

doi:10.11988/ckyyb.20241043

2025, 42(12): 57-64

氮素污染滞后现象的影响因素与定量评估方法 研究进展

李淑豪¹, 刘志红^{1,2}, 宋长春^{1,2}

(1.大连理工大学 建设工程学院, 辽宁 大连 116024; 2.大连理工大学 海岸和近海工程国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:水环境氮污染治理管控已成为环境科学领域的研究热点。然而污染治理措施制定与措施生效之间常存在时间滞后的问题,当前学界普遍认为其原因在于历史输入的氮素仍以生物地球化学遗留氮或水文遗留氮的形式滞留在流域内,将持续影响当前地表水质。因此,掌握氮素输出对输入的滞后响应规律便成为精准治氮的关键一环。然而,现行的水文模型常忽略或简化这一过程。介绍了氮素污染治理滞后现象的影响因素及滞后时间与遗留负荷的定量评估方法的近期进展,提出现有模型在量化遗留氮空间分布特征上还存在不足,建议在氮素溯源基础上增加对于氮素输出途径的了解,建立源-径耦合的氮素输出模型,以求在短时间内以最小资金投入实现水质的迅速提升。

关键词:面源污染;总氮治理;滞后现象;地下水污染;遗留氮

中图分类号:X522

文献标志码:A

文章编号:1001-5485(2025)12-0057-08

Review of Influencing Factors and Quantitative Evaluation Methods of Legacy Effect in Nitrogen Pollution

LI Shu-hao¹, LIU Zhi-hong^{1,2}, SONG Chang-chun^{1,2}

(1.School of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2.State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: [Objective] This study examines the legacy effect in aquatic nitrogen pollution control, emphasizing the role of historically accumulated nitrogen. It reviews advanced methods for quantifying lag times and legacy loads, aiming to provide a scientific basis for more precise nitrogen management. [Methods] Based on a literature review, this study analyzed nitrogen fate and transport processes, focusing on biogeochemical and hydrological legacy nitrogen. It evaluated current quantification approaches and the limitations of hydrological models. [Results] The analysis indicated that historically accumulated nitrogen could remain in watershed soils and groundwater in various forms, constituting a persistent pollution source that prevented an immediate response to management measures. Although recent research made some progress in quantifying lag times and legacy loads, current hydrological models still exhibited significant shortcomings in accurately characterizing the spatial distribution of legacy nitrogen, which limited the predictive capabilities for the lagged nitrogen response. [Conclusion] The study concludes that, to overcome the limitations of current models and effectively address the challenge posed by lag time in nitrogen pollution management, future research should focus on establishing a source-pathway coupled model for nitrogen export. This model integrates precise source identification with advanced simulation of export pathways, thereby providing a critical tool for achieving precise nitrogen management and rapid water quality improvement with minimal investment.

Key words: nonpoint source pollution; total nitrogen treatment; legacy effect; groundwater pollution; legacy nitrogen

收稿日期:2024-10-09;修回日期:2025-04-03

基金项目:国家自然科学基金项目(2022YFC3201902)

作者简介:李淑豪(2000-),男,黑龙江齐齐哈尔人,硕士研究生,研究方向为流域管理与保护。E-mail:lishuhao2000@mail.dlut.edu.cn

通信作者:刘志红(1987-),男,河南焦作人,副教授,博士,研究方向为流域污染溯源与智慧化管控。E-mail:zhliu@dlut.edu.cn

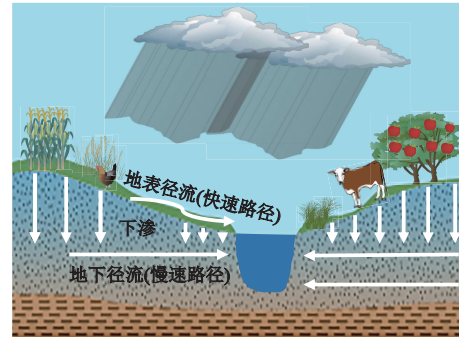
0 引言

在全球范围内,人为氮素输入的增加造成了全球水生生态系统健康退化、富营养化和水生生态系统缺氧等水环境问题^[1],农业氮素面源污染正在成为水体污染的主要原因。2023年,中国氮肥总施用量已达1 603.3万t。氮肥的过量施用导致氮素在包气带中的积累,遇强降雨时快速随壤中流汇流至地表水或向下沥滤至地下水中,引起地表水与地下水总氮超标问题,造成严重面源污染^[2]。世界各国均意识到从源头减少人为氮素输入的重要性,并开展了多项水环境治理行动^[3-4]。在我国,生态环境部等5部门于2022年联合印发了《农业农村污染治理攻坚战行动方案(2021—2025年)》,提出“实施化肥农药减量增效行动”“到2025年,农村环境整治水平显著提升,农业面源污染得到初步管控”,以期通过限制氮素输入实现水质提升目标。因此,厘清流域氮素输入与输出的响应关系便成为面源污染管控措施快速见效的关键所在。

