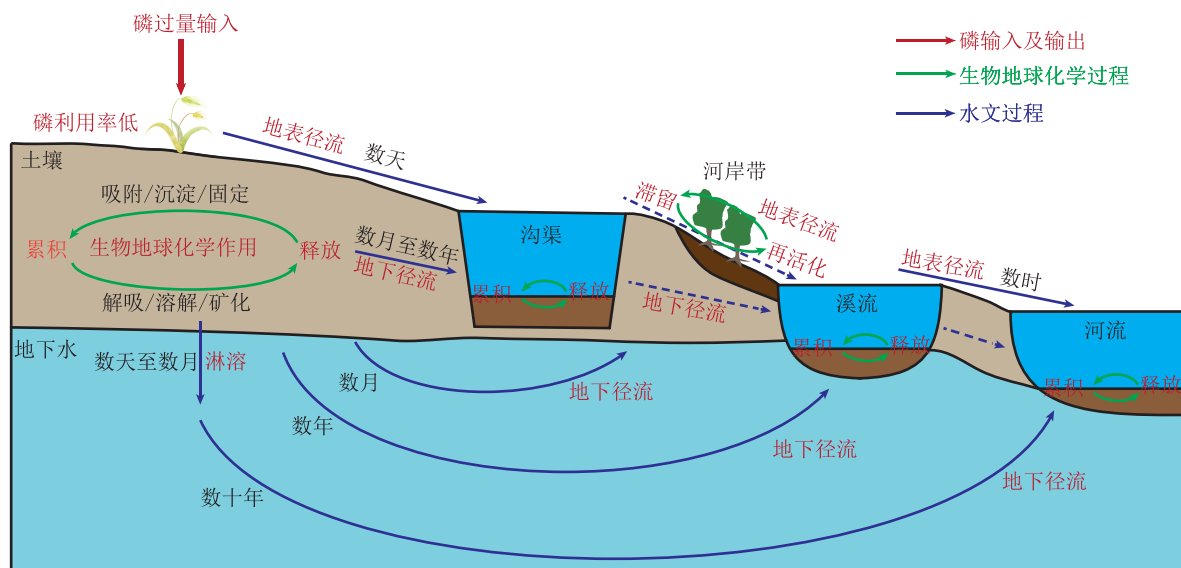


图1 流域非点源磷遗留效应的形成机制示意图^[11,20]

Figure 1 Formation mechanism of non-point source phosphorus legacy effect within the watershed^[11,20]

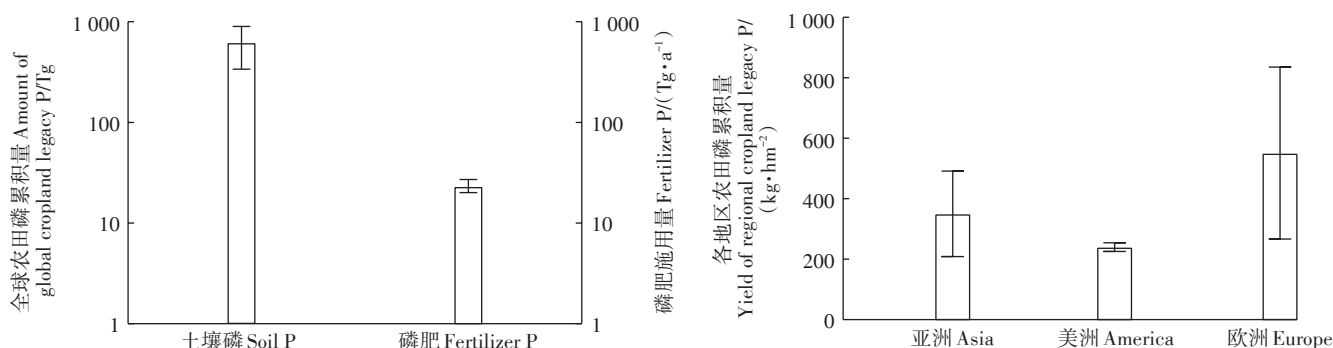


图2 全球各地区农田土壤遗留磷量与磷肥施用量对比图^[26,28,31-32]

Figure 2 Global/regional cropland soil accumulated legacy phosphorus amount versus annual applied fertilizer phosphorus amount application^[26,28,31-32]

设导致的水库沉积物遗留磷量为 $0.68\sim 1.30\text{ Tg}^{[35]}$ 。对全球128个湖泊沉积物磷浓度100 a变化轨迹的分析表明,欧美国家湖泊沉积物磷含量在1970—1980年达到峰值($1.176\sim 1.628\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$),而我国的湖泊沉积物磷含量自1980年以来一直处于上升趋势(由 $0.857\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 上升至 $1.603\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[36]。

1.2 水文滞后性

径流是流域非点源磷污染发生的主要驱动力^[37]。已有研究表明,流域地表径流的滞留时长为几个小时到几周,壤中流滞留时长为数月到数年,而地下水的滞留时长可达数月数十年^[11,38](图3)。因此,不同形态磷随着不同类型径流从农田土壤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^[11]。

在土壤侵蚀作用下,颗粒磷和部分可溶磷会通过地表径流流失,随地形坡降快速地向排水沟渠及河流系统运移^[18]。但是,随地表径流运移的颗粒磷在缓坡土壤/沉积物中会发生滞留^[20]。滞留在缓坡地土壤/沉积物中的遗留磷在受到暴雨冲刷等物理扰动后会重

新运移^[11]。因此,随地表径流迁移的磷在最终进入下游水域之前会经历流失-滞留-再流失的交替过程,形成了脉冲式的磷输出特征,使得磷具有较长的运移时间^[39-40]。

由于土壤颗粒对磷的吸附性,一般认为磷的淋溶过程以及地下径流流失过程较弱^[41]。然而,一些长期的田间试验结果表明,长期施用有机磷肥的农田土壤易发生磷的淋溶,导致地下水可溶磷浓度显著提高^[42]。对英国不同地区48 436个地下水样分析结果显示,10%~28%的地下水磷浓度超过了易发生富营养化的临界值(尤其是农田地下水)^[43]。与可溶磷相比,胶体磷在地下径流中可相对快速地运输^[44],这是由于有机胶体磷主要通过土壤优先流发生垂向迁移。无机胶体磷的迁移在很大程度上取决于土壤的可蚀性^[45]。瓦管排水或大孔隙运输是农田土壤遗留的可溶磷的主要运移途径^[46-47]。由于地下农田排水系统发达,使得美国中西部37%的耕地地下排水成为磷输出的主要途径^[46]。

