

doi: 10.12029/gc20240328001

杨开丽, 刘淑亮, 万惠芸, 阎琨, 陶昱君, 王洪松. 2024. 基于氮氧同位素和 MixSIAR 模型的烟台北部地表水硝酸盐来源分析[J]. 中国地质, 51(6): 2066–2076.

Yang Kaili, Liu Shuliang, Wan Huiyun, Yan Kun, Tao Yujun, Wang Hongsong. 2024. Analysis of nitrate sources in surface water in northern Yantai based on nitrogen and oxygen isotopes and MixSIAR model[J]. Geology in China, 51(6): 2066–2076(in Chinese with English abstract).

基于氮氧同位素和 MixSIAR 模型的烟台北部 地表水硝酸盐来源分析

杨开丽^{1,2}, 刘淑亮^{1,3,4}, 万惠芸¹, 阎琨¹, 陶昱君¹, 王洪松¹

(1. 中国地质调查局烟台海岸带地质调查中心, 山东烟台 264000; 2. 自然资源部黄河入海口陆海交互作用野外科学观测研究站, 山东烟台 264000; 3. 中国地质大学(武汉)海洋学院, 湖北武汉 430074; 4. 自然资源要素耦合过程与效应重点实验室, 北京 100055)

摘要:【研究目的】地表水硝酸盐污染是全世界关注的一个环境问题, 因此识别硝酸盐的来源和转化是改善水质的基础。【研究方法】为准确识别烟台北部地表水硝酸盐来源及转化过程, 利用水化学方法及硝酸盐氮氧双同位素技术, 对烟台北部大沽夹河、辛安河、沁水河、汉河等不同流域地表水进行采样分析, 并结合贝叶斯同位素混合模型 MixSIAR 对各硝酸盐来源贡献率进行计算。【研究结果】(1) 研究区地表水呈弱碱性, NO_3^- -N 浓度远高于 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 浓度, 为研究区地表水主要氮素污染物, 仅辛安河 NO_3^- -N 浓度符合国家规定的生活饮用水卫生标准限值 10 mg/L; (2) 研究区地表水硝酸盐转化过程以硝化作用为主, 反硝化作用不明显; (3) MixSIAR 模型输出结果显示, 研究区地表水各硝酸盐源的贡献率依次为污水粪肥(51.1%)>土壤有机氮(23.9%)>化肥(22.9%)>大气沉降(2.1%)。【结论】总体上, 研究区地表水硝酸盐来源以污水粪肥贡献率最大, 其次是土壤有机氮和化肥。人为输入产生的污水粪肥是研究区硝酸盐污染的主要来源, 因此减少污水粪肥对各河流的排放是控制污染的关键。

关键词: 氮氧同位素; 硝酸盐; 地表水; MixSIAR 模型; 环境地质调查工程; 烟台北部; 山东省

创新点: 利用硝酸盐氮氧双同位素和 MixSIAR 模型, 分析烟台北部不同流域地表水 NO_3^- 来源及其贡献率; 揭示污水粪肥、土壤有机氮和化肥是地表水 NO_3^- 主要来源。

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2024)06-2066-11

Analysis of nitrate sources in surface water in northern Yantai based on nitrogen and oxygen isotopes and MixSIAR model

YANG Kaili^{1,2}, LIU Shuliang^{1,3,4}, WAN Huiyun¹, YAN Kun¹, TAO Yujun¹, WANG Hongsong¹

(1. Yantai Center of Coastal Zone Geological Survey, China Geological Survey, Yantai 264000, Shandong, China; 2. Ministry of Nature Resources Observation and Research Station of Land-Sea Interaction Field in the Yellow River Estuary, Yantai 264000, Shandong, China; 3. School of Oceanography, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, Hubei, China; 4. Key Laboratory of Coupling Process and Effect of Natural Resources Elements, Beijing 100055, China)

收稿日期: 2024-03-28; 改回日期: 2024-08-13

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20220990, DD20243133)资助。

作者简介: 杨开丽, 女, 1987 年生, 工程师, 主要从事水、土壤和沉积物分析测试研究; E-mail: kelly_2024@126.com。

通讯作者: 刘淑亮, 男, 1986 年生, 高级工程师, 主要从事水、土壤和沉积物分析测试研究; E-mail: 403477748@qq.com。

Abstract: This paper is the result of environmental geological survey engineering.

