

## 乌江磷浓度与通量变化及来源解析\*

娄保锋<sup>1\*\*</sup>, 黄波<sup>1</sup>, 黄小龙<sup>1</sup>, 邓世江<sup>2</sup>, 卓海华<sup>1</sup>

(1: 生态环境部长江流域生态环境监督管理局监测与科研中心, 武汉 430010)

(2: 四川省广元生态环境监测中心站, 广元 628000)

**摘要:** 磷(P)是长江流域备受关注的污染物。乌江是长江八大支流之一,位于三峡水库近库尾江段。武隆断面是乌江入长江控制断面。对1998—2019时期武隆断面径流量、悬浮泥沙浓度(SS)与输沙量、磷浓度与通量(包括总磷(TP)、溶解态磷(DP)和颗粒态磷(PP))年际变化及季节特征进行研究,并基于河流基流分割原理对磷的来源进行了解析。结果表明,(1)1998—2019年,乌江武隆断面径流量在一定幅度内上下波动,而悬浮泥沙浓度和输沙量下降剧烈。(2)22年来,乌江TP和DP浓度与通量总体上呈先升高后下降的趋势,2009—2013年为磷污染峰值期,TP和DP浓度与通量远高于其它时期。(3)2007年是一个重要的时间节点,该节点前,TP的赋存形态以颗粒态为主,颗粒态磷在总磷中的占比均值为65%;该节点后,TP的赋存形态转变为以溶解态为主,颗粒态磷占比均值下降为16%,相应地,溶解态磷占比由35%上升为84%。水沙条件改变是磷形态发生显著变化的主要驱动力,磷污染程度亦是磷形态变化的重要影响因素。(4)磷通量在年内的季节分布发生了显著变化,丰水期磷通量减少,枯水期磷通量增加。(5)1998—2012、2009—2013和2014—2019年3个时期点源负荷占比分别为23.5%、36.8%和62.1%,呈增加趋势。(6)建议制定适宜的总磷控制目标,结合目前所存在的磷污染风险点,进一步强化监管,侧重源头治理。

**关键词:** 乌江;磷;通量;形态;来源解析

## Variation of phosphorus concentration and flux in Wujiang River entering the Yangtze River and source apportionment\*

Lou Baofeng<sup>1\*\*</sup>, Huang Bo<sup>1</sup>, Huang Xiaolong<sup>1</sup>, Deng Shijiang<sup>2</sup> & Zhuo Haihua<sup>1</sup>

(1: Changjiang Basin Ecology and Environment Monitoring and Scientific Research Center, Changjiang Basin Ecology and Environment Administration, Ministry of Ecology and Environment, Wuhan 430010, P.R.China)

(2: Guangyuan Ecology and Environment Monitoring Center Station, Sichuan Province, Guangyuan 628000, P.R.China)

**Abstract:** Phosphorus is a pollutant of major concern in the Yangtze River basin. The Wujiang River is one of the eight major tributaries of the Yangtze River, and its mouth is downstream of the tail of the Three Gorges Reservoir. The Wulong section is the control section of the Wujiang River entering the Yangtze River. The interannual changes and seasonality of discharge, and the concentration and flux of suspended sediment (SS) and P (including total phosphorus (TP), dissolved phosphorus (DP) and particulate phosphorus (PP)) at the Wulong section from 1998 to 2019 were studied. Based on the principle of river base flow segmentation, P loads from point and non-point sources were analyzed. The results showed that from 1998 to 2019, the discharge fluctuated up and down within a certain range, while the SS concentration and flux decreased sharply. (2) Over the past 22 years, the concentration and flux of TP and DP have shown an overall trend of increasing and then decreasing. Exceptionally high TP and DP concentrations and fluxes were observed during 2009–2013, the so-called peak P pollution period. (3) 2007 was an important time node, before which P was mainly in particulate form, with an average percentage of 65% of TP, and after the node P became mainly in dissolved form, with an average percentage of 84% of TP. The variation in water and sediment conditions was the main reason for the significant change in P form, and the degree of P pollution was another influencing factor. (4) There was a signifi-

\* 2023-08-02 收稿;2023-09-23 收修改稿。

国家自然科学基金长江水科学研究联合基金项目(U2240213)和三峡工程生态与环境监测合同项目(JJ[2015-008], JJ[2015-047], JJ[2016-012])联合资助。

\*\* 通信作者;E-mail: Lbfsdlc@126.com。

cant difference in the seasonal distribution of P flux compared to before, showing a decrease in the wet season and an increase in the dry season. (5) The percentage of point source load in the period 1998–2012, 2009–2013 and 2014–2019 was 23.5%, 36.8% and 62.1% respectively, indicating an increasing trend. (6) It is recommended to set appropriate TP control targets, pay close attention to existing P pollution risk points, and strengthen monitoring and source control.

**Keywords:** Wujiang River; phosphorus; flux; form; source apportionment

对世界范围内的地表水体而言,氮(N)和磷(P)是主要的营养因子<sup>[1-2]</sup>和生态因子,对鱼类、底栖动物群落健康具有显著影响<sup>[3-6]</sup>。美国河流58%的河长因总磷(TP)偏高而评价为劣,43%的河长因总氮(TN)偏高而评价为劣<sup>[7]</sup>;40%的湖泊TP超标,35%的湖泊TN超标<sup>[8]</sup>。我国地表水体富营养化问题亦非常突出<sup>[9-11]</sup>,2021年开展富营养化监测的209个湖库中,富营养化湖泊占27%<sup>[12]</sup>。在长江流域,滇池<sup>[13]</sup>、洪湖<sup>[14]</sup>、巢湖<sup>[15]</sup>、太湖<sup>[16]</sup>、三峡水库支流<sup>[17]</sup>、汉江中下游<sup>[18]</sup>及城市湖泊<sup>[19]</sup>富营养化问题严重,因此,氮磷控制具有重要意义,多数情况下磷控制比氮控制更为重要<sup>[20-23]</sup>。

磷是近20年来长江流域主要超标污染物<sup>[24-25]</sup>,在2016年之后成为长江流域首要超标污染物<sup>[26]</sup>,与流域内初级生产力、湖库营养水平和藻华风险<sup>[27-28]</sup>密切相关,直接关系到长江流域水生生态安全。乌江是长江八大支流之一,位于三峡库区江段右岸,是贵州省境内最大的河流。贵州省有“亚洲磷仓”之称,是我国主要的磷矿资源供应和磷化工基地之一。本世纪初,沿江经济和工业高速发展,废污水排放量增加,磷矿无序开采严重,磷化工发展过程中忽视了环境保护,使乌江磷污染一度呈加重趋势<sup>[29-30]</sup>,在2009–2013年间乌江干流总磷浓度甚至高达0.80~1.20 mg/L<sup>[31-32]</sup>,多次出现磷污染事件<sup>[33]</sup>,严重危害水生态,之后由于监管和治理的加强,磷污染才得以减轻。

磷的生物活性与其形态密切相关<sup>[34-37]</sup>,有学者对个别时段乌江磷形态进行了研究,如宋丹等<sup>[38]</sup>计算得到2008年乌江武隆断面溶解态磷在总磷中的占比平均为73%;熊强等<sup>[31]</sup>计算得到2011年4月和2012年4月武隆以下江段溶解态磷在总磷中的占比在90%~98%之间。污染物通量可以为污染负荷总量控制和管理提供基础信息。王殿常等<sup>[39]</sup>计算得到1997–2002年、2003–2012年和2013–2017年武隆断面总磷通量分别为0.85万、1.20万和0.85万 t/a,但未分析负荷来源及变化原因,其时期划分是基于三峡成库和向家坝成库,未考虑乌江水环境特征的变化;周琴等和向鹏等<sup>[32,40]</sup>基于2009–2014年澄清样测值(术语说明见1.2节)计算得到武隆断面年度磷通量为0.788万~2.365万 t/a。

尽管已有上述研究,但关于乌江磷浓度、通量和形态长时期变化趋势及原因的系统研究不足,在入长江磷负荷来源方面的研究更为缺乏,另外,已有对总磷通量的研究大多基于澄清样测值开展<sup>[32,40]</sup>,而澄清样和原样TP浓度测值往往存在显著差别<sup>[41]</sup>,基于澄清样测值的磷通量计算结果与实际磷通量存在较大偏差。由此,确定本文的研究目的为:系统分析1998–2019年期间乌江磷(TP、DP和PP)浓度、通量和形态的变化趋势及原因,对TP负荷进行归因溯源分析,其结论将有助于认识乌江流域磷污染特征及变化过程,对乌江磷污染控制规划和决策具有重要参考价值。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域和时段