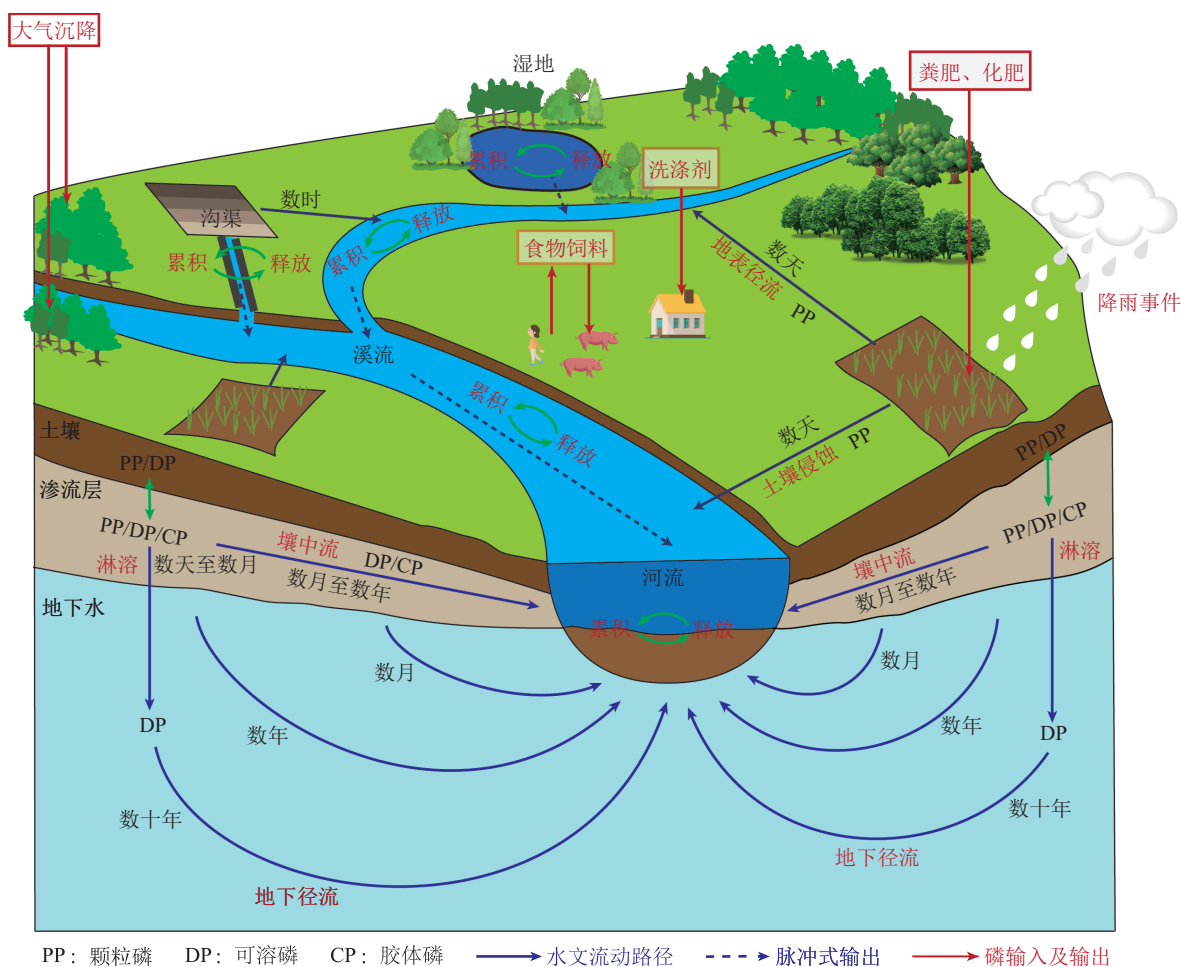


图3 流域非点源磷污染的水文滞后性示意图^[11,46]

Figure 3 Hydrological lag mechanism of watershed non-point source phosphorus pollution^[11,46]

磷从农田向河流系统输移过程中,通常会经过沟渠、湿地、河岸带等景观^[34]。尽管磷通过沟渠等人工排水系统向下游水体输移的时间相对较短,但是颗粒磷进入沟渠排水系统后由于水力条件的变化会发生沉淀作用^[48]。湿地和河岸带具有较长的水文输移时间,能有效地截留水流携带的颗粒磷。在暴雨事件或生物扰动的共同作用下,沟渠或湿地沉积物中的颗粒磷及部分孔隙水中的可溶磷会释放到水流中^[34]。河流系统中存在的水流分离和水力减弱区域导致流速降低,造成部分颗粒磷沉积^[20,34]。通常沟渠、河流等中的颗粒磷在低流速时期易沉淀,而在高流速时期沉淀的磷会重新被冲刷泛起^[49-50],因此,沉积物磷的停留时间通常小于1 a^[50-51]。总体而言,随着径流输移的磷会较为容易地在流域不同景观中沉淀、吸附、累积,但需要更高的能量驱动(例如暴雨事件产生的侵蚀作用)或更长的时间释放流失,这使得流域磷的累积-输出过程呈现“快进-慢出”的特征^[11]。

1.3 生物地球化学滞后性

不同形态磷随径流从农田等源头区域向下游受纳水体输移的过程中经历着复杂的生物地球化学反应,包括沉淀和溶解^[52]、吸附和解吸^[34,53]、有机磷矿化^[54-55]、生物群和微生物的吸收^[56]、分子扩散(图4)。磷被矿物或黏土颗粒吸附(铁铝氧化物)和共沉淀(碳酸钙),使得磷具有了独特的沉积性生物地球化学属

性^[57]。因此,磷在表层土壤的滞留时间可达几年至几十年,而在沉积物中的滞留时间长达十年至几百年^[57]。在生物地球化学作用下,流域土壤、沉积物、生物体、水体等中的磷赋存形态随时间发生周转,而磷径流流失具有的形态选择性,导致磷从源头向下游水体的输移过程存在显著的生物地球化学滞后性。

通常酸性土壤中磷易与铁/铝盐结合形成铁/铝磷酸盐,而碱性土壤中磷易与钙盐结合形成钙磷酸盐,铁/铝磷酸盐和钙磷酸盐在土壤中的移动性很差,从而促进了土壤磷的固持^[58]。土壤和沉积物吸附的磷含量比土壤溶液磷含量高至少几个数量级,从而限制了作物/植物的吸收以及流失^[59]。因此,土壤是磷累积的重要环境介质。但是,土壤对磷的吸附或固持能力会随着磷的持续输入而逐渐趋于饱和,使得吸附于土壤颗粒的磷会重新释放至土壤溶液中,从而促进磷的地表径流流失或下渗至地下水中^[60-61]。已有很多研究量化了土壤或沉降物对磷的吸附饱和特征,如Freundlich或Langmuir吸附等温方程^[62],及根据测定的磷、铁、铝含量计算的磷饱和阈值^[63]。因此,即使磷的投入减少了,土壤吸附的磷也可能重新被释放,成为径流磷流失的重要来源^[14]。一些田间监测结果表明,在停止施用磷肥的情况下,农田地表径流的磷浓度在10~30 a后会明显降低^[11,64]。在作物种植情况下,作物吸收磷而后以枯枝落叶等形式将磷返回土壤,在

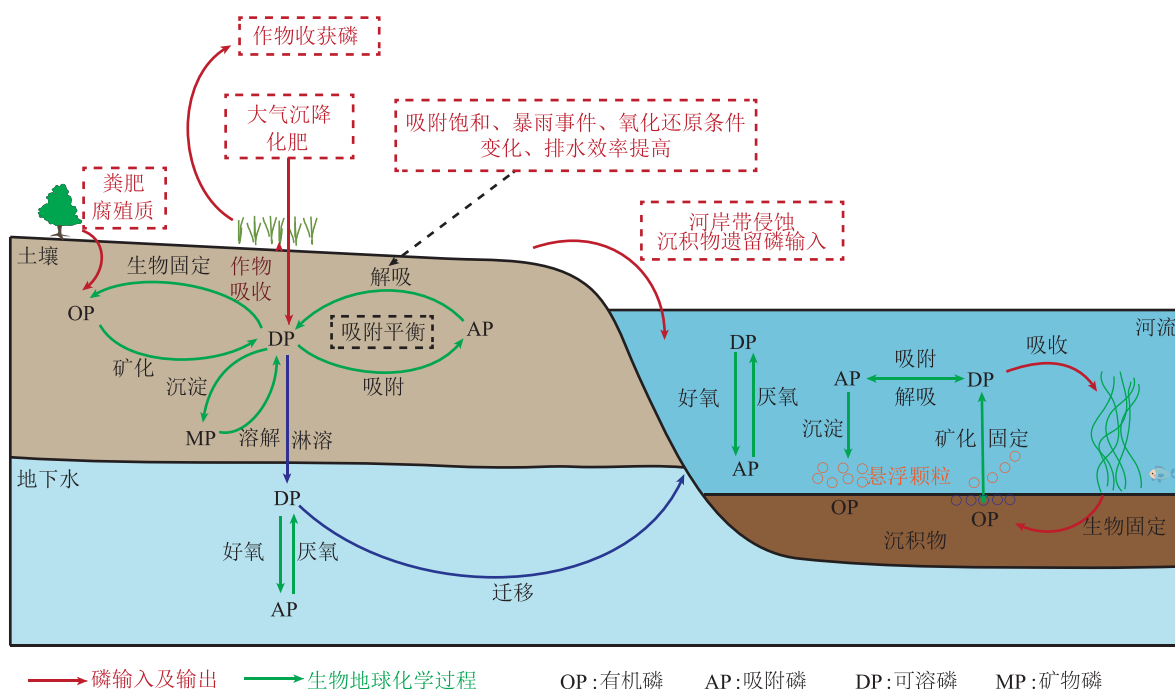


图4 流域非点源磷污染的生物地球化学滞后性示意图^[42,57,70]