[Objective] Nitrate pollution in surface water is a global environmental issue, therefore identifying the source and transformation of nitrate is fundamental to improving water quality. **[Methods]** To accurately identify the sources and transformation processes of nitrate in surface water in north of Yantai city, hydrochemistry and dual isotopes of nitrate nitrogen–oxygen technologies were used to sample and analyze surface water from different river basins, including Dagujia River, Xin'an River, Qinshui River, and Han River. And the Bayesian isotopes mixing model MixSIAR was also used to calculate the contribution rates of various nitrate sources. **[Results]** (1) The surface water in the study area is weakly alkaline, with NO_3^- -N concentration significantly higher than NH_4^+ -N and NO_2^- -N concentrations, making NO_3^- -N is the primary nitrogen pollutant in the surface water of the study area. Only the NO_3^- -N concentration in Xin'an River (NO_3^- -N < 10 mg/L) fell within the national health standard for drinking water. (2) Nitrification dominates the nitrate transformation process in the surface waters in the study area, while denitrification playing a negligible role. (3) The output results of the MixSIAR model show that the contribution rates of nitrate sources in surface water in the study area are as follows: sewage and manure (51.1%) > soil organic nitrogen (23.9%) > chemical fertilizer (22.9%) > atmospheric deposition (2.1%). **[Conclusions]** Overall, sewage and manure have the highest contribution rate to nitrate sources in surface water in the study area, followed by soil organic nitrogen and chemical fertilizer. Sewage and manure from anthropogenic inputs are the main sources of nitrate pollution in the study area. Therefore, reducing discharge of sewage and manure into rivers is key to controlling pollution.

Key words: nitrogen and oxygen isotopes; nitrate; surface water; MixSIAR model; environmental geological survey engineering; northern Yantai; Shandong Province

Highlights: Nitrate nitrogen oxygen dual isotopes and MixSIAR model were used to analyze the sources and contribution rates of NO_3^- in surface water of different river basins in northern Yantai. Sewage and manure, soil organic nitrogen, and chemical fertilizer are the main sources of NO_3^- in surface water.

About the first author: YANG Kaili, female, born in 1987, engineer, mainly engaged in water, soil, and sediment analysis and testing research; E-mail: kelly_2024@126.com.

About the corresponding author: LIU Shuliang, male, born in 1986, senior engineer, mainly engaged in water, soil and sediment analysis and testing research; E-mail: 403477748@qq.com.

Fund support: Supported by the projects of China Geological Survey (No.DD20220990, No.DD20243133).

1 引言

目前,地表水中硝酸盐污染仍是全世界关注的一个环境问题(徐志伟等, 2012; Adelana et al., 2020; Singh and Craswell, 2021; Kim et al., 2023)。硝酸盐浓度的增加会造成水体富营养化, 过量摄入也会给人体健康带来巨大威胁(Kendall et al., 2007; 李政红等, 2021; Lorette et al., 2022; Lu et al., 2023; Saka et al., 2023)。世界卫生组织、欧盟《硝酸盐指令》及中国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)均规定, 饮用水中硝酸盐氮浓度不得超过 10 mg/L(孟志龙等, 2017; 张鑫等, 2020)。为有效控制地表水中硝酸盐污染, 应更深入地了解硝酸盐的来源, 以便有针对性地采取措施来防止或尽量减少污染。

水体中硝酸盐来源主要包括大气沉降、土壤氮、化肥、生活污水和粪肥等, 不同来源的硝酸盐具有不同的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 特征值(郭林臻等, 2016; 王

诗绘等, 2021)。硝酸盐氮(^{15}N)、氧(^{18}O)稳定同位素作为一种有效的示踪技术, 与水化学等水质指标联合使用, 可更加准确地识别水体硝酸盐的污染来源(任坤等, 2022), 揭示硝酸盐的转化过程, 被广泛应用于研究水体硝酸盐来源及转化过程, 与模型结合能够量化地表水中硝酸盐各污染源的贡献率(Xue et al., 2008; 张亚丽等, 2014; 邢萌和刘卫国, 2016; Guo et al., 2020; 杨忆凡等, 2024)。贝叶斯同位素混合模型 MixSIAR 考虑了源值、分类和连续变量(随机、固定、分类和嵌套效应)、先验信息的不确定性, 定量结果更为准确(Li et al., 2022; 徐奇峰等, 2023), 并且具有模型诊断功能, 只有模型运行无误且结果符合要求才能进行分析, 进一步保证了源识别结果的可靠性(韦英怀等, 2024)。

地表水是烟台市工农业生产、生活饮水等最重要的淡水资源之一(陈桥等, 2016)。近年来, 随着烟台市经济快速发展和人口数量增长, 水资源利用加

大、排污量剧增,且气温升高、降水量减少,地表径流量减少,水资源短缺和地表水环境污染已引起广泛关注。生态环境部公布的 2023 年全国地表水环境质量状况显示,烟台市大沽夹河、辛安河等地表水环境质量同比变差。有研究表明,烟台周边夹河、新安河、沁水河等地表水达到了氮富营养化状态(王祺斌和谭扬, 2020),各河流产生氮污染的原因及污染物的来源尚不清楚。本文以烟台北部大沽夹河、辛安河、沁水河、汉河周边为研究对象,利用硝酸盐氮(^{15}N)、氧(^{18}O)稳定同位素和 MixSIAR 模型,并结合地表水水化学,探讨烟台北部地表水中硝酸盐污染来源及其贡献率,以期对地表水的污染防治及水资源保护提供科学依据。