乌江是长江八大支流之一,在长江三峡库区涪陵江段右岸汇入长江,流域面积8.79万 km<sup>2</sup>,源头至入长江口干流全长1037 km(贵州约889 km,重庆约148 km),河源至黔西县化屋基为上游,化屋基至思南为中游,思南至涪陵为下游(图1)<sup>[42]</sup>。2001–2020年期间乌江武隆水文站平均年径流量为458亿 m<sup>3</sup>/a<sup>[43]</sup>。平均年径流量在20亿 m<sup>3</sup>/a以上的一级支流有7条,从上游到下游依次为六冲河、湄江、清水河、濯河、洪渡河、郁江和芙蓉江。自1979年以来,化屋基以下乌江干流共建成运行8座水库,分别为东风水库、索风营水库、乌江渡水库、构皮滩水库,思林水库、沙沱水库、彭水水库和银盘水库,所规划的位居最下游的白马水库正在建设中。库容超过20亿 m<sup>3</sup>的水库为乌江渡水库和构皮滩水库。

乌江干流武隆断面位于重庆市武隆区,在乌江入长江口上游约71 km处。其下游39 km处为三峡水库145 m蓄水位时乌江回水末端——麻柳嘴。

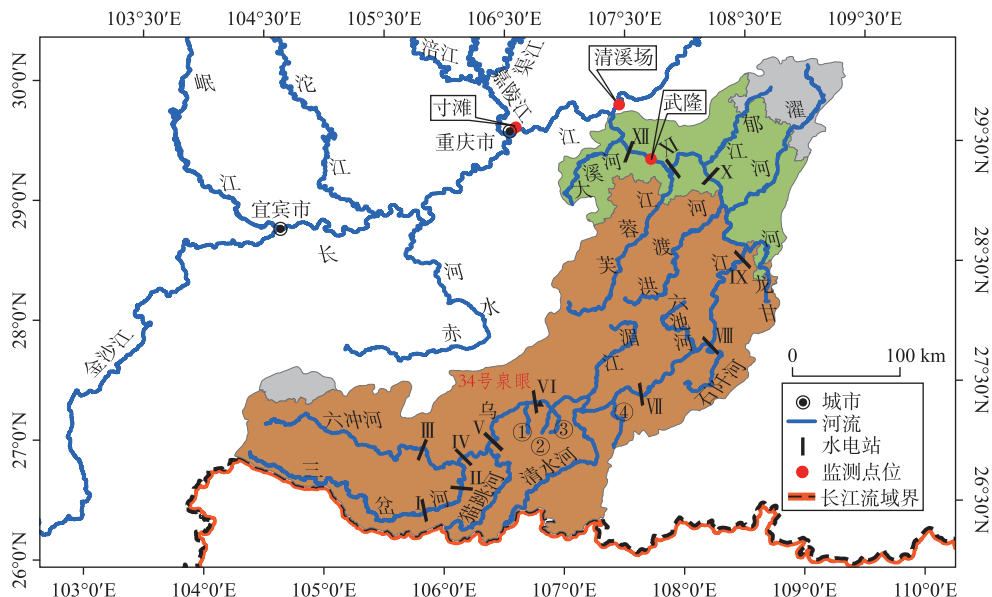


图1 乌江流域和相关监测断面位置(水电站: I-普定; II-引子渡; III-洪家渡; IV-东风; V-索风营; VI-乌江渡; VII-构皮滩; VIII-思林; IX-沙沱; X-彭水; XI-银盘; XII-白马(在建)。河流: ①息烽河; ②洋水河; ③谷撒河; ④瓮安河。

乌江流域棕色区域为贵州省境内,绿色区域为重庆市境内)

Fig.1 Location of Wujiang River watershed and monitoring sections (The brown area in the Wujiang River basin is within Guizhou Province, while the green area is within Chongqing Municipality)

研究时段为1998—2019年,时间跨度为22年。乌江水期划分为:丰水期为6—9月;平水期为4、5、10和11月;枯水期为12月和次年1—3月。

### 1.2 原样、澄清样和清样总磷测值的说明

2002年我国颁布了《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002),取代之前的《地面水环境质量标准》(GB 3838—1988)。GB 3838—2002要求,对COD<sub>Mn</sub>、TP、As、Hg、Pb、Cd和Cr等参数,采样后将水样(称为原样)静置30 min,得到去除沉降物的水样(称为澄清样)进行测定,测得澄清样磷浓度(CP),而GB 3838—1988要求原样混匀后进行测定,测得原样磷浓度(TP)。两种前处理方式不同导致了GB 3838—2002实施前、后受泥沙含量影响较大的水质参数监测值缺乏可比性<sup>[44]</sup>。另外,还有一种水样前处理方式,即将原样用0.45 μm滤膜过滤,所得到的滤液称为清样,针对清样测得的磷浓度为溶解态磷浓度(DP)。对于同一原始水样,TP、CP和DP测值之间的差别随悬浮泥沙浓度升高而增大,具有规律性经验关系<sup>[41]</sup>。

### 1.3 数据来源与分析方法

TP、DP及悬浮泥沙(SS)浓度数据来自长江流域水环境数据库,采样时间为1998—2019年。每月上旬采样1次。采样程序执行《水环境监测规范》(SL 219)。每条断面布设3条垂线(左岸、中泓和右岸),每条垂线布设3个采样点(上、中和下)。质控样品包括现场空白样、现场平行样和加标样。

磷的测定采用钼酸铵分光光度法(GB 11893—1989)(采用过硫酸钾氧化消解)。对同一水样,分别测定TP、DP及CP(本文中未采用)。颗粒态磷浓度PP=TP-DP。DP在TP中的占比表达为 $\lambda(DP/TP)$ ,PP在TP中的占比表达为 $\lambda(PP/TP)$ 。SS测定采用重量法(GB 11901—1989)。径流量和输沙量数据来自《长江泥沙公报》<sup>[43]</sup>。

### 1.4 通量计算方法

河流污染物年度通量为年内12个月的通量之和,月度通量计算方法参见文献[45]。

### 1.5 总磷来源界定方法

污染物来源包括点源和面源,点源指固定位置的污染源,如工业废水和生活污水等定点排污口,而面源主要来源于地表径流(包括城市径流和农田、农业径流)、农村生活和分散式畜禽养殖等。相对于点源,面源负荷的定量化更为复杂和困难,其主要估算方法有面源产排污系数估算法<sup>[46]</sup>、总负荷中点源扣除法、水文分割法<sup>[47-48]</sup>和 SWAT 模型法<sup>[49-50]</sup>等。面源产排污系数法是基于农业、农村生活和散养畜禽等面源类产排污系数和农田面积、化肥使用量、农村人口和畜禽数量等基础资料进行估算;点源扣除法需要在已知总负荷的情况下在相应时期内按一定频率对诸多点源排放的污染负荷进行监测或按照点源产排污系数进行估算,其人力和物力成本较高,计算过程较为复杂;SWAT 模型法需要的参数较多,整个过程亦较为复杂。而水文分割法因简洁、直观而受到欢迎<sup>[47,51-52]</sup>,故本文采用此法界定磷负荷的点源和面源部分。其原理<sup>[48]</sup>为:将总径流分为地表径流和基流两部分,认为基流是河道内常年出现的流量;枯水期陆面难以形成径流,其流量可看作基流,河流磷负荷基本来自点源,而丰水期流量包括基流和地表径流两部分,相应磷负荷来自点源和面源两部分。本项工作中假定年度内点源磷的排放基本恒定,不随季节而变化,即丰水期、平水期和枯水期点源负荷相等。丰水期来自面源的 TP 负荷等于丰水期总负荷扣除点源负荷,即  $L_{\text{丰面}} = L_{\text{丰总}} - L_{\text{丰点}} = L_{\text{丰总}} - L_{\text{枯}}$ ,同理,平水期面源 TP 负荷为  $L_{\text{平面}} = L_{\text{平总}} - L_{\text{枯}}$ ,年度面源负荷为  $L_{\text{年面}} = L_{\text{年总}} - 3L_{\text{枯}}$ 。

关于乌江“磷浓度背景”对计算结果的影响,调阅了长江流域水环境数据库中 1980s 我国工业暴发式增长前较为零散的磷参数监测资料并进行统计分析,并根据已发表文献<sup>[53-54]</sup>的相关内容,获知乌江 TP 浓度背景值约为 0.005 mg/L,经与研究时段内实际浓度的对比,发现如此低的背景浓度基本不会对计算结果和结论产生影响,所以予以忽略。