然而,尽管采取了严厉的管控措施,在世界各地均出现了管控措施的实施与生效之间存在一定时间滞后的现象^[3-4],短则几个月,长则可达数十年^[5]。这一滞后现象体现了氮素输入与输出间复杂的响应关系。目前研究普遍认为这种滞后现象的成因在于长期的氮收支不平衡使得流域中形成了一个储存大量“遗留氮”^[5-10]的氮库,在生物地球化学因素与水文因素共同影响下对氮素的输入信号起到了调节器的作用,造成了管控措施实施与生效的时间差(图1)。根据赋存形态不同,遗留氮可分为两大类:一部分以有机态形式存在土壤基质中,称为生物地球化学遗留氮,其通过漫长的生物地球化学过程转化为溶解态;另一部分直接以溶解态(主要以硝酸盐形式存在)形式赋存于非饱和带和地下水中,与生物地球化学遗留氮经硝化作用形成的硝态氮一同经长时间迁移最终排泄至河流,称为水文遗留氮^[11]。由于土壤有机氮的矿化与溶解态氮随地下水运移均需要漫长时间,当富含硝酸盐的地下水与河流存在明确的补给关系时,河流水质将受到几个月甚至数十年以前流域历史氮素输入量的影响,这也意味着当前实施的管控措施也需要经历同样长的时间才能生效。

迄今为止,我国学界对氮素污染滞后现象的研究还比较少,且尚缺乏将研究成果转化为政策与实践的成功案例。因此,如何量化这一滞后现象并在

管理实践中加以考虑便成为流域管理中的一项重大挑战。本文拟通过对滞后现象的影响因素及滞后时间与遗留氮负荷的定量评估方法开展系统述评,以求增进对流域氮素输出滞后现象的认识,为提高流域污染管控的科学性提供参考。



注:白色箭头表示氮随地表或地下径流的迁移。

图1 滞后现象成因示意图

Fig.1 Formation of legacy effect

1 滞后现象的影响因素

在全球范围内,氮素输出特征受地形地貌、气候水文、水文地质条件、土地管理等因素影响而表现出时空差异性^[1,9,11]。归结起来,通过控制土地利用方式^[7]、地下水补给-径流-排泄条件^[12-14]等因子对氮素的输入与输出的影响,进而决定滞后现象的发生与否(图2)。然而,滞后现象是上述各因素耦合作用的结果,不能仅凭单一因素对某流域是否存在遗留氮库下结论,关于河流系统中各因素对氮素滞后现象的影响迄今为止尚缺乏系统研究。因此,探索哪一个或者哪些因素是决定流域乃至全球尺度滞后现象的核心要素仍是迫切需要解决的问题。笔者将对当前学界关于各因素对氮素滞后现象影响的认识逐一述评。

1.1 土地利用方式

土地利用方式对滞后现象的影响具体体现在影响氮素的输入与输出两方面。在氮素输入方面,作物类型^[12]、种植方式^[12]、耕作历史长短^[7]等因素直接影响氮素在土壤中的积累。通常认为作物吸收氮素较少、耕作历史较长的流域较易发生氮素滞后现象^[5,15]。如 Ilampooranan 等^[12]比较了玉米连作与玉米-大豆轮作情景下的土壤有机氮积累量,发现玉米连作更易导致氮素在土壤中的积累。Webster 等^[16]分析了阿巴拉契亚山脉南部9个小流域的溶解态无机氮(Dissolved Inorganic Nitrogen, DIN)负荷与各流域森林覆盖率的关系后,发现DIN负荷与流域森林覆盖率呈负相关关系。Schilling 等^[17]分析

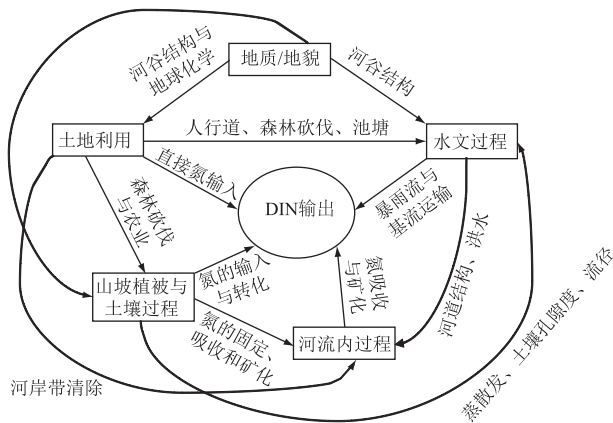


图 2 河流出口断面溶解态无机氮 (DIN) 浓度与输出的影响因素 (修改自文献 [16])

Fig.2 Factors influencing dissolved inorganic nitrogen (DIN) concentration and output at river outlets (modified from reference [16])