2 研究区概况

烟台市是典型的资源型缺水城市,人均水资源量为 487 m^3 ,不到全国平均水平的 1/5。烟台北部水系较发育,规模较大的河流主要有大沽夹河、辛安河、沁水河等。大沽夹河,位于研究区西部,被烟台民众誉为“母亲河”,其流域范围占烟台市总面积的 1/6(王有智, 2020),涉及芝罘区、福山区、莱山区、经济技术开发区、牟平区、蓬莱区、栖霞市、海阳市以及威海的乳山市,是烟台市水资源开发利用程度最高的一条河流。辛安河,位于大沽夹河以东,发源于牟平区高陵水库,从高新区注入黄海(马兆虎等, 2012),是烟台市重要的工业用水和城市自来水水源地。沁水河,发源于牟平南部五爪山一带,总体南北流向,流经玉林店和大窑,于东系山入黄海。

研究区属华北地层区鲁东地层分区和胶南—威海地层分区。区内主体岩性为新生代第四纪地层,其次为古元古代粉子山群、荆山群、芝罘群和中生代白垩系。区内岩浆岩较为发育,主要有古元古代吕梁期片麻状细粒含黑云二长花岗岩,新元古代晋宁期片麻状含中细粒含黑云二长花岗岩,中生代燕山早期弱片麻状细粒含石榴二长花岗岩、伟晶不等粒花岗岩。区内脉岩主要有闪长玢岩、石英脉、花岗伟晶岩脉和煌斑岩等,古元古界的变质岩系赋存一些规模较小的变质岩包体和中生代浅成脉岩。漫长的地质演化历史,形成了十分复杂的构造格局,总体构造线走向为 NE-NNE 向和 NW 向。

3 材料和方法

3.1 采样与分析

本研究于 2023 年 9 月在烟台北部大沽夹河、辛安河、沁水河、汉河进行了地表水取样,各河流采样点数量分别为 12、4、7、5 件,共采集地表水样品 28 件,采样点位置如图 1 所示。所有采样点用 GPS 定位,采集水面以下约 0.5 m 处的河水 1.0 L 装入聚乙烯瓶中,经过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,用于阴离子和硝酸盐氮氧同位素的测定。处理后的样品冷藏保存($4\text{ }^\circ\text{C}$)并在 24 h 内完成相关离子的测定。

硝酸盐氮、氧稳定同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的测定采用稳定同位素质谱仪分析,由中国科学院烟台海岸带研究所完成检测;地表水样品采集 24 h 内,用离子色谱仪测定 Cl^- 、 NO_3^- -N 的浓度,用分光光度计测定 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 浓度,由中国地质调查局烟台海岸带地质调查中心完成检测。

3.2 MixSIAR 模型

本文采用贝叶斯同位素混合模型 MixSIAR 来估算地表水硝酸盐来源贡献率,该模型适用于多个污染源同时存在的情况,并考虑了数据的不确定性,定量结果更加准确(Parnell et al., 2010; Hu et al., 2021; 范祖金等, 2023),可表示为:

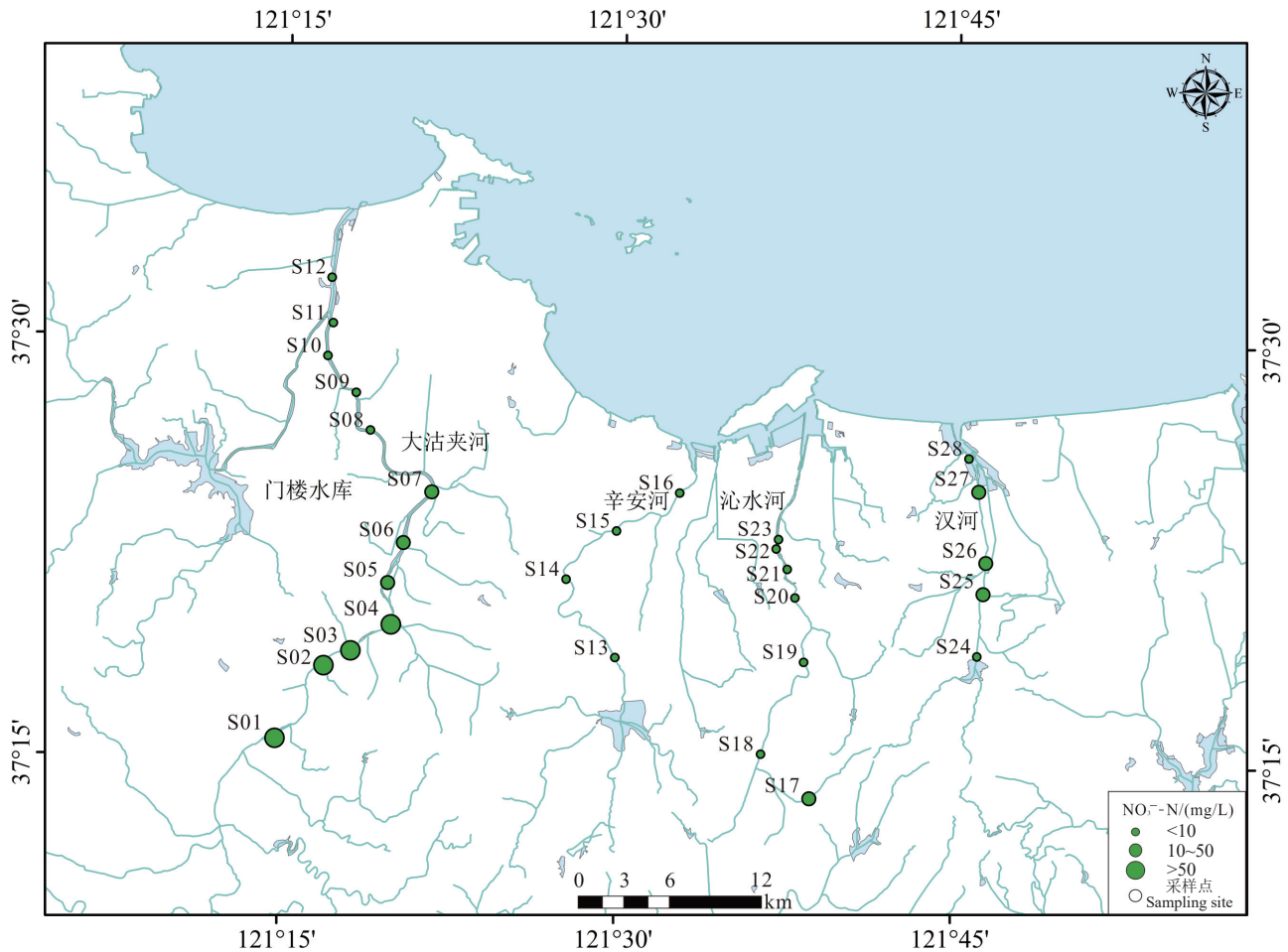
$$\begin{aligned} X_{ij} &= \sum_{k=1}^K p_k (s_{jk} + c_{jk}) + \varepsilon_{ij} \\ S_{jk} &\sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2) \\ C_{jk} &\sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2) \\ \varepsilon_{ij} &\sim N(0, \sigma_j^2) \end{aligned}$$

X_{ij} 表示混合物 i 的同位素 j 的值,其中 $i=1,2,3,\dots,N$ 和 $j=1,2,3,\dots,J$; p_k 表示源 k 的贡献比例,由 SIAR 模型计算得到; S_{jk} 表示源 k 中同位素 j 的值 ($k=1,2,3,\dots,K$),一般符合平均值为 μ_{jk} 、标准偏差为 ω_{jk} 的正态分布; C_{jk} 表示源 k 上同位素 j 的分馏因子,其正态分布为平均值 λ_{jk} 和标准偏差 τ_{jk} ; ε_{ij} 代表剩余误差,是单个混合物之间未能确定的变量,服从平均值为 0、标准偏差为 σ_j 的正态分布。

4 结果与讨论

4.1 地表水水化学基本特征

研究区地表水 pH 总体偏碱性,在空间变化上

图 1 研究区地表水采样点及其 NO_3^- -N 浓度对比图Fig.1 Distribution of water sampling sites and comparison of NO_3^- -N concentrations in study area

差异不大(表 1), 整体较为稳定。pH 值变化范围为大沽夹河 7.5~9.2、辛安河 8.1~8.6、沁水河 7.1~7.8、汉河 7.5~7.9, 平均值分别为 8.6、8.3、7.5、7.7, 其中大沽夹河 67%、辛安河 25% 的样品 pH 值超出《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 中生活饮用水限值 $6.5 \leq \text{pH} \leq 8.5$ 。

总溶解固体(TDS)浓度变化范围为大沽夹河 54~254 mg/L、辛安河 20~79 mg/L、沁水河 24~71 mg/L、汉河 67~852 mg/L, 平均值分别为 136.3 mg/L、50.0 mg/L、55.3 mg/L、325.0 mg/L(表 1), 符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) TDS 限值 1000 mg/L。

化学需氧量(COD)变化范围为大沽夹河 0.80~8.00 mg/L、辛安河 3.04~6.72 mg/L、沁水河 1.12~4.64 mg/L、汉河 0.32~4.80 mg/L, 平均值分别为 4.70 mg/L、4.14 mg/L、3.52 mg/L、2.40 mg/L(表 1),