### 1.6 数据统计方法

采用 Excel 软件进行统计分析。变量变化趋势、两变量间线性关系显著性和两组数据的差异显著性水平判定标准设定为  $P=0.05$ 。

## 2 结果

### 2.1 磷浓度年际及水期变化特征

2.1.1 年际变化和水期特征 22 年来乌江武隆断面年径流量均值为 465 亿  $\text{m}^3/\text{a}$ ,在 287 亿~602 亿  $\text{m}^3/\text{a}$  范围内上下波动(图 2)。丰、平和枯水期径流量均值分别为 246 亿、151 亿和 65 亿  $\text{m}^3$ 。22 年来,SS 下降剧烈( $P<0.0001$ ),大体上分为两个梯度,第一个梯度为 1998—2006 年,SS 浓度最高,均值为 116 mg/L;第二个梯度为 2007—2019 年,SS 浓度均值为 17.2 mg/L,仅为第一个梯度的 15%。3 个水期 SS 浓度均有较大程度的下降,丰、平和枯水期分别下降了 172 mg/L(87%)、96.3 mg/L(86%)和 29.5 mg/L(74%)。乌江泥沙含量的下降跟整个长江流域的情况基本一致。由于大坝的修建和水土保持作用<sup>[55-56]</sup>,长江流域干流和主要支流输沙量和含沙量都呈下降趋势。

1998—2002 年 TP 浓度基本呈下降趋势,之后又呈升高趋势,2009—2013 年 TP 浓度非常高,可称为磷污染峰值期,之后又大幅下降(图 2)。1998—2008 年、2009—2013 年和 2014—2019 年 TP 浓度年均值分别为  $(0.121\pm 0.035)$ 、 $(0.477\pm 0.069)$  和  $(0.140\pm 0.039)$  mg/L,中间时期是前后两个时期的 3.9 和 3.4 倍。2011 年 TP 浓度年均值达历史最高(0.539 mg/L),丰、平和枯水期均值分别于 2012、2009 和 2011 年达历史最高(0.516、0.570 和 685 mg/L)。就水期特征而言,1998—2008 时期,TP 浓度表现为丰水期>平水期>枯水期;2009—2013 时期,TP 浓度为枯水期>丰水期、平水期;2014—2019 时期,TP 浓度水期特征年度之间差异较大。就 TP 达标评价而言(按河流 TP Ⅲ类标准(0.20 mg/L)评价),2009—2013 年 TP 持续性高倍数超标,5 年内乌江水系劣 V 类水质占比分别为 55%、66%、55%、51%、55%<sup>[57]</sup>。而另外两个时期超标情况皆较为少见,以 II~Ⅲ类为主。

将长江干流寸滩作为对照断面,清溪场作为控制断面(图 1),分析 2009—2013 年磷污染峰值期乌江对三峡水库干流 TP 浓度的影响。因寸滩-清溪场江段泥沙含量波动和泥沙淤积对沿程 TP 浓度的影响程度为丰水期>平水期>枯水期,故选择 TP 浓度沿程较为稳定的枯水期进行分析(2001—2008 年枯水期寸滩和清溪场实测 TP 浓度均值分别为 0.101 和 0.104 mg/L)。根据物质守恒原理,2009—2013 年枯水期乌江高磷水

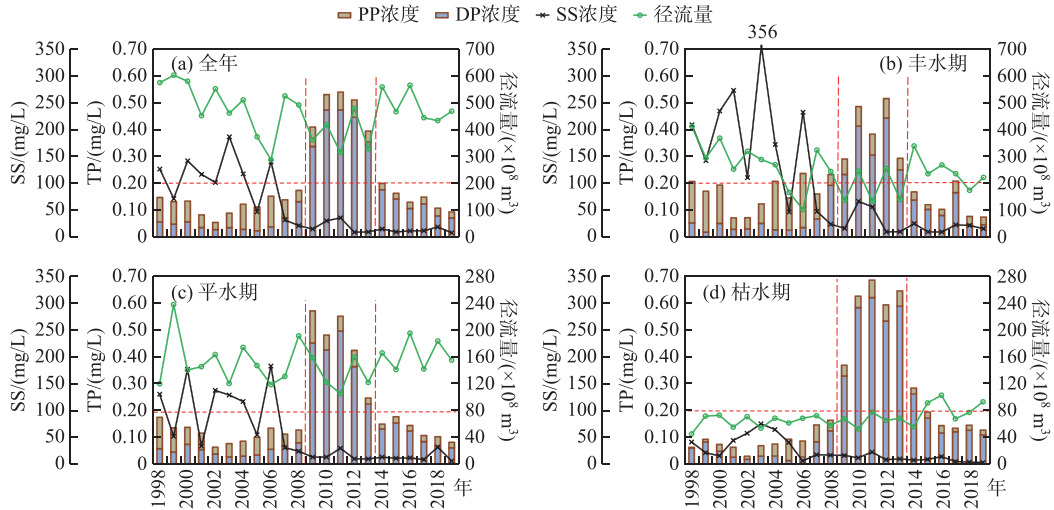


图2 乌江武隆断面径流量、悬浮泥沙浓度和磷浓度(TP、DP和PP)的年度变化趋势  
(TP=DP+PP, 皆未扣除背景浓度; 红色水平虚线表示TP的Ⅲ类标准限值;  
两条红色垂直虚线之间表示磷污染峰值期(2009—2013年))

Fig.2 Interannual variation of runoff and concentrations of suspended sediment, phosphorus (total phosphorus, dissolved phosphorus and particulate phosphorus) at Wulong section in the Wujiang River in a whole year and in wet, normal and dry seasons

汇入所引起的长江清溪场断面TP浓度增量为:  $\Delta\rho_Y = (\rho_W - \rho_Y) \times Q_W / (Q_W + Q_Y)$  (式中,  $\rho$  为TP浓度,  $Q$  为径流量,  $W$  代表乌江,  $Y$  代表长江)。据此计算, 2009—2013年枯水期  $\Delta\rho_Y$  为0.077 mg/L, 而相应时段清溪场断面实测TP浓度均值比寸滩断面高0.068 mg/L, 计算值和实测值基本吻合, 足以说明2009—2013年枯水期乌江对长江TP浓度产生了很大影响。

22年间PP浓度的变化总体上呈减小趋势 ( $P < 0.0001$ ), 1998—2008年、2009—2013年和2014—2019年3个时期的PP浓度年均值分别为  $(0.071 \pm 0.026)$ 、 $(0.060 \pm 0.012)$  和  $(0.024 \pm 0.003)$  mg/L, 第三时期是第一时期的约1/3。2006年PP浓度年均值达历史最高(0.113 mg/L), 丰、平和枯水期均值分别于2006、1998、2005年达历史最高(0.201、0.117和0.079 mg/L)。1998—2008年, 年内PP浓度为丰水期>平水期>枯水期, 该水期特征在2009—2013年和2014—2019年两个时期淡化, 即水期之间PP浓度差别变小。如在1998—2008年, 丰水期PP浓度为枯水期的3.1倍, 而在2014—2019年, 该数值变为1.4倍, 而且PP浓度在年度之间的波动也变小。

DP浓度年度变化趋势不同于PP, 而与TP浓度变化趋势基本一致, 先升高后降低, 1998—2008年、2009—2013年和2014—2019年3个时期DP浓度年均值分别为  $(0.050 \pm 0.031)$ 、 $(0.417 \pm 0.066)$  和  $(0.116 \pm 0.040)$  mg/L, 中间时期是前、后两个时期的8.3和3.6倍。2010和2011年DP浓度年均值达历史最高(0.473 mg/L), 枯水期均值在2011年达历史最高(0.620 mg/L)。2009—2013年磷污染峰值期, DP浓度表现为枯水期>平水期>丰水期, 其均值分别为0.530、0.391和0.329 mg/L。

2.1.2 DP与PP在TP中占比的变化 跟DP或PP浓度相比, DP或PP在TP中的占比  $\lambda(DP/TP)$  或  $\lambda(PP/TP)$  更多地反映了磷在水—固两相之间的分配关系。根据TP、DP和PP浓度计算  $\lambda(DP/TP)$  或  $\lambda(PP/TP)$  并进行年际对比, 结果表明(图3), 2007年是一个重要的时间节点, 该节点前, TP的赋存形态以颗粒态为主,  $\lambda(DP/TP)$  和  $\lambda(PP/TP)$  均值分别为35%和65%; 该节点后, TP的赋存形态转变为以溶解态为主,  $\lambda(DP/TP)$  和  $\lambda(PP/TP)$  均值分别为84%和16%。22年中,  $\lambda(DP/TP)$  最低的时期为2004—2006年, 平均为23%。