Figure 4 Biogeochemical lag mechanism of watershed non-point source phosphorus pollution^[42,57,70]

微生物作用下分解成土壤有机质,形成难以流失的有机磷或微生物量磷^[65],但解磷微生物可通过矿化作用将难流失磷转化为易于流失的无机磷^[66-67]。因此,生物作用下磷的赋存位置及形态周转过程延长了磷的滞留时间。

在壤中流和地下径流磷的输移过程中,磷易被下层土壤黏粒矿物和有机物以及地下水系统的溶岩裂隙、碳酸盐沉积物等滞留^[42]。对 Ozark 平原的研究结果表明,喀斯特地形特有的地下水系统年均可滞留约70%的总磷负荷和约90%的可溶性活性磷负荷,而地下水运移时间长达10 a,所形成的遗留磷将成为地表水体长期的磷污染源^[68]。在富铁的地区,氧化条件下无机磷可以被富铁胶体吸附或与铁(氢)氧化物共沉淀成为颗粒磷而固定^[69-70],在还原条件下或溶解氧耗尽情况下,吸附或沉淀的磷会重新溶解释放^[70]。

通常富含粉砂和黏土的沉积物对磷具有较高的吸附能力^[71]。在好氧条件下或在可溶磷含量较高的溪流中(如农业区和城市区溪流),沉积物对磷吸附固持作用显著^[71]。在河流系统中,沉积物遗留磷主要累积在河流坡度较缓、较浅且更快的流量以及氧化条件更好的位置^[47],因此下游平原水网是沉积物磷重要的累积区域。由于黏粒含量高,河岸沉积物中磷含量比溪流河床沉积物中高^[71]。在还原条件(缺氧条件)下,沉积物中三价铁会还原为二价铁,从而促进与氧化铁紧密结合的磷释放出来^[34]。还原条件也促进了沉积物中二价铁优先与硫化物结合,使得沉积物中磷释放出更多的磷酸根离子^[71]。在池塘和湖泊底部,还原条件的存在使得沉积物磷释放,这成为上覆水磷的重要来源^[34,71]。除了吸附/解吸过程,沉积物磷的释放也受到有机质生物分解的影响^[71]。沟渠、湿地、河岸带、河流等中输移的可溶磷易被水生植物吸收,磷随着水生植物生长、死亡、腐败、分解等过程而循环,从而增加了磷的滞留时长^[11]。

2 流域非点源磷污染遗留效应模型

数学模型是量化流域尺度非点源污染过程的主要工具。然而,现行的流域非点源污染过程模型对遗留效应的考虑有限,导致基于模型模拟得到的水体磷污染源解析以及关键源区识别等结果可能会偏离实际,且一些磷污染控制的情景预测结果可能过于乐观^[20,72]。随着对遗留效应问题的认识逐步深入,国内外开发出相关的定量模型。

目前,流域非点源磷污染的遗留效应模拟模型以

统计模型为主(表1)。首先,通过分析长时间序列的流域净人为磷输入量或磷收支平衡量及水文气象因子、各土地利用方式面积等变化与河流磷输出通量关系,识别主要影响因素;其次,采用多元统计方法,构建预测河流磷输出通量的多元统计模型;最后,应用多元统计模型,将当年磷输入量设为0情景下的河流磷输出量作为遗留磷的污染贡献^[20]。例如,在我国东部永安河流域,建立了基于1980—2015年流域净人为磷输入、水文气候和土地利用变量的河流总磷输出通量多元统计预测模型,从而估算出遗留磷的污染贡献^[13]。在我国南方湘江流域,构建了基于流域水文、地形、土壤磷含量和土地利用等变量的河流磷输出通量多元统计预测模型,估算了遗留磷对河流磷输出的贡献^[73]。在加拿大魁北克流域,结合长期磷累积量以及流域的生物物理因子基流指数构建了河流总磷输出通量多元回归模型^[74]。在波罗的海流域,开发了基于113 a磷收支平衡的三参数模型,通过设置参数将土壤磷分为活性磷库和稳定磷库,并将流失的磷负荷表示为当前人为磷输入、土壤活性磷库、污水排放以及自然背景源的函数^[75]。通常,流域人为磷输入量或收支平衡量与河流磷输出通量之间的定量关系表达为线性或指数函数,这可能是与流域生态系统对磷吸收/滞留能力的饱和度有关^[21,76]。总体而言,统计模型的模拟精度较高,为估算流域遗留磷的污染贡献提供了较为简便而有效的方法。但是,不同影响因素之间的自相关性导致构建的统计模型可能存在较大的不确定性;统计模型难以刻画流域遗留磷的空间分布特征及其污染贡献,且这样估算的遗留磷污染贡献实际上包括了自然背景源的贡献(一般达 $0.5\sim 10\text{ kg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)^[37];现有的统计模型主要基于年际尺度数据构建,难以估算流域遗留磷污染贡献的季节性变化。

目前考虑磷污染遗留效应的过程模型研究相对较少(表1),主要包括改进现有的模型和发展新的机理模型两种。改进现有过程模型一般是改进现有模型中的某一过程或参数。例如,在南威斯康星州的 Yahara 流域,通过耦合改进的陆地生态系统 Agro-IBIS 模型、水文养分路径 THMB 模型以及 Yahara 水质模型,构建了一个新的模型框架^[77]。改进的 Agro-IBIS 模型增加了磷的生物地球化学循环以及径流流失过程,考虑了磷的生物地球化学滞后性。将 Agro-IBIS 模型与陆地水文模型 THMB 联系起来,表达了水文滞后性。根据建立的新模型,在5个不同的替代情景中改变初始土壤磷以及河道沉积物磷储量来量化

表1 考虑遗留效应的流域非点源磷污染模型汇总

Table 1 Summary of models for legacy effects of nonpoint source phosphorus pollution within watersheds