符合《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) I 类水。

地表水中的阴、阳离子绝大部分落在中间区域, 无主导成分, 以混合型为主, 阴离子浓度为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, 阳离子浓度为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 。水化学类型较为复杂, 主要为 $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 型、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 型(表 1, 图 2)。

Gibbs 图可用于定性分析水体中水化学组分的影响因素, 揭示水体中离子的起源(陶兰初等, 2023)。地表水样点主要分布在岩石风化区域附近, 表明研究区地表水水化学成分主要受到岩石风化作用的影响(图 3)。

采用离子比值分析可进一步判断各主要离子的来源。根据 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 与 HCO_3^- 关系(图 4a)可知, 研究区地表水样品大部分位于 1:1 关系线的附近偏下, 表明碳酸盐岩风化占主导作用。若考虑

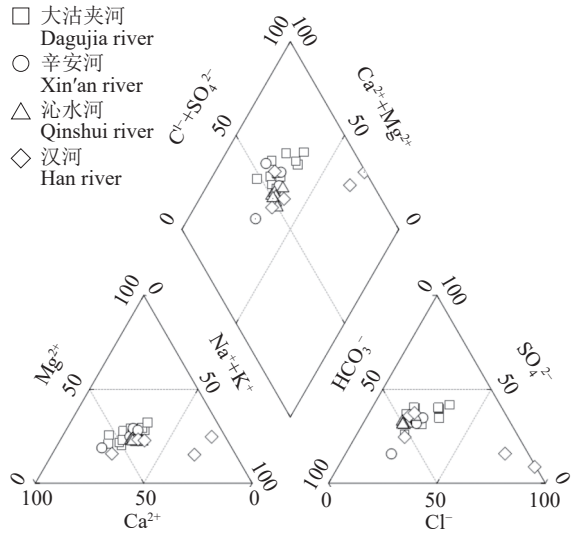


图 2 研究区地表水 Piper 三线图
Fig.2 Piper diagram of surface water samples in study area

SO₄²⁻, 地表水样品趋近于 1 : 1 关系线(图 4b), 表明 SO₄²⁻ 对于地表水阴阳离子平衡具有重要作用。Na⁺、K⁺ 和 Cl⁻ 可能来源包括硅酸盐岩溶解、蒸发盐岩溶解和人类活动输入等, 而蒸发盐岩溶解会释放等浓度的 (Na⁺+K⁺) 与 Cl⁻ (陶兰初等, 2023)。根据 (Na⁺+K⁺) 与 Cl⁻、(Cl⁻/Na⁺) 与 (NO₃⁻/Na⁺) 关系(图 4c、d) 可知, 研究区内地表水大部分位于 1 : 1 关系线下方, 表明研究区地表水中 Na⁺、K⁺ 和 Cl⁻ 可能还受

到硅酸盐岩和人类活动的影响。

4.2 无机氮及硝酸盐氮氧同位素特征

NH₄⁺-N 含量范围为 0.009~0.363 mg/L, 平均值为 0.106 mg/L, 其中大沽夹河 0.009~0.363 mg/L、辛安河 0.017~0.113 mg/L、沁水河 0.021~0.271 mg/L、汉河 0.060~0.180 mg/L, 平均值分别为 0.118 mg/L、0.047 mg/L、0.112 mg/L、0.120 mg/L, 均符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 规定的氨氮浓度标准 0.5 mg/L 及《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 生活饮用水限值 1.0 mg/L。

NO₂⁻-N 含量范围为 0.072~1.91 mg/L, 平均值为 0.544 mg/L, 其中大沽夹河 0.081~1.530 mg/L、辛安河 0.080~1.910 mg/L、沁水河 0.072~1.430 mg/L、汉河 0.089~1.430 mg/L, 平均值分别为 0.593 mg/L、0.556 mg/L、0.306 mg/L、0.587 mg/L。其中, 大沽夹河 S07、S08、S10、辛安河 S13、沁水河 S18、汉河 S24 取样点 NO₂⁻-N 浓度, 超出《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 规定的亚硝酸盐浓度限值 1.0 mg/L。

NO₃⁻-N 含量范围为 2.6~64.7 mg/L, 平均值为 20.8 mg/L, 远高于 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度, 为研究区地表水主要氮素污染物。大沽夹河、辛安河、沁水河、汉河地表水 NO₃⁻-N 浓度范围分别为 9.7~