## 2.2 磷通量与源解析

2.2.1 磷通量年际变化 磷浓度和通量可以从不同角度反映磷污染<sup>[58]</sup>,前者直接表征污染程度,后者可为污染负荷核算及污染源解析继而为污染控制决策提供基础信息。图4为乌江武隆断面1998—2019年及各水期径流量、输沙量与TP、DP、PP通量年际变化情况。相对于径流量在一定幅度内上下波动,22年来输沙量下降剧烈,最后5年年均输沙量(0.0208万t/a)比最初5年(0.2030万t/a)减少了90%。对比径流量、输沙量和磷通量时间维度上的变化节律可见,水量、沙量、TP通量和PP通量表现为一定程度的“水、沙、磷”同步效应,而且丰水期最强,枯水期最弱。按年度(图4a)观测,22年内有10年(1998、1999、2000、2001、2005、2006、2007、2010、2011和2013年)明显表现为同增同减的节律;按丰水期(图4b)观测,有14年(1998、1999、2001、2005、2006、2007、2010、2011、2012、2013、2014、2015、2018和2019年)表现为同增同减。2007年之后,这种节律性大为减弱,其特征变为TP与DP通量的年际变化趋势基本一致。这说明当悬浮泥沙含量大幅减小之后,其变化在TP通量变化中所起的作用变小,TP通量的变化更多地取决于DP通量的变化。2009—2013年磷污染峰值期,TP和DP通量皆达历史最高水平,最高年通量皆出现于2012年(2.458万和2.114万t)。丰水期TP通量最高值出现于2010年(1.369万t),DP通量最高值出现于2012年(1.172万t);平水期TP和DP通量最高值皆出现于2009年(1.093万和0.848万t);枯水期TP和DP通量最高值皆出现于2011年(0.560万和0.505万t)。

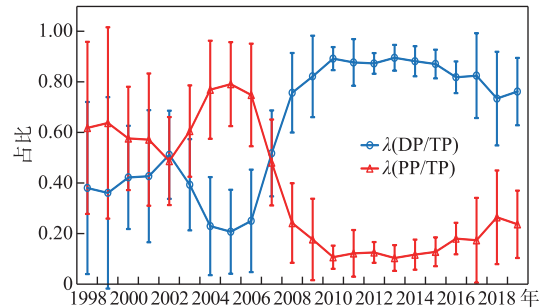


图3 乌江武隆断面溶解态磷占比 $\lambda$ (DP/TP)与颗粒态磷占比 $\lambda$ (PP/TP)的年际变化趋势(图中数据点为均值与标准差)

Fig.3 Interannual variation of  $\lambda$ (DP/TP) and  $\lambda$ (PP/TP) at Wulong section in the Wujiang River (The data points in the figure are the means and standard deviations)

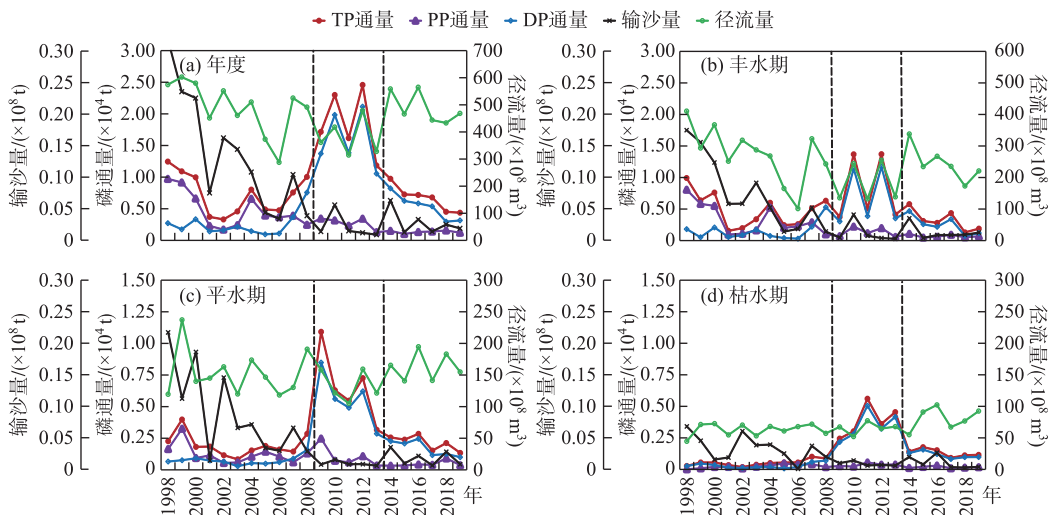


图4 乌江武隆断面径流量、输沙量和磷通量的年际变化趋势(TP、DP和PP通量并未扣除背景负荷;两条黑色垂直虚线之间表示磷污染峰值期(2009—2013年))

Fig.4 Interannual trend of water and sediment discharge, and TP, DP and PP fluxes at Wulong section in the Wujiang River in a whole year and in wet, normal and dry seasons

水期之间对比,大部分年份TP和DP通量为丰水期>平水期>枯水期,但有例外,如2011年丰水期TP

通量低于平、枯水期;2013年丰水期 TP 和 DP 通量低于枯水期,这和磷污染峰值期的特殊水环境形势有关。PP 通量水期特征为丰水期>平水期>枯水期,而且随着悬浮泥沙含量的减少,水期之间 PP 通量的差异变小,如 1998—2000 年丰水期 PP 通量比枯水期高 66 倍,而 2017—2019 年丰水期 PP 通量比枯水期仅高 4 倍。

22 年间,磷通量在年内不同季节间的分配发生了显著变化。丰水期磷通量(TP、DP 和 PP)在年度通量中的占比显著下降( $P<0.0001$ ),丰水期 TP 通量在年度通量中的占比由 80% 下降为约 40%。枯水期磷通量(TP、DP 和 PP)在年度通量中的占比显著升高( $P<0.0001$ ),枯水期 TP 通量在年度通量中的占比由 5% 以下升高为约 20%~30%。

2.2.2 磷负荷年际变化及来源解析 依据河流基流分割原理,对乌江武隆断面年度和丰水期 TP 负荷进行了点源和面源划分(图 5)。1998—2012 年、2009—2013 年和 2014—2019 年 3 个时期点源负荷占比分别为 23.5%、36.8% 和 62.1%,呈增加趋势。年度点源磷负荷最高值(1.081 万 t)出现于 2012 年,面源磷负荷最高值(1.394 万 t)出现于 2010 年。1998—2008 时期,武隆断面面源负荷年际波动远远大于点源负荷,TP 总负荷的年际变化趋势基本上取决于面源负荷的年际变化趋势,而且面源年度负荷主要来自于丰水期。丰水期面源磷负荷年际间波动巨大,将丰水期面源磷负荷年际变化趋势(图 5b)与丰水期径流量和输沙量年际变化趋势(图 4b)对比可见,面源磷负荷受水、沙影响巨大。2009—2013 年磷污染峰值期,面源和点源负荷较之前均有大幅升高,2012—2019 年磷负荷急剧下降,其可能的原因有水量和沙量变化、上游水库对磷的截留和汇水区域磷负荷削减。2012—2019 年水量和沙量年际间基本上是上下波动而非单边增加或减少,所以可以排除。从 2009 年开始算起,乌江干流共建成 4 个水电站,从上到下依次为构皮滩水电站(2009 年)、思林水电站(2009 年)、沙沱水电站(2013 年)和银盘水电站(2011 年),从三峡水库的经验来看,水库的运行可以截留一部分泥沙和其负载的磷<sup>[39]</sup>,但假设乌江 4 个水库的运行大幅度增加了泥沙和磷的截留,则武隆断面 SS 浓度在 2009 年后应单边下降且  $\lambda$ (DP/TP)应单边上升,而实际上并非如此。2012—2019 年,SS 浓度变化不大(图 2), $\lambda$ (DP/TP)则有所下降(图 3),所以上游水库的运行无法解释武隆断面 2012—2019 年磷负荷急剧下降,最合理的解释是磷污染控制取得了显著效果。从枯水期来看,则更有说服力,即使天然河流,枯水期 SS 浓度也会很低,所以水库对泥沙和磷的截留很微弱。由图 4d 可见,即使在枯水期,2012 年后 TP 和 DP 通量也表现为大幅减小趋势,这是水沙条件和水库截留都无法解释的,应归因于磷污染控制效果。此结论可由 3.1 节乌江磷污染治理过程进一步印证。