模型类别 Model type	模型描述 Model description	研究实例 Study case	输入数据 Input data	遗留效应模块 Legacy effects module	模型精度 Model accuracy	参考文献 Reference
统计模型	$P=0.379 \times R^{1.779} \times DA^{0.109} \times \exp(0.246 \times NAPI)$ 其中: P 是年河流总磷输出通量, $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; R 是年降水量, $\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$; DA 是农地面积占比, %; $NAPI$ 是净人为磷输入, $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$	永安溪流域, 中国	磷肥及粪肥、种子磷、大气沉降磷、洗涤剂磷、人类食物磷、动物饲料磷; 河流磷通量; 降雨量; 农田面积占比	将当年磷输入量设为 0 情景下的河流磷输出量作为遗留磷的贡献	$R^2=0.94$, $NS=0.92$ ($n=186$)	[13]
	$RE=\beta_1 \times a^{\beta_2} \times A^{\beta_3} \times TWI^{\beta_4} \times \exp(\gamma \times NAPI + \delta \times OlsenP)$ 其中: RE 是年河流磷输出通量, $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; a 是径流系数; A 是农田面积占比, %; TWI 是地形湿度指数; $NAPI$ 是净人为磷输入, $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; $OlsenP$ 为土壤 Olsen-P 含量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \gamma, \delta$ 为模型参数	湘江流域, 中国	磷肥及粪肥、种子磷、大气沉降磷、洗涤剂磷、人类食物磷、动物饲料磷; 河流磷通量; 径流系数; 农田面积占比、地形湿度指数; 土壤 Olsen-P	将当年磷输入量设为 0 情景下的河流磷输出量作为遗留磷的贡献	校正期: $R^2=0.89$, $NSE=0.84$, $RMSE=0.172 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 验证期: $R^2=0.88$, $NSE=0.78$, $RMSE=0.172 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$	[73]
	$\lg TPflux = 116 + 0.001 Paccumulation - 117 \text{ baseflowindex}$ 其中: $\lg TPflux$ 为河流总磷输出通量的对数, $Paccumulation$ 为 $NAPI$ 累积量, $\text{kg} \cdot \text{km}^{-2}$; $baseflowindex$ 为流域基流指数, 即衡量流域内地下水与地表径流相对比例的指标	魁北克流域, 加拿大	磷肥及粪肥、种子磷、大气沉降磷、洗涤剂磷、人类食物磷、动物饲料磷; 河流磷通量; 基流指数	多年磷输入累积量	$R^2=0.69$, $AICc=135.6$	[74]
过程模型	$\frac{dP_m}{dt} = \left[1 - a \frac{Q(t)}{Q} \times NAPI(t) - F_{pc} \right] - b \frac{Q(t)}{Q} P_m - c P_m$ $\frac{dP_s}{dt} = c P_m$ $F_{pwater} = a \frac{Q(t)}{Q} \times NAPI(t) + b \frac{Q(t)}{Q} P_m + F_{pc} + F_{pb}$ 其中: F_{pwater} 为海洋总磷负荷, $\text{kt} \cdot \text{a}^{-1}$; Q 为河流流量; Q 为历史平均流量 (1900—2013 年); P_m, P_s 分别代表可活动磷库和稳定磷库, Mt ; $NAPI$ 是净人为磷输入, $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$; F_{pc} 代表直接向海岸排放的污水; F_{pb} 代表前工业背景值	波罗的海流域, 欧洲	磷肥及粪肥、种子磷、大气沉降磷、洗涤剂磷、人类食物磷、动物饲料磷; 河流磷通量; 流量; 历史平均流量; 污水排放; 背景总磷负荷	土壤可活动磷库及稳定磷库	$NSE=0.95$, $RMSE=0.17 \text{ kt} \cdot \text{a}^{-1}$	[75]
	通过将改良的 Agro-IBIS/陆地生态系统模型 THMB、水文养分路径模型以及 Yahara 水质模型相结合, 开发了一个流域模型框架, 用于预测不同情景下在流域土壤和河流沉积物中磷储存的水质结果。改进的 Agro-IBIS 模型模拟了磷的生物地球化学循环以及径流流失过程。将 Agro-IBIS 模型与陆地水文模型 THMB 联系起来, 能在流域尺度上模拟磷和沉积物向水体的迁移过程。Yahara 水质模型用于评估流域内每个湖泊的夏季总磷浓度以及富营养化概率	Yahara 流域, 美国	磷肥及粪肥; 土壤磷; 产沙量; 河网沉积物磷; 作物净初级生产力; 叶面积指数; 土壤水分及温度; 径流, 降雨, 蒸发; 湖泊排水磷负荷; 土地利用	磷肥及粪肥施用及转化, 可溶磷径流流失, 有机磷和无机磷在土壤中的循环, 颗粒磷侵蚀流失, 泥沙输移, 可溶磷的地表径流及地下径流, 河道沉积物沉降, 湖泊排水, 湖泊水柱磷质量平衡	校正期: $R^2=0.24/0.29$ ($n=120$) 校正期: $R^2=0.16/0.43$ ($n=120$)	[77]
	浅湖-流域耦合模型考虑土壤磷动态和地表径流过程以及湖水和沉积物中总磷的动态。流域模型是考虑流域土壤异质性以及地表径流过程的土柱模型。湖泊模型通过水流进出过程、水体沉积物相互作用以及水生植物描述了湖水以及沉积物中总磷的动态变化	流域-浅湖系统, 荷兰	流域模型; 自然用地净磷盈余; 降水; 农业用地净磷盈余; 径流系数; 流域变系数; 土壤平均厚度; 湖泊模型; 湖泊深度; 湖水滞留时间; 湖泊磷浓度; 入湖磷浓度; 沉积物磷密度	土壤磷下渗, 磷径流流失, 土壤磷吸附平衡, 湖泊磷流入流出以及沉积物磷质量平衡, 湖泊内部生物扰动, 湖泊磷沉积	数据缺失	[78]
	IMAGE-GNM-TP 模型在全球尺度模拟磷动态, 包括当年磷输入以及土壤磷储量的磷流失过程	全球尺度流域	径流; 水体形状和体积; 水温 (PCR-GLOBWB 模型); 污水; 水产养殖磷; 磷肥和粪肥; 作物收获磷以及放牧期磷的下降量; 风化磷和植被磷	土壤动态磷库, 地表径流, 地下径流, 河型; 污水; 水产养殖磷; 岸带磷运输, 水体磷保留及输送, 水产养殖及污水磷输移	数据缺失	[79]
	ELEMeNT-P 模型耦合源区累积和消耗土壤有机磷过程以及磷运输的水文过程: $M_{out}(t) = \int_0^{\infty} J_{s, watershed}(t-\tau) f(\tau) e^{-\gamma \tau} d\tau + SURF_{basin}(t) + DMSTC_{sw}(t)$ 其中: $M_{out}(t)$ 表示流域出口磷通量, $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$; $J_{s, watershed}(t-\tau)$ 为源区函数 (表示从非饱和带进入地下水的磷); $f(\tau)$ 为到流域出口的时间分布; γ 是磷沿地下水输移的一级吸附的速率常数, a^{-1} ; $SURF_{basin}(t)$ 为地表径流磷通量; $DMSTC_{sw}(t)$ 为污水排放的磷	Grand 流域, 加拿大	磷肥及粪肥; 大气沉降磷; 作物收获磷; 污水磷; 土壤磷浓度; 河流磷负荷; 地下水磷浓度; 沉积物磷; 产沙量; 降雨; 径流; 温度; 土壤深度; 土地利用变化	基于土地利用变化轨迹的磷盈余, 土壤有机磷和无机磷的转化, 磷的吸附转化, 土壤磷的下渗, 土壤磷侵蚀流失, 畜禽粪肥磷径流流失, 地下水磷迁移运输, 污水磷的输入	流域出口磷负荷校正期: $NSE=0.82$, $PBIAS<1\%$ 验证期: $NSE=0.82$, $PBIAS<1\%$; 土壤磷含量校正期: $PBIAS<1\%$; 磷累积量校核期: $PBIAS=11\%$	[23]

遗留磷对水质的影响^[77]。目前,新发展的考虑遗留效应的流域非点源磷污染模型主要包括浅湖-流域耦合模型、IMAGE-GNM-TP模型、ELEMeNT-P模型。在荷兰某一流域开发的浅湖-流域耦合模型中,“流域”模型考虑磷下渗和径流过程的吸附与解吸作用,“湖泊”模型考虑湖泊沉积物磷的累积与释放过程,从而可预测湖水或径流磷负荷对流域土壤磷累积量变化的响应^[78]。IMAGE-GNM-TP模型作为全球或区域尺度的模型,包括了水文模块和磷循环模块,考虑了土壤磷储量的影响,从而表达了遗留磷的贡献^[79]。VAN METER等^[23]在加拿大Grand流域开发了ELEMeNT-P模型,将河流磷负荷表示为当前磷输入的驱动、过去土地利用和随时间磷输入变化的函数。ELEMeNT-P模型首次较为完整地描述了磷在流域内从输入到输出至河流的水文过程以及生物地球化学过程,表达了土壤、地下水、水库、河岸带沉积物和垃圾填埋场中积累和消耗的遗留磷变化(图5),为估算流域遗留磷对河流磷污染的贡献及其作用时长提供了重要工具。

3 流域非点源磷污染遗留效应对水质的影响

3.1 流域遗留磷对受纳水体的污染贡献

识别流域遗留磷对受纳水体的污染贡献是治理水体磷污染的关键。国内外学者应用以上相关模型估算了遗留磷对受纳水体的污染贡献。基于统计模型的估算结果表明,1980—2010年期间,我国东部永安溪流域的历史遗留磷贡献了13%~32%的河流磷输