了实施退耕还草工程流域地表水水质情况与土地利用方式转变的关系,发现溪流中硝酸盐的减少与距溪流最近草地地下水运移时间成正比。Ascott 等^[7]构建了一个全球尺度的数值模型,并将其与已公布的硝酸盐沥滤、地下水深度、补给率和孔隙度等数据集联系起来,量化了全球包气带硝酸盐储量,发现北美洲、欧洲、东亚等拥有较长耕作历史的地区单位面积硝酸盐储量最大。在氮素输出方面,流域景观分散程度与形状通过控制遗留氮素的输出情况影响氮素滞后现象,一般认为景观较为集中、形状较为复杂的下垫面条件将抑制氮素释放。Meng 等^[18]比较了 8 个土地利用情况各异的流域遗留氮的输出情况,发现较高的景观斑块分散性和异质性与较低的形状复杂性都将促进遗留氮的释放。综上所述,各因素间的复杂耦合关系使得定量分析土地利用方式与遗留氮之间定量响应关系非常困难。

1.2 地下水补给-径流-排泄条件

由地下水维持的基流是河道流量的重要组成部分^[19],也是遗留氮素的主要输出途径^[20-22]。一般认为若地下水补给-径流-排泄条件有利于形成地下好氧区或有助于增加地下水在氧化区的滞留时间,则更易导致硝酸盐的积累^[13,23-24]。这是因为硝态氮仅能以发生反硝化反应的方式才能从流域中被永久清除,否则将仍然滞留在流域中^[23-24],而反硝化反应在有氧条件下被抑制,造成水文遗留氮的积累。因此,地下水泄流量及其占河流流量之比(以“基流指数”表示)、地下氧化还原环境、地下水运移时间等因子将通过控制硝酸盐的迁移转化,进而影响水文遗留氮输出。如 Van Camp 等^[25]模拟了不同地下氧化区厚度下的基流硝酸盐负荷,发现只有在在

氧化区较厚、且地下水主要从氧化区流入河流的情况下,地下水运移时间才对基流硝酸盐负荷有重要影响。Tesoriero 等^[13]比较了美国 7 个基流指数不同的流域对氮素滞后效应的脆弱性影响,推测基流指数适中的流域更有可能同时拥有充足的电子供体和硝酸盐来促进反硝化作用,不易受氮素滞后效应的影响,而在基流指数过高或过低的流域,反硝化作用可能因电子供体或硝酸盐量受限而受到抑制,因此受氮素滞后效应影响较为明显。在后续研究中, Tesoriero 等^[24]比较了硝酸盐在不同水文地质背景下反硝化作用的强弱,发现细粒为主的含水层中较易形成缺氧条件,因此反硝化速率更高。然而,反硝化率是反硝化速率与地下水运移时间共同作用的结果^[21],而反硝化速率常为随温度变化的函数^[22]。在气候类型表现为雨热不同期的流域(如地中海地区),枯水季时温度高且河流流量大多来自地下水运移时间较长的年老地下水,反硝化作用常被抑制;而在雨热同期的流域(如季风气候区),冬季反硝化速率较低,但河流流量几乎全部来自年老地下水的补给,故不能简单臆测冬季反硝化率低于夏季,必须结合实际情况具体分析后才可能得出可靠的结论^[26-27]。

2 滞后时间的定量评估

传统观念(如霍顿产流模型与蓄满产流模型)假定降雨-径流事件所产生的径流主要来自降雨。然而,许多学者观测到在一些流域中(尤其是小型流域),地表径流中的被动示踪剂(如同位素等)未出现随降水量的增加而被稀释的现象,将其命名为“旧水悖论”。旧水悖论的提出质疑了传统产流观念的可靠性^[28],学界开始意识到产流过程未必由新近降雨的事件水所主导^[29-30],并提出了流速驱动、波速驱动的概念。Hrachowitz 等^[31]以弹珠游戏为例阐释了水文系统中流速驱动与波速驱动的区别(图 3):假定黑球 t_1 时输入系统中,其对系统造成的干扰以一定的速度传播,于是“储存”的最后一个白球在 t_2 时输出系统,这便是波速驱动。随着后续不断有白球输入系统,黑球在系统中逐渐运移,直至 t_5 时才从系统中释放出来,称作流速驱动,便是管控目标水体水质改善相对于管理措施的实施存在时间滞后的潜在原因。对于这段滞后时间,当前主要有两类定量评估方式,一类借助地下水动力学法或示踪剂法等估计流域的地下水运移时间间接评估滞后时间;另一类基于长序列监测数据,通过分析数据中的

周期性规律直接评估滞后时间。两类方法主要成果及进展如下。

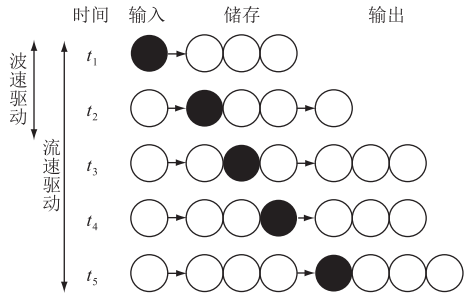


图3 流速驱动与波速驱动的区别(修改自文献[31])

Fig.3 Difference between velocity-driven and celerity-driven flow (modified from reference [31])