表 1 烟台北部地表水水化学参数及硝酸盐氮氧同位素组成

Table 1 Chemical parameters and nitrate isotopes of surface water in study area

河流	范围	pH	TDS	COD _{Cr}	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	(NO ₃ ⁻ -N)	(NH ₄ ⁺ -N)	(NO ₂ ⁻ -N)	(δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻)	(δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻)
大沽夹河 (n=12)	最大值	9.2	254.0	8.00	292.0	114.0	72.6	138.0	61.1	40.0	9.37	64.7	0.363	1.530	16.81	10.54
	最小值	7.5	54.0	0.80	69.8	74.0	26.3	37.6	31.4	13.3	3.07	9.7	0.009	0.081	11.17	6.49
	中位数	8.8	91.5	4.90	112.5	90.1	44.9	49.0	37.2	18.5	7.13	29.4	0.085	0.495	13.79	7.77
	平均值	8.6	136.3	4.70	126.9	89.5	45.1	59.7	39.0	20.4	7.01	30.1	0.118	0.593	14.32	8.04
	标准差	0.5	74.8	2.19	56.7	10.9	14.1	28.5	7.6	6.4	2.0	17.3	0.100	0.480	1.80	1.09
辛安河 (n=4)	最大值	8.6	79.0	6.72	162.0	93.7	53.1	116.0	44.9	22.1	9.0	6.8	0.113	1.910	22.47	12.96
	最小值	8.1	20.0	3.04	133.0	26.5	26.5	40.2	27.4	13.8	4.1	2.6	0.017	0.080	14.69	8.35
	中位数	8.2	50.5	3.40	149.0	93.2	52.0	47.5	41.3	21.0	4.7	3.8	0.030	0.118	15.02	9.81
	平均值	8.3	50.0	4.14	148.3	76.7	45.9	62.8	38.7	19.5	5.6	4.3	0.047	0.556	16.80	10.23
	标准差	0.2	23.6	1.50	13.8	29.0	11.2	30.9	6.8	3.3	2.0	1.6	0.039	0.780	3.28	1.69
沁水河 (n=7)	最大值	7.8	71.0	4.64	140.0	72.8	29.5	48.0	36.5	14.9	9.3	33.5	0.271	1.430	14.23	6.58
	最小值	7.1	24.0	1.12	69.8	45.6	21.2	30.2	26.0	9.5	5.4	9.8	0.021	0.072	8.32	5.15
	中位数	7.5	59.0	3.68	117.0	58.9	26.0	38.3	31.9	12.4	6.4	16.0	0.119	0.108	12.61	5.63
	平均值	7.5	55.3	3.52	114.1	60.0	26.3	38.8	32.3	12.5	6.8	16.8	0.112	0.306	11.79	5.88
	标准差	0.2	13.8	1.03	20.1	8.5	2.8	5.6	3.2	1.7	1.2	7.2	0.077	0.461	1.87	0.47
汉河 (n=5)	最大值	7.93	852.0	4.80	152.0	1701.0	13115.0	402.0	4811.0	955.0	394.0	25.8	0.180	1.430	22.67	18.21
	最小值	7.47	67.0	0.32	44.4	16.3	11.2	14.5	12.8	5.0	2.9	4.1	0.060	0.089	12.20	5.96
	中位数	7.86	190.5	2.40	98.4	69.4	28.7	76.9	45.0	14.6	5.7	22.9	0.110	0.488	13.36	7.03
	平均值	7.74	325.0	2.40	99.0	393.0	2714.7	122.5	1039.0	204.7	85.7	17.0	0.120	0.587	15.27	9.05
	标准差	0.19	308.4	1.43	34.1	654.7	5202.2	142.4	1888.7	375.3	154.3	9.1	0.044	0.457	3.79	4.60

注: pH无量纲, (δ¹⁵N-NO₃⁻)、(δ¹⁸O-NO₃⁻) 单位为‰, 其余单位为mg/L。

64.7 mg/L、2.6~6.8 mg/L、9.8~33.5 mg/L、4.1~25.8 mg/L, 平均值为 30.1 mg/L、4.3 mg/L、16.8 mg/L、17.0 mg/L, 远高于全球平均值 0.3 mg/L, 且大沽夹

河 S02、S03 取样点 NO_3^- -N 浓度超出世界卫生组织规定的限值 50 mg/L (Matiatos et al., 2021), 仅辛安河 NO_3^- -N 浓度符合国家规定的生活饮用水卫生