出通量,其贡献率随时间呈显著增加趋势,且以农用地为主的集水区遗留磷的污染贡献率较高^[13]。根据统计模型估算结果显示,2012—2017年期间,我国西南湘江流域遗留磷对河流磷输出的贡献率为50.7%~82.8%,且遗留磷的污染贡献随着斑块破碎度和离散度的增加而增加^[73]。应用统计模型解析表明,2000年间波罗的海流域遗留磷对水体磷污染负荷的贡献率增长到46%,成为最大的贡献来源^[75]。对美国143个流域的农业磷平衡(肥料和粪肥输入、作物吸收和收获移除)的研究显示,34%的流域遗留磷贡献了河流磷输出通量^[22]。对我国耕地土壤遗留磷的研究显示,从1980—2010年累积遗留磷可能为504~953 kg·hm⁻²^[80-82],假设0.65%的累积磷可以通过淋滤和侵蚀进入河流,那么将有0.11~0.21 kg·hm⁻²·a⁻¹的耕地土壤遗留磷通过河流和地表水系统输出^[83]。已有的估算结果表明,流域遗留磷已成为受纳水体磷污染的重要甚至主要来源。总体上看,农地土壤遗留磷的污染贡献较大,土壤和沉积物遗留磷的污染贡献在丰水期较大,而地下水遗留磷的污染贡献在枯水期较大^[13,73]。遗留效应对传统的非点源磷污染防治措施也提出了新挑战^[19]。例如,尽管保护性耕作可以有效减少土壤侵蚀以及颗粒磷的流失,但导致了表层土壤磷的累积以及溶解磷的流失增加,从而加剧了受纳水体藻类爆发的风险^[84]。

3.2 流域遗留磷对受纳水体的污染作用时长

定量识别流域遗留磷对受纳水体污染的作用时长是制定有效磷污染防治方案的关键。基于磷消耗

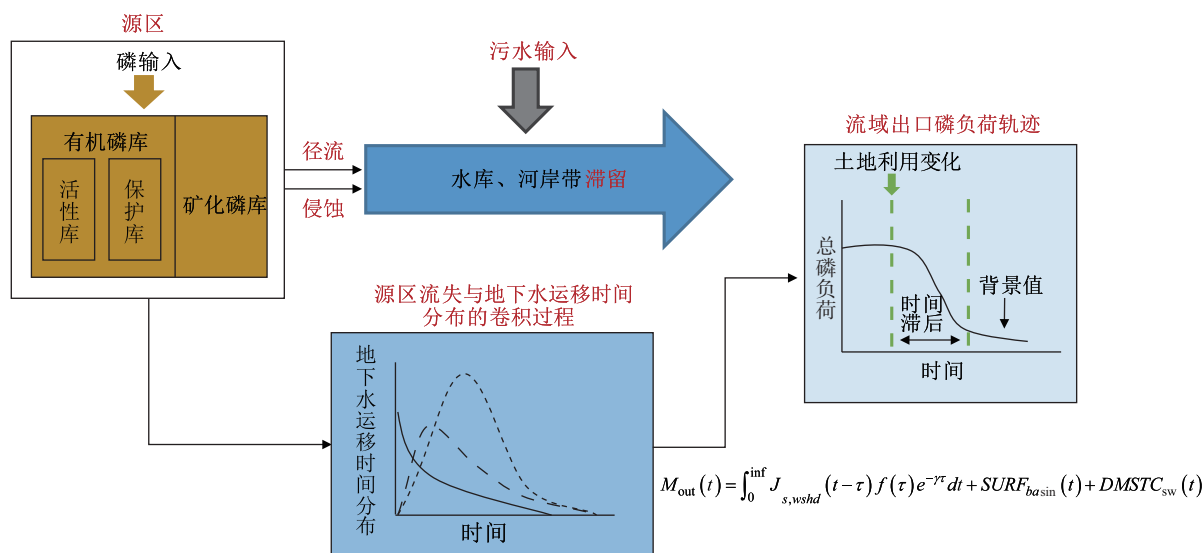


图5 ELEMeNT-P(Exploration of Long-tErM Nutrient Trajectories-Phosphorus)模型原理概念图^[23]

Figure 5 Conceptual framework of ELEMeNT-P(Exploration of Long-tErM Nutrient Trajectories-Phosphorus) model^[23]

衰减指数模型,预测我国东部永安溪流域在没有人为磷输入的情况下,消耗当前流域遗留磷需要57~262 a(平均159 a),如果考虑每年削减部分人为磷输入,则遗留磷的贡献将持续353~560 a(平均456 a)^[76]。对北美劳伦斯流域的研究结果表明,如果未来停止农业生产,则需要100~2 000 a才能通过河流输出途径将流域磷缓冲能力恢复至临界水平(平均 $2.1 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2}$),即在几百年甚至上千年以后遗留磷对河流磷输出通量的贡献影响才会消除^[21]。在减少波罗的海流域的磷输入后,需要35~40 a才能实现波罗的海磷负荷的减少^[75]。基于解析浅湖-流域耦合模型的结果表明,荷兰某一浅水湖流域在停止农业生产的情景下,需要5~50 a的时间才能使径流磷浓度恢复至自然背景值($0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[78]。在莫米河流域利用SWAT模型评估了遗留磷对河流水质的影响,在完全停止施用化肥的情况下,可能需要30~40 a才能实现河流磷污染负荷的下降^[85]。总体而言,流域遗留磷对受纳水体的污染可以作用很长时间,是受纳水体水质难以快速改善的关键。

4 研究不足及展望

尽管国内外针对流域非点源磷污染遗留效应问题开展了相关的研究,但是由于流域尺度的非点源磷污染过程复杂、影响因素众多,且对遗留效应问题的研究起步较晚,导致其在过程机制及定量模型方面仍存在较多不足和困难。

在过程机理研究方面:首先,由于精确分割流域不同径流类型是水文领域的难题之一,且以往对磷流失过程的研究主要关注地表径流过程或剖面/田间尺度下的地表和地下径流过程(图6),导致对流域尺度不同水文路径的磷输移过程(特别是地下径流过程)认识仍较为有限^[15,86]。其次,以往有关流域非点源磷污染过程的研究侧重于水土流失等物理性机制过程,对磷的生物地球化学过程考虑有限(特别是水文与生物地球化学耦合调控机制)。生物地球化学反应对磷的非点源污染过程影响主要是磷的赋存形态及位置发生变化,使得环境介质中磷的源汇作用转化。例如,由于干湿交替、地下水补给等过程,土壤/沉积物的氧化还原电位发生变化,使得磷的赋存形态变化,从而驱动磷的释放或累积^[87-88];水分、养分、温度等条件变化,改变了土壤微生物丰度及活性,促进有机磷矿化,从而使有机磷转化为易流失或被植物吸收的无机磷^[89-90]。这些生物地球化学调控机制尚很少被考

虑到对非点源磷污染过程的研究中。最后,尽管对流域/区域尺度的磷收支平衡及累积量估算已有大量研究,但尚缺少对流域或区域尺度土壤、地下水、沉积物等不同介质的磷累积量及其空间分布研究,从而阻碍了流域遗留磷的水环境污染风险评估和治理^[91]。

在模型研究方面:首先,针对流域非点源磷污染遗留效应的统计性和过程性模型均需要长时间序列的磷源、水文、水质等数据,但是许多流域缺乏长时间序列的水文、水质数据,从而限制了相关模型研究^[11,15]。其次,由于对非点源磷污染遗留效应的过程机理认识仍不明确,目前的过程性模型仍难以全面表达遗留效应的形成机制和作用过程^[20],其中如何精确刻画生物地球化学滞后性是主要难题,特别是如何表达水文和生物地球化学的交互作用下磷的累积-输移-流失过程。同时,ELEMeNT-P模型的参数缺省值范围来源于国外流域的相关研究成果,这可能会严重影响对其他地区的适用性^[23,92];另外,现有针对流域非点源磷污染遗留效应的定量研究以年际尺度以及全流域分析为主,尚缺乏对不同环境介质遗留磷的季节性流失量及空间分布特征定量研究,阻碍了对流域遗留磷流失的分期、分区、分类精准管控。最后,对现行模型的校验大多采用河流磷输出量模拟值和实测值比较的方法,缺乏对中间变量(如土壤磷累积量)的验证,这可能存在校正模型的“异参同效”情况,使得模型模拟结果存在较大不确定性^[93]。