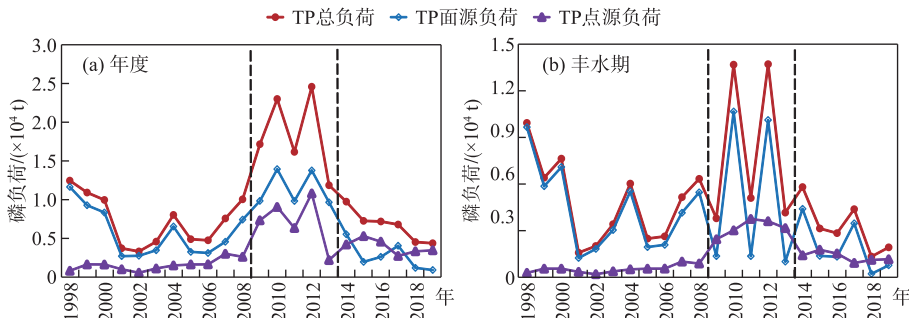


图 5 乌江武隆断面 TP 总负荷、面源负荷和点源负荷 1998—2019 年期间年际变化趋势 (两条黑色垂直虚线之间的时段表示磷污染峰值期(2009—2013 年))

Fig.5 Interannual variation of total loads, diffuse loads and point loads of TP at Wulong section in the Wujiang River during the period of 1998–2019

### 2.3 磷形态变化的驱动力分析

地表水体中,磷在水—固两相间的分配取决于磷在悬浮泥沙上的吸附强度及悬浮泥沙含量。在上覆水体总磷浓度一定的情况下,悬浮泥沙含量越低,单位体积水中悬浮泥沙所提供的对磷的有效吸附位数量越少,则泥沙所吸附的磷在总磷中的占比越小。近百年来,由于水库大坝的修建,北半球河流普遍呈现 SS 浓度降低的趋势<sup>[59]</sup>,如我国长江干流及岷江、嘉陵江、湘江、沅江、汉江和赣江等主要支流<sup>[43]</sup>,美国的

Mississippi 河及其一级支流 Missouri 河<sup>[60]</sup>,从而导致 P 在水固两相之间分配的变化,如我国三峡水库及金沙江梯级水库的形成导致三峡出库南津关断面  $\lambda$  (DP/TP) 由 38% 上升至 74%<sup>[45]</sup>。

1998—2008 年,  $\lambda$  (DP/TP) 随 SS 浓度升高呈下降趋势(图 6)。1998—2019 年,在不考虑 2009—2013 时期高磷污染情况下,可以认为,随着一系列水电站的建成运行,乌江 SS 浓度的下降趋势(图 2)导致  $\lambda$  (DP/TP) 升高和  $\lambda$  (PP/TP) 下降,TP 中有更多比例的磷进入水相。所以,尽管最近几年乌江总磷浓度已降至 2008 年之前的水平,但  $\lambda$  (DP/TP) 和  $\lambda$  (PP/TP) 却并未恢复至 2008 年前的水平(图 3),其根本原因在于水沙条件已不同以往,所以水沙条件改变是磷形态发生显著变化的主要驱动力。

同样的 SS 浓度下,  $\lambda$  (DP/TP) 波动很大(图 6a),尤其是在低 SS 浓度段,如 SS 浓度 < 100 mg/L 的范围内,  $\lambda$  (DP/TP) 有时低至 0.01,有时高至 0.99,说明磷在水—固两相间的分配还受制于其他因素。2009—2013 年,假设磷污染程度未变,根据 2009—2013 年的 SS 和 1998—2008 年的  $\lambda$  (DP/TP)—SS 经验关系(图 6a)可估算 2009—2013 年的  $\lambda$  (DP/TP),其均值为 0.503(图 6b),而由于磷污染程度的增加,2009—2013 年实际  $\lambda$  (DP/TP) 均值为 0.873,说明磷污染程度的增加导致  $\lambda$  (DP/TP) 增加了 0.370。

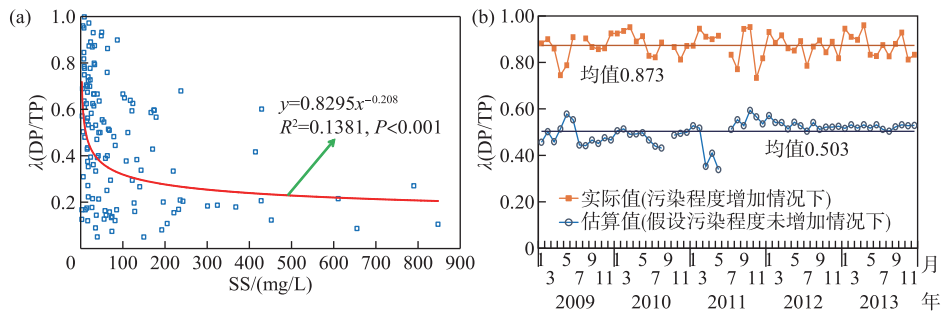


图 6 1998—2008 年溶解态磷在总磷中的占比随悬浮泥沙浓度的变化(a)与 2009—2013 年磷污染程度增加所致  $\lambda$  (DP/TP) 的变化(b)

Fig.6 Variation of  $\lambda$  (DP/TP) with suspended sediment concentration at Wulong section in the Wujiang River during the period of 1998—2008 (a) and variation of  $\lambda$  (DP/TP) resulting from the increase in P pollution during the period of 2009—2013 (b)

为进一步分析 SS 和磷污染程度变化对  $\lambda$  (DP/TP) 的贡献率,选取 2001—2005 年和 2009—2013 年两个 5 年期进行研究,2001—2005 年  $\lambda$  (DP/TP) = 0.390,2009—2013 年  $\lambda$  (DP/TP) = 0.873,后者比前者增加了 0.483。假设磷污染程度未变,SS 浓度由 2001—2005 年的平均 113 mg/L 降至 2009—2013 年的 13 mg/L,使  $\lambda$  (DP/TP) 增加了 0.113,而磷污染程度增大又导致  $\lambda$  (DP/TP) 增加了 0.370,所以相对于 2001—2005 年,2009—2013 年  $\lambda$  (DP/TP) 所增加的 0.483 中,SS 减小的贡献率为 23%,磷污染程度增大的贡献率为 77%。图 2 可进一步佐证磷污染程度的贡献。TP 浓度由 2001—2005 年的 0.091 mg/L 增至 2009—2013 年的 0.480 mg/L,增量为 0.389 mg/L;DP 浓度由 0.030 mg/L 增至 0.421 mg/L,增量为 0.391 mg/L,可见增加的 TP 基本为 DP。Goddard 等<sup>[61]</sup>对磷污染河流的研究也表明,当 TP 浓度高于 0.40 mg/L 时,其增量部分几乎全部为溶解态活性磷。所以磷污染程度亦是影响磷形态的重要因素,其根本原因在于磷污染程度的升高主要由于可溶性磷负荷的增大,磷的应用大部分以其可溶性为基础,磷肥、磷矿和磷化工企业所产生的磷以及工业废水和生活污水中的磷大部分是可溶性的。

### 3 讨论

#### 3.1 乌江磷污染治理成效与教训

乌江大概在 1995 年开始出现污染<sup>[62-63]</sup>,总磷是首要特征污染物,1997 年间乌江渡水库 TP 浓度达 0.69 mg/L,超过湖库 III 类标准限值 13 倍。干流磷污染最重的江段为乌江渡水库至沿河县江段,长约 400 km,位于贵州省境内,其污染负荷主要来源于乌江干流约 110 km 范围内的息烽河、34 号泉眼、洋水河、谷撒河和瓮



安河(图1)<sup>[64-65]</sup>,该江段右岸开阳、瓮安和福泉地区集中了贵州省两个最大的磷化工集团。位于乌江渡水库大坝下游约0.50 km处右岸的34号泉眼是乌江流域首要磷源。2009年2月,泉眼出水磷浓度飙升,3月底至4月底TP浓度高达879~8335 mg/L,均值为3601 mg/L,乌江镇数千米的江段变成“牛奶河”<sup>[66]</sup>(图7a),鱼虾死亡,在排口下游约33 km处的乌江干流楠木渡断面TP浓度仍高于7 mg/L,是乌江进入2009—2013年磷污染峰值期的标志性水污染事件。调查结果表明,其根源在于泉眼水流上游16 km处的交椅山磷石膏渣场渗漏所致。该渣场2006年投入使用,由于磷石膏堆存量过大和环保措施缺失,磷石膏产生的含磷污水渗漏到地下,从34号泉眼涌出进入乌江干流。34号泉眼年均排水量约为0.263亿m<sup>3</sup>/a,结合排水TP浓度推算,其2009年总磷负荷为9.471万t,息烽河、洋水河、谷撒河和翁安河4条支流所汇入的磷负荷按2014年计为0.414万t/a<sup>[66]</sup>,4条支流2009年度磷负荷会高于2014年,由此估算2009年仅息烽河口至瓮安河口的干流江段汇入的磷负荷大于9.885万t,而2009年乌江汇入长江的TP通量为1.716万t,据此估算2009年乌江干流息烽河口—武隆江段至少有8.2万t的磷随泥沙发生了沉积,进一步推算2009—2013磷污染峰值期内沉积的磷超过41万t。所以乌江中下游江段沉积物磷污染程度和生态风险应予以关注。