2.1 基于地下水运移时间的间接评估方法

当前,学界普遍认为地下水汇流的长历时是滞后时间的主要原因^[32-34]。因此,科学地对地下水运移时间开展量化评估便尤为重要。当前用于计算地下水运移时间的方法大致有地下水动力学法和示踪法两类。对于基于地下水动力学法,其最大挑战在于克服含水层参数空间变异性与有限的计算资源之间的矛盾,找到一种能根据流域属性估算地下水流经时间的高效、低成本的方法^[35]。典型方法包括解析法^[36]、地理信息系统(Geographic Information System, GIS)法^[37]与 MODFLOW (Modular Three-Dimensional Finite-Difference Ground-Water Flow Model) 模型法^[38] 3种方法计算地下水运移时间分布。Ilampooranan 等^[12] 基于 GIS 法对 SWAT (Soil And Water Assessment Tool) 模型进行了改进,该模型考虑了土壤和地下水中遗留的营养物质积累所产生的时间滞后。在上述3种方法中,解析法复杂程度最低,GIS法居中,而 MODFLOW 模型法需要大量实地数据和计算资源。尽管3种方法的复杂程度、模型假设和设置以及输入数据要求不同,但计算得到的地下水运移时间分布结果非常接近^[35],因此,对于难以应用 MODFLOW 模型获得地下水流场的大中型流域而言,亦可使用解析法或 GIS 法求解地下水运移时间分布,以求快速支持流域管理科学决策。

此外,基于示踪技术的地下水运移时间评估方法在氮素滞后效应中的应用也是当前研究热点之一^[39]。理想的示踪剂有以下特征:在输入和输出通量中都易于取样与分析;化学性质保守或以已知速率衰减;对蒸发和根系吸水是被动的;不与土壤基质发生积极相互作用(如吸附、离子交换等);天然存在于降水中;具有足够的可变性,以区分不同时间尺度的降水(由于输入的可变性或由于衰减/活

性)^[34]。当前研究中常将 SF₆、CFCs、³H、¹⁸O、惰性气体作为示踪剂输入到集合参数模型中,求解水质点集合体在含水层中的滞留时间^[40-42]。如 Brkić 等^[43] 应用集合参数模型比较了地下水硝酸盐浓度对应的补给年份与农业硝酸盐压力的历史数据,识别出了二者间相近的时间变化趋势。近年来,也有部分学者将 Kirchner^[44] 开发的正弦波拟合法、集合水文分割方法^[45] 与遗留氮研究相结合,这2种方法关注的是来自新近降水的“年轻水分数”,只需采集地表水与降水样品,因此在缺少民用井且不易打观测孔的山地丘陵流域应用前景广阔。

集水区年龄选择(StorAge Selection, SAS)函数旨在描述流域如何为其产生的径流提供不同年龄的水,从而调节径流的化学成分。在过去10a中,SAS函数的研究取得了重大进展^[34,29,46]。近年来,一些学者将 SAS 函数引入至遗留氮研究中,如 Nguyen 等^[47] 修改了 mHM-Nitrate (mesoscale Hydrological Model-Nitrate) 模型的地下水硝酸盐存储模块,提出了一种能够模拟硝酸盐在流域尺度的波速驱动和流速驱动迁移的 mHM-SAS (mesoscale Hydrological Model- StorAge Selection) 耦合模型,为定量评估流域硝酸盐的输入与输出提供了新方法,并成功应用于德国的数十个流域的遗留氮研究^[4]。

2.2 基于长序列监测数据的直接评估方法

基于地下水运移时间的间接评估方法未深究滞后现象的内在原因,而是通过揭示数据序列中存在的周期性规律,量化氮素输出的滞后效应(在一些文献中也被称为“记忆效应”)。由于该类方法受到数据序列长度的限制,近年来只有少量研究应用了这类方法。如 Chen 等^[48] 基于交叉相关分析方法分析了永安流域近30a的氮素输出与净人为氮素输入(Net Anthropogenic Nitrogen Input, NANI)时间序列,发现二者间存在约7a的时间滞后。Kirchner 等^[49] 应用光谱分析方法评估了英国威尔士中部一个源头小流域降水与径流中氯化物浓度观测记录中的“记忆”关系,研究发现当前溪流中氯化物浓度水平实质上包含了对过去降水输入的记忆。Worrall 等^[50] 应用自回归模型对低地农业集水区硝酸盐浓度的时间序列进行分析,识别出了硝酸盐浓度对12个月或6个月前浓度的记忆效应。上述方法的优点在于无需开展复杂的流域建模,因此该类方法可应用于具备长期水量水质观测数据且水文地质条件复杂的流域。

3 遗留氮负荷的定量评估

氮素的滞后输出是由大量负荷经流速较慢的地

下径流运移进入接纳水体导致的^[51]。因此,量化氮素输入与输出响应关系的核心在于确定河流负荷在不同输出途径(直接径流与基流)间的分配。根据评估方法所依据的原理,可将遗留氮定量评估模型分为基于水文与生物地球化学过程模型与基于输入与输出关系分析的经验模型,两类模型主要研究成果及进展如下。