为了有效应对流域非点源磷污染的遗留效应,必须在明确不同介质/位置遗留磷累积量、污染贡献及其空间分布基础上,发展或应用针对性的“源”减排(如农田土壤磷的活化)和“汇”强化(如可溶磷的截留)措施^[94]。因此,结合现有研究的不足,未来在流域非点源磷污染遗留效应的过程机理方面研究:首先,应在加强流域土壤-地下水-地表水的水文水质系统监测基础上,整合多种技术方法(如稳定性同位素),实现流域尺度不同径流类型准确定量分割及空间分布特征刻画,精准识别非点源磷污染的水文滞后时长;其次,在分析土壤、地下水、沉积物等环境介质中磷持留-释放-输移过程规律的基础上,探究流域非点源磷污染遗留效应的水文和生物地球化学过程耦合机制,识别影响耦合机制的关键因素及作用关系;最后,加强流域不同环境介质和空间景观的磷收支平衡研究,精细刻画流域遗留磷的分布位置和关键区域,为遗留磷流失预测评估和重点防控提供关键研究基础。

在以上机理过程研究基础上,未来对模型研究:

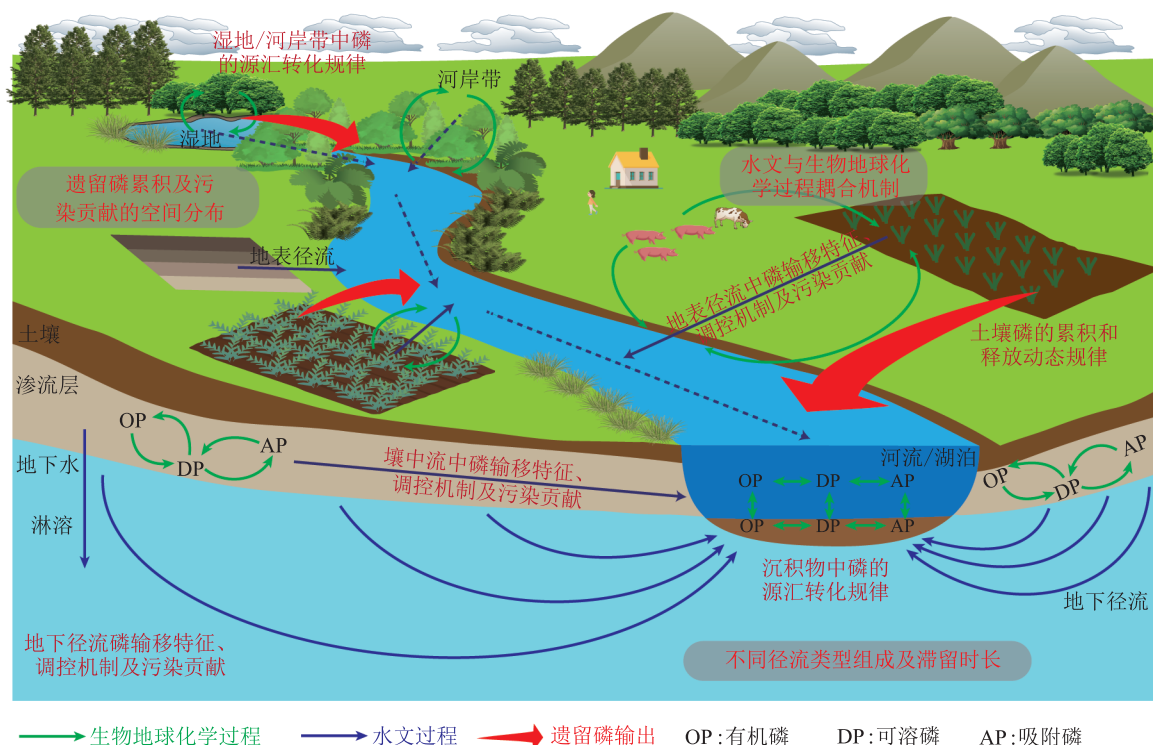


图6 流域非点源磷遗留效应的机理研究现状

Figure 6 Situation of mechanism research on non-point source phosphorus legacy effect within the watershed

首先,应加强多学科、跨部门合作,进一步完善或改进已有过程性模型中水文及生物地球化学模块,加快ELEMNT-P模型的软件化发展以及参数本土化研究,促进模型的应用;其次,加强对模型的多时空尺度模拟预测功能研发,以明确流域遗留磷的污染贡献及其时空分布特征;最后,加强对模型模拟的中间过程变量验证(例如,对土壤、地下水及沉积物遗留磷变化,作物磷收获量对比验证,分季节、分集水区的模拟结果与整个流域和全年模拟结果对比验证),以提高模型模拟结果的可靠性。

5 结论

流域非点源磷污染遗留效应是在过量人为磷输入、水文和生物地球化学滞后性的共同作用下形成的。流域土壤、沉积物、地下水中累积的遗留磷会在人为扰动等影响下重新释放流失,成为受纳水体长期持续的重要污染源,污染可持续影响数十至数百年。当前考虑遗留效应的流域非点源磷污染模型研究相对较少,主要以解析统计模型为主,而过程性模型对水文及生物地球化学滞后性的描述仍较为薄弱。未来研究应以精确刻画流域遗留磷的污染贡献及其时

空分布特征为目标,在深入探究流域遗留磷累积-释放-输移的动态过程机制基础上,改进现行过程性模型中的水文和生物地球化学过程模块,增强模型的多时空尺度模拟功能及多重验证,为突破非点源磷污染控制困境提供关键科学依据。

参考文献:

- [1] LIU X, SHENG H, JIANG S Y, et al. Intensification of phosphorus cycling in China since the 1600s[J]. *PNAS*, 2016, 113(10):2609-2614.
- [2] ELSER J, BENNETT E. A broken biogeochemical cycle[J]. *Nature*, 2011, 478(7367):29-31.
- [3] 中华人民共和国生态环境部. 2021中国生态环境状况公报[R]. 北京:中华人民共和国生态环境部, 2021. Ministry of Ecology and Environment of the PRC. Ecological environment status bulletin of China in 2021[R]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the PRC, 2021.
- [4] U.S. Environmental Protection Agency. National rivers and streams assessment 2013—2014: A collaborative survey[R]. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 2020.
- [5] European Environment Agency. European waters assessment of status and pressures 2018[R]. Copenhagen: European Environment Agency, 2018.
- [6] MEKONNEN M M, HOEKSTRA A Y. Global anthropogenic phospho-