为解决乌江TP超标问题,贵州省实施了乌江保护修复攻坚战。第一,开展磷矿、磷化工和磷石膏库“三磷”整治,2012年在34号泉眼出口建设了三期污水处理设施,处理能力达0.5万m<sup>3</sup>/h,2019年进行了扩能改造,处理能力增至1.2万m<sup>3</sup>/h。第二,实施了3项源头治理工程:交椅山磷石膏堆场覆膜防渗工程、渗漏污水治理工程和源头污水处理工程,对渗漏点废水收集处理。第三,采取了变废为宝的策略,将磷石膏作为骨料回填采空区,磷矿资源的回采率由50%左右提升至90%以上,且解决了采矿区地表塌陷问题;用磷石膏开发水泥缓凝剂等绿色建材。第四,实施“以渣定产”,以磷石膏消纳利用能力确定产生量,贵州省磷石膏利用处置率由2017年的43%提升至2020年的100%。第五,改进了落后的网箱养殖模式。2017年下半年,贵州开启全域取缔网箱养殖序幕,落实“十年禁渔”政策,引导部分退养退捕渔民转型生态渔业,实现养殖废水零排放。以34号泉眼治理为代表的乌江磷污染治理成效显著,其附近的乌江干流由“牛奶河”(图7a)恢复至正常水色(图7b),但2009—2013磷污染峰值期乌江水生态受到了巨大损害,乌江渔业遭受重创,甚至长江干流水质受到了显著不利影响(枯水期乌江汇入使长江干流涪陵段TP浓度升高约0.07~0.08 mg/L),教训深刻,全国河流生态系统的生态保护尤其是磷矿开发和加工应以此为戒。

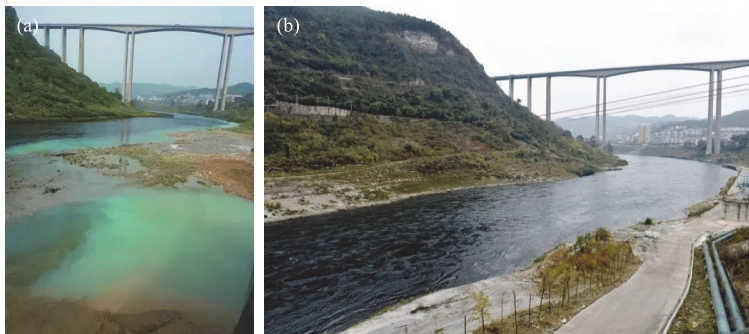


图7 34号泉眼下乌江干流治理前后的对比(图a:摄于2009年3月,来源:《遵义日报》2013年5月14日;图b:摄于2017年12月4日,来源:贵州新闻联播)

Fig.7 Comparison of water quality in the reach of the Wujiang mainstem within Wujiang town downstream the No. 34 Spring Eyes ((a)Taken in March 2009, source: Zunyi Daily, May 14, 2013; (b)Taken on December 4, 2017, source: Guizhou News Network)

### 3.2 下一步磷污染治理的思考

乌江TP控制既是本身生态健康的需要,也是三峡水库TP控制的需要。从本身看,2014—2019年其TP浓度水平已接近2008年之前的水平,但仍然偏高,尤其是磷的形态特征发生了显著变化, $\lambda$ (DP/TP)明显上升(图3),22年中最后5年枯水期DP浓度(0.128 mg/L)仍显著高于最初5年(0.046 mg/L),而DP浓度基

本可以代表水体中的生物活性磷浓度<sup>[67]</sup>,加之目前悬浮泥沙浓度大幅下降,水体透明度提高,浮游植物对光能的利用效率提升,而较高的活性磷浓度和较强的光能吸收双重作用易引发藻类过度繁殖,不利于生态系统健康。从水动力学的角度来看,乌江属于开发程度较高的河流,中下游江段(约 715 km)共开发建设 8 级水电站,其纵向连通指数为 8(个枢纽)/7.15(个百公里)=1.12,依据河湖健康评估技术导则<sup>[68]</sup>中赋分标准,乌江中下游纵向连通性指数分值为 20 分(满分为 100 分,对应天然河流),所以从某种意义上讲,乌江干流与天然河流已大为不同,针对天然河流制定的河流 TP 的Ⅲ类标准限值(0.20 mg/L)不一定适用于目前的乌江干流,乌江干流 TP 控制不应仅仅满足于符合Ⅲ类标准,应根据生态安全的需要设定更严格的 TP 控制目标。近年来乌江涪陵江段“黑潮”时有发生,说明乌江水生态仍存在问题。从三峡水库的角度来看,库区支流库湾水华仍然频发<sup>[17]</sup>,三峡水库总磷浓度依然偏高,乌江 TP 浓度水平的进一步削减是三峡水库生态健康的需要。综上所述,应持之以恒严控乌江流域磷污染。尤其是 34 号泉眼污水处理系统汛期即使全系统开机,也仅能实现涌水 1.2 万 m<sup>3</sup>/h 的处理能力,汛期涌水量过大时,仍存在磷污染风险,如 2018 年 7 月泉眼涌水量过大,因负荷超限,有部分污水未经处理直接入江,导致下游 3 km 处 TP 浓度达 0.58 mg/L; 2018 年 10 月乌江水量偏小,泉眼经过处理的污水负荷超过了乌江水体的稀释自净能力,导致下游 3 km 处 TP 浓度达 0.64 mg/L。所以对磷污染源头的治理仍是问题的关键。

#### 4 结论

1) 1998—2019 年,乌江武隆断面在径流量有限幅度内上下波动的情况下,其悬浮泥沙浓度和输沙量出现了大幅下降。

2) 由于磷矿开采和磷化工高速发展过程中环保措施的缺失,乌江于 2009—2013 年出现了高度磷污染,TP 和 DP 浓度与通量远高于其它时期,对生态系统产生了显著危害。

3) 22 年来乌江武隆段磷形态发生了显著变化, $\lambda$ (PP/TP)均值由 2007 年之前的 65% 下降为之后的 16%。水沙条件改变是磷形态发生显著变化的主要驱动力,另外,磷形态特征受到磷污染程度的显著影响。

4) 由于水环境特征的变化,22 年来磷通量在年内的季节分布发生了显著变化,丰水期磷通量减少,而枯水期磷通量增加。点源负荷在总负荷中的占比显著增加。

5) 乌江流域磷污染控制成效巨大,但教训深刻,应高度关注目前所存在的磷污染风险点,加强监管,继续强化源头治理,研究制定适宜的总磷控制目标,进一步削减磷负荷。

#### 5 参考文献

- [1] Paerl HW, Scott JT, McCarthy MJ *et al.* It takes two to tango: When and where dual nutrient (N & P) reductions are needed to protect lakes and downstream ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(20): 10805-10813. DOI: 10.1021/acs.est.6b02575.
- [2] Conley DJ, Paerl HW, Howarth RW *et al.* Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus. *Science*, 2009, **323**(5917): 1014-1015. DOI: 10.1126/science.1167755.
- [3] Ouyang ZT, Qian SS, Becker R *et al.* The effects of nutrients on stream invertebrates: A regional estimation by generalized propensity score. *Ecological Processes*, 2018, **7**(1): 21. DOI: 10.1186/s13717-018-0132-x.
- [4] USGS. Nutrients in the nation's streams and groundwater, 1992-2004. U.S. *Geological Survey Circular*, 2010, **1350**: 14-15.
- [5] Wang LZ, Robertson DM, Garrison PJ. Linkages between nutrients and assemblages of macroinvertebrates and fish in wadeable streams: Implication to nutrient criteria development. *Environmental Management*, 2007, **39**(2): 194-212. DOI: 10.1007/s00267-006-0135-8.
- [6] Miltner RJ, Rankin ET. Primary nutrients and the biotic integrity of rivers and streams. *Freshwater Biology*, 1998, **40**(1): 145-158.
- [7] USEPA. National rivers and streams assessment 2013-2014 collaborative survey (EPA 841-R-19-001). The United States: Environmental Protection Agency, 2020: 1-3.
- [8] USEPA. National lakes assessment 2012 collaborative survey of lakes (EPA 841-R-16-113). The United States: Environmental Protection Agency, 2016: 1-2.
- [9] Qu HJ, Kroeze C. Past and future trends in nutrients export by rivers to the coastal waters of China. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(9): 2075-2086. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.12.015.
- [10] Stokral M, Ma L, Bai ZH *et al.* Alarming nutrient pollution of Chinese rivers as a result of agricultural transitions. *Environmental Research Letters*, 2016, **11**(2): 024014. DOI: 10.1088/1748-9326/11/2/024014.
- [11] Yu CQ, Huang X, Chen H *et al.* Managing nitrogen to restore water quality in China. *Nature*, 2019, **567**(7749): 516-520. DOI: 10.1038/