3.1 过程模型

由 Van Meter 等^[3]开发的氮的长期营养轨迹探索(Exploration of Long-tErM Nutrient Trajectories for Nitrogen, ELEMeNT-N)模型是首个探索遗留氮问题设计的过程模型(图 4)。该模型可耦合长期流域土地利用轨迹和源区氮损失函数,明确考虑了各种地貌中的氮生物地球化学过程以及土地利用变化的影响,既考虑了当年的输入量,也考虑了遗留氮储量在驱动当前营养通量方面的作用。因此,该模型可有效区分生物地球化学和水文滞后时间,并能描述流域尺度上遗留氮储存的空间异质性。在土壤有机氮(Soil Organic Nitrogen, SON)动力学方面,ELEMeNT-N 模型用一个固定值描述土壤 SON 矿化速率,然而 SON 矿化速率常随温度改变而变化^[52]。在对该模型的最新修改中,Zhou 等^[14]将 SON 矿化速率参数修改为随年平均温度变化的函数,这也是 ELEMeNT-N 模型在国内流域的首次应用。

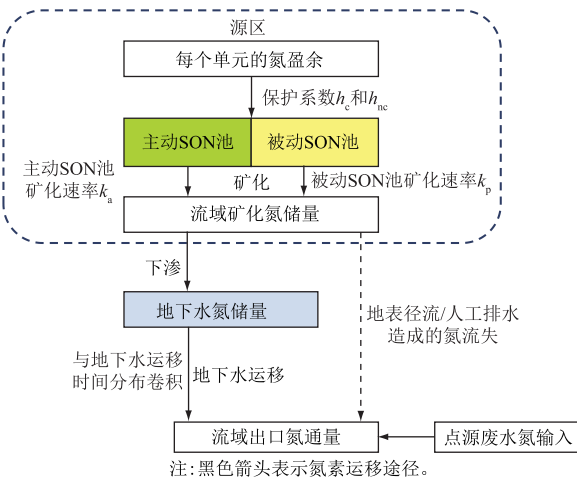


图 4 ELEMeNT-N 模型结构(修改自文献[3])

Fig.4 Structure of ELEMeNT-N model (modified from reference [3])

前文所述的 mHM-SAS 模型^[47]是另一个为解决遗留氮问题的流域模型(图 5),该模型耦合了 mHM 水文模型^[53]、HYPE (Hydrological Predictions for the Environment)模型的土壤氮模块^[54]以及具有年龄选择功能的 SAS 函数^[46],并使用指数分布或贝塔分布描述对流域水龄的选择方式。目前,该模型尚未在国

内流域得到应用。不同于 ELEMeNT-N 模型,mHM-SAS 模型通过改变参数描述其对年老地下水或年轻水的偏好,而 ELEMeNT-N 模型使用指数分布刻画地下水运移时间概率密度分布情况。需要指出的是,ELEMeNT-N 模型与 mHM-SAS 模型均为集总式模型,对遗留氮的空间分布特征描述能力尚有待提升。

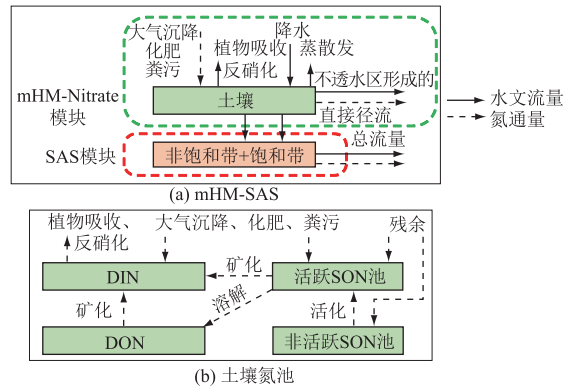


图 5 mHM-SAS 模型结构(修改自文献[47])

Fig.5 Structure of mHM-SAS model (modified from reference [47])

3.2 经验模型

NANI 法是氮收支估算的最有效的方法之一,在世界各地均得到了成功应用。但这类方法通常假定土壤、含水层和生物量的氮状态处于稳定状态(至少在多年期内),因此限制了其对长期输入变化作出响应的能力。为克服这一限制,Chen 等^[48]将交叉相关分析引入 NANI 法并识别出了氮素输出的滞后时间。然而,该方法本质上并非基于物理化学过程,无法考虑或区分流域内的生物地球化学和水文时滞,也无法预测输出将如何随输入的改变而随之变化。

此外,诸多学者应用不同的负荷图分割方法区分河流氮负荷中来自直接径流和基流的部分^[21-22],该类方法无法直接估计滞后期的长短,必须独立估算地下水运移时间,且不能刻画土壤生物地球化学遗留氮的矿化过程与水文遗留氮的运移过程。相较于过程模型,负荷图分割法对数据量要求最低,只需要获得河流氮素浓度和流量,而这两类数据通常较易获得^[55],且该方法操作简单,较适合作为判断缺乏长期监测资料的河流是否发生氮素滞后输出现象的依据。

4 结束语与展望

氮素滞后现象的本质是土壤与地下水氮污染的“历史欠账”在当前的体现。生态环境治理是一项

系统性工程,历史污染与当前污染的责任如何分配更是其中的重要一环。该研究最大挑战为定量描述污染物来源、分布和输出途径的联系。然而,当前多数研究仅探究了氮素的来源,针对污染物输出途径的研究数量较少。为此,笔者建议从以下几个方面进行后续研究:

(1)应用分布式模型开展遗留氮研究,加强对遗留氮空间分布的认识。如前所述,现行水文模型多不考虑污染物滞后现象,而专为此设计的 ELEM-NT-N 模型与 mHM-SAS 模型均为集总式,难以量化遗留氮的空间分布特征。近期一项研究在 mHM-SAS 模型基础上进行了修改,使其能以半分布式形式应用,增强了其描述空间分布特征的能力。然而,在水文地质环境更为多样的大型流域应用这种方法可能会面临挑战。未来应重点研究如何将分布式水文模型引入遗留氮研究中,以求增进流域管理者对遗留氮空间分布的认识,提升治理措施的针对性。

(2)厘清污染物在不同输出途径上的分配,阐明污染来源与输出途径间的耦合关系。目前,氮氧同位素混合模型与负荷图分割方法的广泛应用促进了学界关于总氮来源与输出途径特征的理解,但多数研究仅单独探究了氮素的来源或输出途径,针对污染来源-输出途径之间耦合关系的研究还不够充分。对氮素输出以快速途径占主导的河流,水质较易随治理措施的实施而迅速提升,反之则需要一定滞后期。在河流氮素输出量由遗留氮素占主导的河流,对地下水汇流的忽视势必造成对流域水质改善所需时间的低估。开展源-径耦合研究有助于科学制定污染治理措施,力求在最短时间内以最小资金投入实现水质改善目标。

(3)量化历史污染与当前污染的贡献,建立合理的奖惩机制。由于土壤与地下水修复工作周期长、成本高,目前仍存在对地下水相关的法律与标准制定相对滞后、地下水污染调查的重视程度与实际投入不足、权责划分不明确等问题。未来研究应基于污染源-径耦合关系,量化历史污染与当前污染各自的贡献,在此基础上建立合理的奖惩机制,避免“前人污染,后人治理”的乱象再次发生。

综上所述,当前我国学界对氮素污染滞后现象的研究尚不充分,未来研究应从遗留氮空间分布特征量化、污染物输出途径识别及其与污染来源的耦合关系分析、历史污染与当前污染的贡献分配三方面开展研究,力求提高治理措施的针对性,提升水生态环境管理效能,最终建立一种短期目标与长期战略兼顾的流域治理新范式。

参考文献(References):

- [1] LIU X, BEUSEN A H W, VAN GRINSVEN H J M, *et al.* Impact of Groundwater Nitrogen Legacy on Water Quality[J]. *Nature Sustainability*, 2024, 7(7): 891-900.
- [2] YANG N, ZHOU P, WANG G, *et al.* Hydrochemical and Isotopic Interpretation of Interactions between Surface Water and Groundwater in Delingha, Northwest China[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 598: 126243.
- [3] VAN METER K J, BASU N B, VAN CAPPELLEN P. TwoCenturies of Nitrogen Dynamics: Legacy Sources and Sinks in the Mississippi and Susquehanna River Basins [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2017, 31(1): 2-23.
- [4] NGUYEN T V, SARRAZIN F J, EBELING P, *et al.* Toward Understanding of Long-term Nitrogen Transport and Retention Dynamics across German Catchments[J]. *Geophysical Research Letters*, 2022, 49(24): e2022GL100278.
- [5] BASU N B, VAN METER K J, BYRNES D K, *et al.* Managing Nitrogen Legacies to Accelerate Water Quality Improvement[J]. *Nature Geoscience*, 2022, 15(2): 97-105.
- [6] VAN METER K J, VAN CAPPELLEN P, BASU N B. Legacy Nitrogen May Prevent Achievement of Water Quality Goals in the Gulf of Mexico [J]. *Science*, 2018, 360(6387): 427-430.
- [7] ASCOTT M J, GOODY D C, WANG L, *et al.* Global Patterns of Nitrate Storage in the Vadose Zone[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1416.
- [8] KUMAR R, HEBE F, RAO P S C, *et al.* Strong Hydroclimatic Controls on Vulnerability to Subsurface Nitrate Contamination across Europe [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 6302.
- [9] CHANG S Y, ZHANG Q, BYRNES D K, *et al.* Chesapeake Legacies: The Importance of Legacy Nitrogen to Improving Chesapeake Bay Water Quality [J]. *Environmental Research Letters*, 2021, 16(8): 085002.
- [10] VAN METER K J, SCHULTZ V O, CHANG S Y. Data-driven Approaches Demonstrate Legacy N Accumulation in Upper Mississippi River Basin Groundwater [J]. *Environmental Research Letters*, 2023, 18(9): 094016.
- [11] LUTZ S R, EBELING P, MUSOLFF A, *et al.* Pulling the Rabbit out of the Hat: Unravelling Hidden Nitrogen Legacies in Catchment-scale Water Quality Models [J]. *Hydrological Processes*, 2022, 36(10): e14682.
- [12] ILAMPOORANAN I, VAN METER K J, BASU N B. A Race Against Time: Modeling Time Lags in Watershed Response [J]. *Water Resources Research*, 2019, 55(5): 3941-3959.
- [13] TESORIERO A J, DUFF J H, SAAD D A, *et al.* Vulnerability