- rus loads to freshwater and associated grey water footprints and water pollution levels: A high-resolution global study[J]. *Water Resources Research*, 2018, 54(1):345–358.
- [7] RADCLIFFE D E, FREER J, SCHOUmans O. Diffuse phosphorus models in the United States and Europe: Their usages, scales, and uncertainties[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38(5):1956–1967.
- [8] KLEINMAN P J A, FANELLI R M, HIRSCH R M, et al. Phosphorus and the Chesapeake Bay: Lingering issues and emerging concerns for agriculture[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2019, 48(5):1191–1203.
- [9] SMITH D R, WILSON R S, KING K W, et al. Lake Erie, phosphorus, and microcystin: Is it really the farmer's fault?[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2018, 73(1):48–57.
- [10] GRIZZETTI B, VIGIAK O, UDIAS A, et al. How EU policies could reduce nutrient pollution in European inland and coastal waters[J]. *Global Environmental Change*, 2021, 69:102281.
- [11] SHARPLEY A, JARVIE H P, BUDA A, et al. Phosphorus legacy: Overcoming the effects of past management practices to mitigate future water quality impairment[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2013, 42(5):1308–1326.
- [12] WANG Z Z, ZHANG T Q, TAN C S, et al. Modeling of phosphorus loss from field to watershed: A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2020, 49(5):1203–1224.
- [13] CHEN D J, HU M P, GUO Y, et al. Influence of legacy phosphorus, land use, and climate change on anthropogenic phosphorus inputs and riverine export dynamics[J]. *Biogeochemistry*, 2015, 123(1):99–116.
- [14] MCDOWELL R, SHARPLEY A. Availability of residual phosphorus in high phosphorus soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2002, 33(7/8):1235–1246.
- [15] MEALS D W, DRESSING S A, DAVENPORT T E. Lag time in water quality response to best management practices: A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(1):85–96.
- [16] SHARPLEY A N, BERGSTRÖM L, ARONSSON H, et al. Future agriculture with minimized phosphorus losses to waters: Research needs and direction[J]. *Ambio*, 2015, 44(2):163–179.
- [17] CHEN D J, HU M P, WANG J H, et al. Factors controlling phosphorus export from agricultural/forest and residential systems to rivers in eastern China, 1980–2011[J]. *Journal of Hydrology*, 2016, 533:53–61.
- [18] KLEINMAN P, SHARPLEY A, BUDA A, et al. Soil controls of phosphorus in runoff: Management barriers and opportunities[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 2011, 91(3):329–338.
- [19] ROWE H, WITHERS P J A, BAAS P, et al. Integrating legacy soil phosphorus into sustainable nutrient management strategies for future food, bioenergy and water security[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2016, 104(3):393–412.
- [20] CHEN D J, SHEN H, HU M P, et al. Legacy nutrient dynamics at the watershed scale: Principles, modeling, and implications[J]. *Advances in Agronomy*, 2018, 149:237–313.
- [21] GOYETTE J O, BENNETT E M, MARANGER R. Low buffering capacity and slow recovery of anthropogenic phosphorus pollution in watersheds[J]. *Nature Geoscience*, 2018, 11(12):921–925.
- [22] STACKPOOLE S M, STETS E G, SPRAGUE L A. Variable impacts of contemporary versus legacy agricultural phosphorus on US river water quality[J]. *PNAS*, 2019, 116(41):20562–20567.
- [23] VAN METER K J, MCLEOD M M, LIU J, et al. Beyond the mass balance: Watershed phosphorus legacies and the evolution of the current water quality policy challenge[J]. *Water Resources Research*, 2021, 57(10):e2020WR029316.
- [24] CORDELL D, DRANGERT J O, WHITE S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought[J]. *Global Environmental Change*, 2009, 19(2):292–305.
- [25] PEÑUELAS J, POULTER B, SARDANS J, et al. Human-induced nitrogen–phosphorus imbalances alter natural and managed ecosystems across the globe[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1):1–10.
- [26] MACDONALD G K, BENNETT E M, POTTER P A, et al. Agronomic phosphorus imbalances across the world's croplands[J]. *PNAS*, 2011, 108(7):3086–3091.
- [27] BOUWMAN L, GOLDEWIJK K K, VAN DER HOEK K W, et al. Exploring global changes in nitrogen and phosphorus cycles in agriculture induced by livestock production over the 1900–2050 period[J]. *PNAS*, 2013, 110(52):20882–20887.
- [28] YUAN Z W, JIANG S Y, SHENG H, et al. Human perturbation of the global phosphorus cycle: Changes and consequences[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5):2438–2450.
- [29] ZHANG W S, SWANEY D P, HONG B, et al. Net anthropogenic phosphorus inputs and riverine phosphorus fluxes in highly populated headwater watersheds in China[J]. *Biogeochemistry*, 2015, 126(3):269–283.
- [30] WIRONEN M B, BENNETT E M, ERICKSON J D. Phosphorus flows and legacy accumulation in an animal-dominated agricultural region from 1925 to 2012[J]. *Global Environmental Change*, 2018, 50:88–99.
- [31] SATTARI S Z, BOUWMAN A F, GILLER K E, et al. Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis puzzle[J]. *PNAS*, 2012, 109(16):6348–6353.
- [32] ZHANG J, BEUSEN A H W, VAN APELDOORN D F, et al. Spatio-temporal dynamics of soil phosphorus and crop uptake in global cropland during the 20th century[J]. *Biogeosciences*, 2017, 14(8):2055–2068.
- [33] LIAO X L, NAIR V D, CANION A, et al. Subsurface transport and potential risk of phosphorus to groundwater across different land uses in a karst springs basin, Florida, USA[J]. *Geoderma*, 2019, 338:97–106.
- [34] REDDY K R, KADLEC R H, FLAIG E, et al. Phosphorus retention in streams and wetlands: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1999, 29(1):83–146.
- [35] MAAVARA T, PARSONS C T, RIDENOUR C, et al. Global phosphorus retention by river damming[J]. *PNAS*, 2015, 112(51):15603–15608.
- [36] BHATTACHARYA R, LIN S G M, BASU N B. Windows into the past: Lake sediment phosphorus trajectories act as integrated archives of watershed disturbance legacies over centennial scales[J]. *Environmental Research Letters*, 2022, 17(3):034005.

- [37] SOBOTA D J, HARRISON J A, DAHLGREN R A. Linking dissolved and particulate phosphorus export in rivers draining California's Central Valley with anthropogenic sources at the regional scale[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2011, 40(4): 1290–1302.
- [38] LINDSEY B D. Residence times and nitrate transport in ground water discharging to streams in the Chesapeake Bay watershed[M]. US Department of the Interior, US Geological Survey, 2003.
- [39] GOYETTE J O, BENNETT E M, MARANGER R. Differential influence of landscape features and climate on nitrogen and phosphorus transport throughout the watershed[J]. *Biogeochemistry*, 2019, 142(1): 155–174.
- [40] KAUSHAL S S, MAYER P M, VIDON P G, et al. Land use and climate variability amplify carbon, nutrient, and contaminant pulses: A review with management implications[J]. *Journal of the American Water Resources Association*, 2014, 50(3): 585–614.
- [41] FENTON O, MELLANDER P E, DALY K, et al. Integrated assessment of agricultural nutrient pressures and legacies in karst landscapes [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2017, 239: 246–256.
- [42] MCDOWELL R W, COX N, DAUGHNEY C J, et al. A national assessment of the potential linkage between soil, and surface and groundwater concentrations of phosphorus[J]. *Journal of the American Water Resources Association*, 2015, 51(4): 992–1002.
- [43] HOLMAN I P, WHELAN M J, HOWDEN N J K, et al. Phosphorus in groundwater: An overlooked contributor to eutrophication?[J]. *Hydrological Processes*, 2008, 22(26): 5121–5127.
- [44] HEATHWAITE L, HAYGARTH P, MATTHEWS R, et al. Evaluating colloidal phosphorus delivery to surface waters from diffuse agricultural sources[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(1): 287–298.
- [45] MCGECHAN M B, JARVIS N J, HOODA P S, et al. Parameterization of the MACRO model to represent leaching of colloiddally attached inorganic phosphorus following slurry spreading[J]. *Soil Use and Management*, 2002, 18(1): 61–67.
- [46] KING K W, WILLIAMS M R, MACRAE M L, et al. Phosphorus transport in agricultural subsurface drainage: A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2015, 44(2): 467–485.
- [47] KRÖGER R, DUNNE E J, NOVAK J, et al. Downstream approaches to phosphorus management in agricultural landscapes: Regional applicability and use[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 442: 263–274.
- [48] KLEINMAN P J A, ALLEN A L, NEEDELMAN B A, et al. Dynamics of phosphorus transfers from heavily manured coastal plain soils to drainage ditches[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2007, 62(4): 225–235.
- [49] JARVIE H P, SHARPLEY A N, SCOTT J T, et al. Within-river phosphorus retention: Accounting for a missing piece in the watershed phosphorus puzzle[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(24): 13284–13292.
- [50] COLLINS A L, WALLING D E. Fine-grained bed sediment storage within the main channel systems of the Frome and Piddle catchments, Dorset, UK[J]. *Hydrological Processes*, 2007, 21(11): 1448–1459.
- [51] LANNERGÅRD E E, AGSTAM-NORLIN O, HUSER B J, et al. New insights into legacy phosphorus from fractionation of streambed sediment[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2020, 125(9): e2020JG005763.
- [52] HOUSE W A. Geochemical cycling of phosphorus in rivers[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(5): 739–748.
- [53] SHARPLEY A H, BEEGLE D, BOLSTER C, et al. Phosphorus indices: Why we need to take stock of how we are doing[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(6): 1711–1719.
- [54] CONDRON L M, TURNER B L, CADE-MENUN B J. Chemistry and dynamics of soil organic phosphorus[M]//Phosphorus: Agriculture and the Environment, 2005: 87–121.
- [55] JAKOBSEN I, LEGGETT M E, RICHARDSON A E. Rhizosphere microorganisms and plant phosphorus uptake[M]//Phosphorus: Agriculture and the Environment, 2005: 437–494.
- [56] JARVIE H P, WITHERS J A, NEAL C. Review of robust measurement of phosphorus in river water: Sampling, storage, fractionation and sensitivity[J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2002, 6(1): 113–131.
- [57] HAMILTON S K. Biogeochemical time lags may delay responses of streams to ecological restoration[J]. *Freshwater Biology*, 2012, 57: 43–57.
- [58] DOYDORA S, GATIBONI L, GRIEGER K, et al. Accessing legacy phosphorus in soils[J]. *Soil Systems*, 2020, 4(4): 74.
- [59] FROSSARD E, CONDRON L M, OBERSON A, et al. Processes governing phosphorus availability in temperate soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29(1): 15–23.
- [60] MCDOWELL R, DODD R, PLETNYAKOV P, et al. The ability to reduce soil legacy phosphorus at a country scale[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2020: 6.
- [61] RECENA R, DÍAZ I, DEL CAMPILLO M C, et al. Calculation of threshold Olsen P values for fertilizer response from soil properties[J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2016, 36(4): 1–8.
- [62] SHAFQAT M N, PIERZYNSKI G M. The Freundlich adsorption isotherm constants and prediction of phosphorus bioavailability as affected by different phosphorus sources in two Kansas soils[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 72–80.
- [63] NAIR V D. Soil phosphorus saturation ratio for risk assessment in land use systems[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2014, 2: 6.
- [64] LE NOË J, ROUX N, BILLEN G, et al. The phosphorus legacy offers opportunities for agro-ecological transition (France 1850–2075)[J]. *Environmental Research Letters*, 2020, 15(6): 064022.
- [65] 孙波, 廖红, 苏彦华, 等. 土壤-根系-微生物系统中影响氮磷利用的一些关键协同机制的研究进展[J]. *土壤*, 2015, 47(2): 210–219.
- SUN B, LIAO H, SU Y H, et al. Advances in key coordinative mechanisms in soil-root-microbe systems to affect nitrogen and phosphorus utilization[J]. *Soil*, 2015, 47(2): 210–219.
- [66] BÜNEMANN E K. Assessment of gross and net mineralization rates of soil organic phosphorus: A review[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2015, 89: 82–98.
- [67] OEHL F, FROSSARD E, FLIESSBACH A, et al. Basal organic phosphorus mineralization in soils under different farming systems[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2004, 36(4): 667–675.
- [68] JARVIE H P, SHARPLEY A N, BRAHANA V, et al. Phosphorus re-