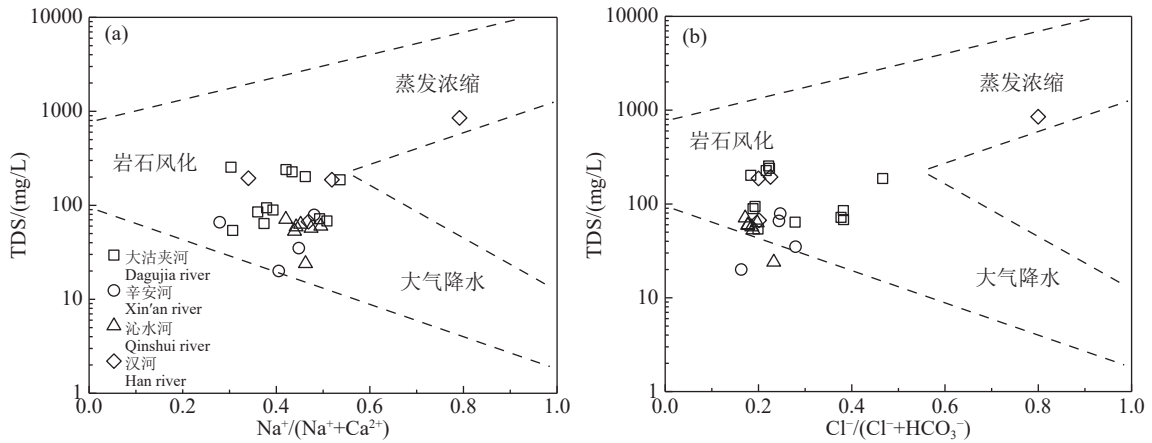


图 3 研究区地表水 Gibbs 图
Fig.3 Gibbs diagram of surface water in study area

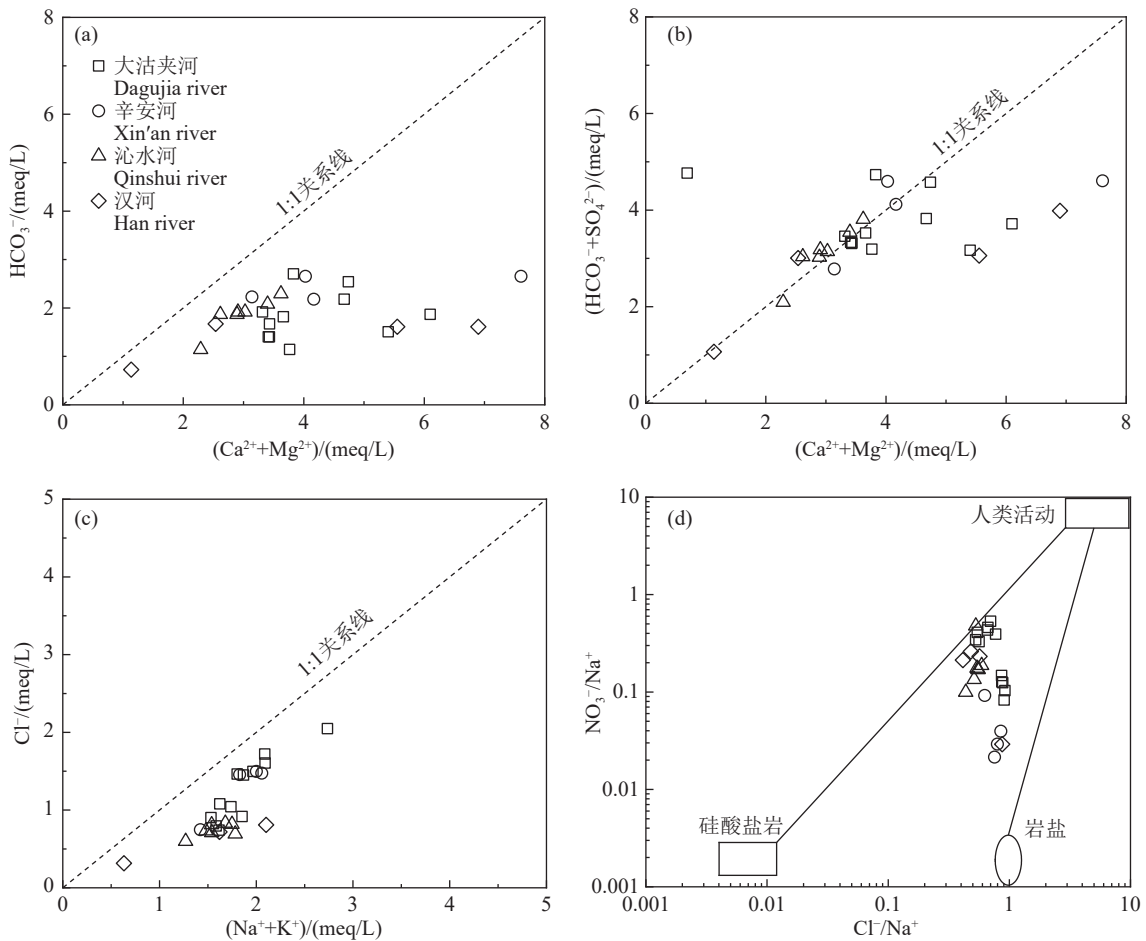


图 4 研究区地表水主要离子比值关系
Fig.4 Relationship of major ion ratios of surface water in study area