- ty of Streams to Legacy Nitrate Sources[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(8): 3623–3629.
- [14] ZHOU J, WEI Y, WU K, *et al.* Modification of Exploration of Long-term Nutrient Trajectories for Nitrogen (EL-EMeNT-N) Model to Quantify Legacy Nitrogen Dynamics in a Typical Watershed of Eastern China [J]. *Environmental Research Letters*, 2023, 18(6): 064005.
- [15] BASU N B, DESTOUNI G, JAWITZ J W, *et al.* Nutrient Loads Exported from Managed Catchments Reveal Emergent Biogeochemical Stationarity [J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, 37(23): 2010GL045168.
- [16] WEBSTER J R, STEWART R M, KNOEPP J D, *et al.* Effects of Instream Processes, Discharge, and Land Cover on Nitrogen Export from Southern Appalachian Mountain Catchments [J]. *Hydrological Processes*, 2019, 33(2): 283–304.
- [17] SCHILLING K E, WOLTER C F. A GIS-based Groundwater Travel Time Model to Evaluate Stream Nitrate Concentration Reductions from Land Use Change [J]. *Environmental Geology*, 2007, 53(2): 433–443.
- [18] MENG C, LIU H, LI Y, *et al.* Influences of the Landscape Pattern on Riverine Nitrogen Exports Derived from Legacy Sources in Subtropical Agricultural Catchments [J]. *Biogeochemistry*, 2021, 152(2): 161–177.
- [19] XIE J, LIU X, JASECHKO S, *et al.* Majority of Global River Flow Sustained by Groundwater [J]. *Nature Geoscience*, 2024, 17(8): 770–777.
- [20] DELESANTRO J M, DUNCAN J M, RIVEROS-IREGUI D, *et al.* The Nonpoint Sources and Transport of Baseflow Nitrogen Loading across a Developed Rural-urban Gradient [J]. *Water Resources Research*, 2022, 58(7): e2021WR031533.
- [21] MILLER M P, TESORIERO A J, CAPEL P D, *et al.* Quantifying Watershed-scale Groundwater Loading and In-stream Fate of Nitrate Using High-frequency Water Quality Data [J]. *Water Resources Research*, 2016, 52(1): 330–347.
- [22] MILLER M P, TESORIERO A J, HOOD K, *et al.* Estimating Discharge and Nonpoint Source Nitrate Loading to Streams from Three End-Member Pathways Using High-Frequency Water Quality Data [J]. *Water Resources Research*, 2017, 53: 201–216.
- [23] TESORIERO A J, DUFF J H, WOLOCK D M, *et al.* Identifying Pathways and Processes Affecting Nitrate and Orthophosphate Inputs to Streams in Agricultural Watersheds [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38(5): 1892–1900.
- [24] TESORIERO A J, STRATTON L E, MILLER M P. Influence of Redox Gradients on Nitrate Transport from the Landscape to Groundwater and Streams [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 800: 150200.
- [25] VAN CAMP M, DE WAELE J, DE NEVE S, *et al.* Groundwater Inflow in Rivers as a Controlling Factor to Surface Water Nitrate Concentrations and Impact of Groundwater Age Distribution on Response Times for Remediation Strategies [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2021, 241: 103820.
- [26] ZHI W, LI L, DONG W, *et al.* Distinct Source Water Chemistry Shapes Contrasting Concentration-discharge Patterns [J]. *Water Resources Research*, 2019, 55(5): 4233–4251.
- [27] ZHI W, LI L. The Shallow and Deep Hypothesis: Subsurface Vertical Chemical Contrasts Shape Nitrate Export Patterns from Different Land Uses [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 11915–11928.
- [28] KIRCHNER J W. A Double Paradox in Catchment Hydrology and Geochemistry [J]. *Hydrological Processes*, 2003, 17(4): 871–874.
- [29] RINALDO A, BENETTIN P, HARMAN C J, *et al.* Storage Selection Functions: A Coherent Framework for Quantifying how Catchments Store and Release Water and Solutes [J]. *Water Resources Research*, 2015, 51(6): 4840–4847.
- [30] BOTTER G, BERTUZZO E, RINALDO A. Transport in the Hydrologic Response: Travel Time Distributions, Soil Moisture Dynamics, and the Old Water Paradox: A Theory of Transport in the Hydrologic Response [J]. *Water Resources Research*, 2010, 46(3): W03514.
- [31] HRACHOWITZ M, BENETTIN P, VAN BREUKELEN B M, *et al.* Transit Times—The Link between Hydrology and Water Quality at the Catchment Scale: Linking Hydrology and Transit Times [J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, 2016, 3(5): 629–657.
- [32] 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*, 2019, 39(1): 85–96.
- [33] VERO S E, BASU N B, VAN METER K, *et al.* Review: The Environmental Status and Implications of the Nitrate Time Lag in Europe and North America [J]. *Hydrogeology Journal*, 2018, 26: 7–22.
- [34] BENETTIN P, RODRIGUEZ N B, SPRENGER M, *et al.* Transit Time Estimation in Catchments: Recent Developments and Future Directions [J]. *Water Resources Research*, 2022, 58(11): e2022WR033096.
- [35] BASU N B, JINDAL P, SCHILLING K E, *et al.* Evaluation of Analytical and Numerical Approaches for the Estimation of Groundwater Travel Time Distribution [J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 475: 65–73.
- [36] HAITJEMA H M. On the Residence Time Distribution in