- s41586-019-1001-1.
- [12] 中华人民共和国生态环境部. 2021年中国生态环境状况公报. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2022: 28-29.
- [13] Ma JG, He F, Qi TC *et al.* Thirty-four-year record (1987–2021) of the spatiotemporal dynamics of algal blooms in Lake Dianchi from multi-source remote sensing insights. *Remote Sensing*, 2022, **14**(16): 4000. DOI: 10.3390/rs14164000.
- [14] Guo ZQ, Yan PC, Xiang XH *et al.* Comparative study on algae growth prediction models—A case study of Lake Honghu. *J Lake Sci*, 2022, **34**(4): 1140-1149. DOI: 10.18307/2022.0408. [郭正强, 严平川, 向宣好等. 藻类生长预测模型比较研究——以洪湖水体为例. 湖泊科学, 2022, **34**(4): 1140-1149.]
- [15] Yuan J, Cao ZG, Ma JG *et al.* Remote sensed analysis of spatial and temporal variation in phenology of algal blooms in Lake Chaohu since 1980s. *J Lake Sci*, 2023, **35**(1): 57-72. DOI: 10.18307/2023.0103. [袁俊, 曹志刚, 马金戈等. 1980s以来巢湖藻华物候时空变化遥感分析. 湖泊科学, 2023, **35**(1): 57-72.]
- [16] Hu XK, Wang YP, He S *et al.* Temporal and spatial distribution characteristics and meteorological driving factors of cyanobacteria blooms in Taihu Lake based on FAI. *Geomatics & Spatial Information Technology*, 2022, **45**(11): 46-50. [胡雪可, 王雅萍, 何湜等. 基于FAI的大湖水华时空分布特征与气象驱动因子分析. 测绘与空间地理信息, 2022, **45**(11): 46-50.]
- [17] Yao JZ, Fan XJ, Yang X *et al.* Current situation, causes and control measures of water bloom in the key tributaries of the Three Gorges Reservoir. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, **16**(6): 2041-2048. DOI: 10.12030/j.cjee.2021121199. [姚金忠, 范向军, 杨霞等. 三峡库区重点支流水华现状、成因及防控对策. 环境工程学报, 2022, **16**(6): 2041-2048.]
- [18] Lou BF. Research on aquatic ecological assessment method: Case of middle and lower reaches of Hanjiang River. *Yangtze River*, 2023, **54**(1): 24-36. [娄保锋. 水生态评价方法探索——以汉江中下游为例. 人民长江, 2023, **54**(1): 24-36.]
- [19] Dai XY, Xu D, Wu JM *et al.* Spatiotemporal variations of water quality of lakes in Wuhan from 2015 to 2019. *J Lake Sci*, 2021, **33**(5): 1415-1424. DOI: 10.18307/2021.0510. [代晓颖, 徐栋, 武俊梅等. 2015—2019年武汉市湖泊水质时空变化. 湖泊科学, 2021, **33**(5): 1415-1424.]
- [20] Schindler DW, Hecky RE, Findlay DL *et al.* Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, **105**(32): 11254-11258. DOI: 10.1073/pnas.0805108105.
- [21] Paterson MJ, Schindler DW, Hecky RE *et al.* Comment: Lake 227 shows clearly that controlling inputs of nitrogen will not reduce or prevent eutrophication of lakes. *Limnology and Oceanography*, 2011, **56**(4): 1545-1547. DOI: 10.4319/lo.2011.56.4.1545.
- [22] Welch EB. Should nitrogen be reduced to manage eutrophication if it is growth limiting? Evidence from Moses Lake. *Lake and Reservoir Management*, 2009, **25**(4): 401-409. DOI: 10.1080/07438140903323757.
- [23] Schindler DW, Carpenter SR, Chapra SC *et al.* Reducing phosphorus to curb lake eutrophication is a success. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(17): 8923-8929. DOI: 10.1021/acs.est.6b02204.
- [24] Liu LS, Huang GX, Wang F *et al.* Main problems, situation and countermeasures of water eco-environment security in the Yangtze River Basin. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(5): 1081-1090. [刘录三, 黄国鲜, 王璠等. 长江流域水生态环境安全主要问题、形势与对策. 环境科学研究, 2020, **33**(5): 1081-1090.]
- [25] Lou BF, Zhuo HH, Zhou Z *et al.* Analysis on alteration of water quality and pollutant fluxes in the Yangtze mainstem during recently 18 years. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(5): 1150-1162. [娄保锋, 卓海华, 周正等. 近18年长江干流水质和污染物通量变化趋势分析. 环境科学研究, 2020, **33**(5): 1150-1162.]
- [26] Qin YW, Ma YQ, Wang LJ *et al.* Pollution of the total phosphorus in the Yangtze River Basin: Distribution characteristics, source and control strategy. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(1): 9-14. [秦延文, 马迎群, 王丽婧等. 长江流域总磷污染: 分布特征·来源解析·控制对策. 环境科学研究, 2018, **31**(1): 9-14.]
- [27] Xiang R, Wang LJ, Li H *et al.* Water quality variation in tributaries of the Three Gorges Reservoir from 2000 to 2015. *Water Research*, 2021, **195**: 116993. DOI: 10.1016/j.watres.2021.116993.
- [28] Li Z, Ma JR, Guo JS. Water quality trends in the Three Gorges Reservoir region before and after impoundment (1992–2016). *Ecology & Hydrobiology*, 2019, **19**(3): 317-327. DOI: 10.1016/j.ecohyd.2018.08.005.
- [29] Zhuo HH, Lan J, Wu YL *et al.* Study on influence of phosphorus pollution of Wujiang River to water quality in Three Gorge Reservoir. *Yangtze River*, 2014, **45**(4): 66-68. [卓海华, 兰静, 吴云丽等. 乌江磷污染对三峡水库水质影响研究. 人民长江, 2014, **45**(4): 66-68.]
- [30] Xu YX, Wu X, Lu R *et al.* Total phosphorus pollution, countermeasures and suggestions of the Yangtze River economic belt. *Chinese Journal of Environmental Management*, 2018, **10**(1): 70-74. [续衍雪, 吴熙, 路瑞等. 长江经济带总磷污染状况与对策建议. 中国环境管理, 2018, **10**(1): 70-74.]
- [31] Xiong Q, Meng M, Chen ZH *et al.* Analyses on the temporal-spatial distribution and source of soluble phosphorus and total phosphorus in Yangtze River and Wujiang River in Chongqing section. *Environmental Engineering*, 2019, **37**: 358-362. [熊强, 孟梅, 陈召沪等. 长江和乌江重庆段溶解性磷和总磷的分布特征及来源解析. 环境工程, 2019, **37**: 358-362.]