- tention and remobilization along hydrological pathways in karst terrain [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(9):4860–4868.
- [69] BARCALA V, ROZEMEIJER J, OSTÉ L, et al. Processes controlling the flux of legacy phosphorus to surface waters at the farm scale[J]. *Environmental Research Letters*, 2020, 16(1):015003.
- [70] NEIDHARDT H, SCHOECKLE D, SCHLEINITZ A, et al. Biogeochemical phosphorus cycling in groundwater ecosystems: Insights from South and Southeast Asian floodplain and delta aquifers[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 644:1357–1370.
- [71] INAMDAR S, SIENKIEWICZ N, LUTGEN A, et al. Streambank legacy sediments in surface waters: Phosphorus sources or sinks?[J]. *Soil Systems*, 2020, 4(2):30.
- [72] HAYGARTH P M, JARVIE H P, POWERS S M, et al. Sustainable phosphorus management and the need for a long-term perspective: The legacy hypothesis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15):8417–8419.
- [73] MENG C, LIU H Y, LI Y Y, et al. Landscape patterns of catchment and land-use regulate legacy phosphorus releases in subtropical mixed agricultural and woodland catchments[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 804:150055.
- [74] KUSMER A S, GOYETTE J O, MACDONALD G K, et al. Watershed buffering of legacy phosphorus pressure at a regional scale: A comparison across space and time[J]. *Ecosystems*, 2019, 22(1):91–109.
- [75] MCCRACKIN M L, MULLER-KARULIS B, GUSTAFSSON B G, et al. A century of legacy phosphorus dynamics in a large drainage basin[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2018, 32(7):1107–1122.
- [76] CHEN D J, ZHANG Y F, SHEN H, et al. Decreased buffering capacity and increased recovery time for legacy phosphorus in a typical watershed in eastern China between 1960 and 2010[J]. *Biogeochemistry*, 2019, 144(3):273–290.
- [77] MOTEW M, CHEN X, BOOTH E G, et al. The influence of legacy P on lake water quality in a Midwestern agricultural watershed[J]. *Ecosystems*, 2017, 20(8):1468–1482.
- [78] SCHIPPERS P, VAN DE WEERD H, DE KLEIN J, et al. Impacts of agricultural phosphorus use in catchments on shallow lake water quality: About buffers, time delays and equilibria[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 369(1/2/3):280–294.
- [79] HARRISON J A, BEUSEN A H W, FINK G, et al. Modeling phosphorus in rivers at the global scale: Recent successes, remaining challenges, and near-term opportunities[J]. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2019, 36:68–77.
- [80] LI H, HUANG G, MENG Q, et al. Integrated soil and plant phosphorus management for crop and environment in China: A review[J]. *Plant and Soil*, 2011, 349(1):157–167.
- [81] HOU Y, MA L, GAO Z L, et al. The driving forces for nitrogen and phosphorus flows in the food chain of China, 1980 to 2010[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2013, 42(4):962–971.
- [82] JIANG S Y, YUAN Z W. Phosphorus flow patterns in the Chaohu watershed from 1978 to 2012[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24):13973–13982.
- [83] REDDY K R, NEWMAN S, OSBORNE T Z, et al. Phosphorous cycling in the greater everglades ecosystem: Legacy phosphorous implications for management and restoration[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, 41(S1):149–186.
- [84] PENN C, MCGRATH J, BOWEN J, et al. Phosphorus removal structures: A management option for legacy phosphorus[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 69(2):51A–56A.
- [85] MUENICH R L, KALCIC M, SCAVIA D. Evaluating the impact of legacy P and agricultural conservation practices on nutrient loads from the Maumee River watershed[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(15):8146–8154.
- [86] QIN Z X, SHOBER A. The challenges of managing legacy phosphorus losses from manure-impacted agricultural soils[J]. *Current Pollution Reports*, 2018, 4(4):265–276.
- [87] 崔虎, 王莉霞, 欧洋, 等. 湿地生态系统磷迁移转化机制研究进展[J]. 水生态学杂志, 2020, 41(2):105–112. CUI H, WANG L X, OU Y, et al. Research progress on phosphorus migration and transformation in wetland ecosystem[J]. *Journal of Hydroecology*, 2020, 41(2):105–112.
- [88] MOUCHOS E M, JHONES P J, BUSS H L, et al. Geochemical cycling in aquifers contributes to the transport, storage and transfer of anthropogenically-derived phosphorus to surface waters[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2022:1417.
- [89] 高扬, 于贵瑞. 流域生物地球化学循环与水文耦合过程及其调控机制[J]. 地理学报, 2018, 73(7):1381–1393. GAO Y, YU G R. Biogeochemical cycle and its hydrological coupling processes and associative controlling mechanism in a watershed[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2018, 73(7):1381–1393.
- [90] ROWE H, WITHERS P J A, BAAS P, et al. Integrating legacy soil phosphorus into sustainable nutrient management strategies for future food, bioenergy and water security[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2016, 104(3):393–412.
- [91] POWERS S M, BRUULSEMA T W, BURT T P, et al. Long-term accumulation and transport of anthropogenic phosphorus in three river basins[J]. *Nature Geoscience*, 2016, 9(5):353–356.
- [92] LAM Q D, SCHMALZ B, FOHRER N. The impact of agricultural best management practices on water quality in a North German lowland catchment[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 183(1):351–379.
- [93] SHEN Z Y, LIAO Q, HONG Q, et al. An overview of research on agricultural non-point source pollution modelling in China[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 84:104–111.
- [94] DOODY D G, WITHERS P J A, DILS R M, et al. Optimizing land use for the delivery of catchment ecosystem services[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2016, 14(6):325–332.

(责任编辑:李丹)