- Idealized Groundwatersheds [J]. *Journal of Hydrology*, 1995, 172(1/2/3/4): 127–146.
- [37] SCHILLING K E, SPOONER J. Effects of Watershed-scale Land Use Change on Stream Nitrate Concentrations [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35(6): 2132–2145.
- [38] SCHILLING K E, JINDAL P, BASU N B, *et al.* Impact of Artificial Subsurface Drainage on Groundwater Travel Times and Baseflow Discharge in an Agricultural Watershed, Iowa (USA) [J]. *Hydrological Processes*, 2012, 26(20): 3092–3100.
- [39] BENETTIN P, RINALDO A, BOTTER G. Tracking Residence Times in Hydrological Systems: Forward and Backward Formulations [J]. *Hydrological Processes*, 2015, 29(25): 5203–5213.
- [40] KAANDORP V P, DE LOUW P G B, VAN DER VELDE Y, *et al.* Transient Groundwater Travel Time Distributions and Age-ranked Storage-discharge Relationships of Three Lowland Catchments [J]. *Water Resources Research*, 2018, 54(7): 4519–4536.
- [41] HOFMANN H, NEWBORN D, CARTWRIGHT I, *et al.* Groundwater Mean Residence Times of a Subtropical Barrier Sand Island [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2020, 24(3): 1293–1318.
- [42] HOWCROFT W, CARTWRIGHT I, CENDÓN D I. Residence Times of Bank Storage and Return Flows and the Influence on River Water Chemistry in the Upper Barwon River, Australia [J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 101: 31–41.
- [43] BRKIĆ Ž. Groundwater Age as an Indicator of Nitrate Concentration Evolution in Aquifers Affected by Agricultural Activities [J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 602: 126799.
- [44] KIRCHNER J W. Aggregation in Environmental Systems - Part 1: Seasonal Tracer Cycles Quantify Young Water Fractions, But Not Mean Transit Times, in Spatially Heterogeneous Catchments [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2016, 20(1): 279–297.
- [45] KIRCHNER J W. Quantifying New Water Fractions and Transit Time Distributions Using Ensemble Hydrograph Separation: Theory and Benchmark Tests [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2019, 23(1): 303–349.
- [46] VAN DER VELDE Y, TORFS P J J F, VAN DER ZEE S E A T M, *et al.* Quantifying Catchment-Scale Mixing and Its Effect on Time-varying Travel Time Distributions [J]. *Water Resources Research*, 2012, 48(6): W06536.
- [47] NGUYEN T V, KUMAR R, LUTZ S R, *et al.* Modeling Nitrate Export from a Mesoscale Catchment Using StorAge Selection Functions [J]. *Water Resources Research*, 2021, 57(2): e2020WR028490.
- [48] CHEN D, HUANG H, HU M, *et al.* Influence of Lag Effect, Soil Release, and Climate Change on Watershed Anthropogenic Nitrogen Inputs and Riverine Export Dynamics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5683–5690.
- [49] KIRCHNER J W, FENG X, NEAL C. Fractal Stream Chemistry and Its Implications for Contaminant Transport in Catchments [J]. *Nature*, 2000, 403(6769): 524–527.
- [50] WORRALL F, BURT T P. A Univariate Model Of River Water Nitrate Time Series [J]. *Journal of Hydrology*, 1999, 214(1/2/3/4): 74–90.
- [51] SANFORD W E, POPE J P. Quantifying Groundwater's Role in Delaying Improvements to Chesapeake Bay Water Quality [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23): 13330–13338.
- [52] CLIVOT H, MARY B, VALÉ M, *et al.* Quantifying in Situ and Modeling Net Nitrogen Mineralization from Soil Organic Matter in Arable Cropping Systems [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2017, 111: 44–59.
- [53] KUMAR R, SAMANIEGO L, ATTINGER S. Implications of Distributed Hydrologic Model Parameterization on Water Fluxes at Multiple Scales and Locations [J]. *Water Resources Research*, 2013, 49(1): 360–379.
- [54] YANG X, JOMAA S, ZINK M, *et al.* A New Fully Distributed Model of Nitrate Transport and Removal at Catchment Scale [J]. *Water Resources Research*, 2018, 54(8): 5856–5877.
- [55] NGUYEN T V, KUMAR R, MUSOLFF A, *et al.* Disparate Seasonal Nitrate Export from Nested Heterogeneous Subcatchments Revealed with Storage Selection Functions [J]. *Water Resources Research*, 2022, 58(3): e2021WR030797.