- [32] Zhou Q, Xin XK, Yin W *et al.* The characteristics and changing trend of total phosphorus pollution in the Three Gorges Reservoir. *Ecology and Environmental Monitoring of Three Gorges*, 2019, **4**(1): 16-21. [周琴, 辛小康, 尹炜等. 三峡水库磷污染特性及变化趋势研究. 三峡生态环境监测, 2019, **4**(1): 16-21.]
- [33] Yin ZZ. Changing trends of total P concentrations in main streams of Three Gorges Dam. *Environmental Science and Management*, 2016, **41**(9): 56-59. [尹真真. 三峡库区干流总磷浓度变化趋势分析研究. 环境科学与管理, 2016, **41**(9): 56-59.]
- [34] Pacini N, Gächter R. Speciation of riverine particulate phosphorus during rain events. *Biogeochemistry*, 1999, **47**(1): 87-109. DOI: 10.1007/BF00993098.
- [35] Ellison ME, Brett MT. Particulate phosphorus bioavailability as a function of stream flow and land cover. *Water Research*, 2006, **40**(6): 1258-1268. DOI: 10.1016/j.watres.2006.01.016.
- [36] UKTAG. River phosphorus standards; River phosphorus UKTAG statement [2020-06-09]. <http://www.wfduk.org/resources/river-phosphorus-standards>.
- [37] Shaw PJ, Leung KC, Clarke D. The fractionation of phosphorus in UK chalk stream surface waters and its relevance to the regulation and management of water quality. *Journal of Environmental Management*, 2021, **289**: 112555. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112555.
- [38] Song D, Yang SB, Jiang CT *et al.* Temporal and spatial variation of carbon, nitrogen and phosphorus in Wujiang River. *Journal of Beijing University of Technology*, 2014, **40**(1): 100-109. [宋丹, 杨肃博, 蒋昌谭等. 乌江重庆段水体的 COD<sub>Mn</sub>、氮和磷的时空分布. 北京工业大学学报, 2014, **40**(1): 100-109.]
- [39] Wang DC, Wu XH. Analysis of phosphorus transport in the Three Gorges Reservoir. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2021, **52**(8): 885-895. [王殿常, 吴兴华. 三峡水库磷输移规律研究. 水利学报, 2021, **52**(8): 885-895.]
- [40] Xiang P, Wang SL, Lu WQ *et al.* Distribution and retention efficiency of nitrogen and phosphorus in cascade reservoirs in Wujiang River Basin. *Earth and Environment*, 2016, **44**(5): 492-501. [向鹏, 王仕禄, 卢玮琦等. 乌江流域梯级水库的氮磷分布及其滞留效率研究. 地球与环境, 2016, **44**(5): 492-501.]
- [41] Lou BF, Zang XP, Hong YP *et al.* The effect of sample pretreatment on determination of total phosphorus in water. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, **26**(8): 1393-1399. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2006.08.027. [姜保锋, 臧小平, 洪一平等. 水样不同处理方式对总磷监测值的影响. 环境科学学报, 2006, **26**(8): 1393-1399.]
- [42] 敬正书. 中国河湖大典. 淮河卷. 北京: 中国水利水电出版社, 2010.
- [43] 水利部长江水利委员会. 长江泥沙公报(2000—2020). 武汉: 长江出版社, 2001—2021.
- [44] Lou BF, Zhu SQ. Comparability of water quality parameters before and after implementation of GB3838—2002. *Yangtze River*, 2008, **39**(23): 127-129, 133. [姜保锋, 朱圣清. GB3838—2002 实施前后水质参数的可比性研究. 人民长江, 2008, **39**(23): 127-129, 133.]
- [45] Lou BF, Ouyang XJ, Yang X. Flux and form of phosphorus in overlying water at the effluent section of the Three Gorges Reservoir from 1998 to 2019. *J Lake Sci*, 2023, **35**(2): 435-448. DOI: 10.18307/2023.0201. [姜保锋, 欧阳雪蛟, 杨霞. 三峡水库出水断面磷通量及形态研究(1998—2019年). 湖泊科学, 2023, **35**(2): 435-448.]
- [46] 第一次全国污染源普查资料编辑委员会. 污染源普查技术报告: 上册. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [47] Zheng BH, Wang LJ, Gong B. Load of non-point source pollutants from upstream rivers into Three Gorges Reservoir. *Research of Environmental Sciences*, 2009, **22**(2): 125-131. DOI: 10.13198/j.res.2009.02.3.zhengbh.007. [郑丙辉, 王丽婧, 龚斌. 三峡水库上游河流入库面源污染负荷研究. 环境科学研究, 2009, **22**(2): 125-131.]
- [48] 徐宗学. 水文模型. 北京: 科学出版社, 2009.
- [49] Williams JR, Nicks AD, Arnold JG. Simulator for water resources in rural basins. *Journal of Hydraulic Engineering*, 1985, **111**(6): 970-986. DOI: 10.1061/(asce)0733-9429(1985)111: 6(970).
- [50] Arnold JG, Moriasi DN, Gassman PW *et al.* SWAT: Model use, calibration, and validation. *Transactions of the ASABE*, 2012, **55**(4): 1491-1508. DOI: 10.13031/2013.42256.
- [51] Long TY, Liang CD, Li JC *et al.* Forecasting the pollution load of non-point sources imported to the Three Gorges Reservoir. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, **28**(3): 574-581. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2008.03.004. [龙天渝, 梁常德, 李继承等. 基于 SLURP 模型和输出系数法的三峡库区非点源氮磷负荷预测. 环境科学学报, 2008, **28**(3): 574-581.]
- [52] USGS. Nutrient concentrations, loads, and yields in the Eucha-Spavinaw basin, Arkansas and Oklahoma, 2002—09. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2006.
- [53] 黄真理, 李玉樑, 陈永灿. 三峡水库水质预测和环境容量计算. 北京: 中国水利水电出版社, 2006.
- [54] Li CM, Huang ZL. Study on the pollutant loads into Three Gorges Reservoir( II)—Pollutant load predictions after impoundment. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2006, **15**(1): 97-106. [李崇明, 黄真理. 三峡水库入库污染负荷研究( II)——蓄水后污染负荷预测. 长江流域资源与环境, 2006, **15**(1): 97-106.]
- [55] Yang SL, Milliman JD, Li P *et al.* 50,000 dams later: Erosion of the Yangtze River and its delta. *Global and Planet Change*, 2011, **75**: 14-20.

- [56] Yang SL, Xu KH, Milliman JD *et al.* Decline of Yangtze River water and sediment discharge: Impact from natural and anthropogenic changes. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 12581. DOI: 10.1038/srep12581.
- [57] 贵州省水利厅. 贵州省水资源公报(2009—2013). [http://mwr.guizhou.gov.cn/sjfb/slsj/202211/t20221117\\_77132741.html](http://mwr.guizhou.gov.cn/sjfb/slsj/202211/t20221117_77132741.html).
- [58] Stamm C, Jarvie HP, Scott T. What's more important for managing phosphorus: Loads, concentrations or both? *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(1): 23-24. DOI: 10.1021/es405148c.
- [59] Dethier EN, Renshaw CE, Magilligan FJ. Rapids changes to global river suspended sediment flux by humans. *Science*, 2022, **376**: 1447-1452. DOI: 10.1126/science.abn7980.
- [60] Yin SH, Gao GY, Li YJ *et al.* Long-term trends of streamflow, sediment load and nutrient fluxes from the Mississippi River basin: Impacts of climate change and human activities. *Journal of Hydrology*, 2023, **616**: 128822. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2022.128822.
- [61] Goddard R, Gardner MJ, Hutchinson TH *et al.* Physico-chemical factors controlling the speciation of phosphorus in English and Welsh River. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2020, **22**: 1688-1697. DOI: 10.1039/d0em00093k.
- [62] 贵州省生态环境厅. 贵州省生态环境状况公报(1990—2021). <https://sthj.guizhou.gov.cn/zwgk/hjsj/hjzkgb/?isMobile=true>.
- [63] 重庆市生态环境局. 重庆市生态环境状况公报(1990—2021). [https://sthjj.cq.gov.cn/hjzl\\_249/hjzkgb](https://sthjj.cq.gov.cn/hjzl_249/hjzkgb).
- [64] Song J, Luo YP. Investigation and analysis of phosphorus pollution in Zunyi Reach of Wujiang River. *Environmental Protection and Technology*, 2017, **23**(4): 48-51. [宋进, 罗应鹏. 乌江遵义河段磷污染调查分析研究. 环保科技, 2017, **23**(4): 48-51.]
- [65] Gao LL, Dai G. Evaluation on water quality of Wujiang River in Guizhou. *Environmental Protection and Technology*, 2014, **20**(6): 24-27. [高兰兰, 戴刚. 贵州省境内乌江干流水质现状分析. 环保科技, 2014, **20**(6): 24-27.]
- [66] Lin SH, Ding JP, Liu J *et al.* Analysis on existing forms and mechanism of transportation and conversion of total phosphorus in Wujiang River. *Ground Water*, 2011, **33**(2): 17-19. [林少华, 丁坚平, 刘杰等. 贵州乌江渡水电站至楠木渡磷迁移转化机制分析. 地下水, 2011, **33**(2): 17-19.]
- [67] Bowes MJ, Jarvie HP, Halliday SJ *et al.* Characterising phosphorus and nitrate inputs to a rural river using high-frequency concentration-flow relationships. *Science of the Total Environment*, 2015, **511**: 608-620. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.086.
- [68] 中华人民共和国水利部. 河湖健康评估技术导则: SL/T 793—2020. 北京: 中国水利水电出版社, 2020.