标准限值 10 mg/L(图 1)。

图 5 表示研究区地表水硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 同位素组成。大沽夹河 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围分别为 11.17‰~16.81‰、6.49‰~10.54‰, 平均值分别是 14.32‰和 8.04‰; 辛安河 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围分别为 14.69‰~22.47‰、8.35‰~12.96‰, 平均值分别是 16.80‰和 10.23‰; 沁水河 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围分别为 8.32‰~14.23‰、5.15‰~6.58‰, 平均值分别是 11.79‰和 5.88‰; 汉河 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 变化范围最大, 分别为 12.20‰~22.67‰、5.96‰~18.21‰, 平均值分别为 15.27‰、9.05‰, 存在 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 高异常值和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 高、低异常值。

4.3 硝酸盐来源识别及转化过程分析

Cl^- 在自然环境中相对稳定, 很少受到生物地球化学过程的影响, 利用 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 与 Cl^- 浓度关系可初步判断地表水中硝酸盐的来源(Chen et al., 2020; Pyrgaki et al., 2022), 指示污水、粪肥和化肥等人为来源。较高的 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 浓度与低浓度 Cl^- 表明地表水体中硝酸盐主要来源于农业活动, 而较低的 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 浓度和高浓度的 Cl^- 表明水体中硝酸盐受到多种人类活动影响。通常情况下, 污水粪肥的特征为 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-) < 1$, 而化肥 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-) > 10$ (Biddau et al., 2023)。研究区地表水样品 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 均小于 1(图 6), 表明其硝酸盐来源可能主要为污水粪肥。

地表水硝酸盐来源多样, 主要包括大气沉降、硝态氮肥、铵态氮肥、土壤有机氮和污水粪肥等。

不同的硝酸盐来源, 其氮、氧同位素特征值范围不同, 根据典型硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分布图(Kendall, 2007), 将研究区地表水硝酸盐氮、氧同位素组成在图 7 中表示, 发现地表水硝酸盐氮、氧同位素主要分布在污水粪肥值域范围, 与用 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 所表示的意义一样, 表明污水粪肥为研究区地表水硝酸盐的主要来源。

地表水中硝酸盐氮、氧同位素值不仅取决于其来源, 还受硝化作用和反硝化作用等生物化学过程的影响。生物化学过程引起同位素分馏富集, 从而改变 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值。一般认为, 硝化作用产生的硝酸盐中, 氧原子 2/3 来自 H_2O 、1/3 来自 O_2 , $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 理论值为 -10‰~10‰(丁京涛等, 2013), 本研究 89%($n=25$) 的样品 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值在理论值范围内, 可见硝化作用起主导作用。而反硝化作用引起的同位素分馏过程中 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 比值在 1.0~2.1(王诗绘等, 2021), 且根据经典瑞利方程, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值与 $\ln(\text{NO}_3^-/\text{N})$ 呈显著线性反相关关系时, 地表水中存在反硝化作用(李欢玮等, 2023)。大沽夹河、辛安河和汉河地表水样品 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 均在 1.0~2.1 范围内, 沁水河 57% 的地表水样品 $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 在此范围内, 说明研究区地表水中存在反硝化作用, 大沽夹河、沁水河和汉河 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\ln(\text{NO}_3^-/\text{N})$ 、大沽夹河、汉河 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 与 $\ln(\text{NO}_3^-/\text{N})$ 虽存在负相关关系(图 8), 但相关性较低(R^2 为 0.04~0.36、-0.13~0.17), 因此研究区地表水中反硝化作用不明显。

4.4 计算硝酸盐来源贡献率

本文将研究区硝酸盐来源分为大气沉降、化

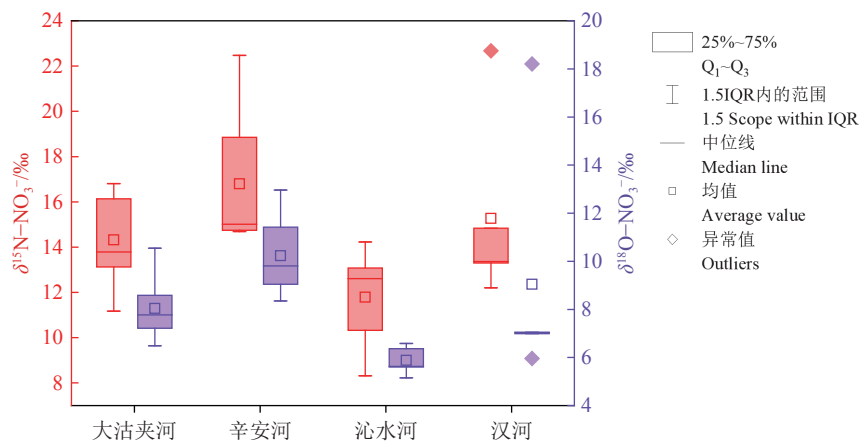


图 5 研究区地表水硝酸盐氮氧同位素箱型图

Fig. 5 Nitrate nitrogen and oxygen isotope box diagrams of surface water in study area

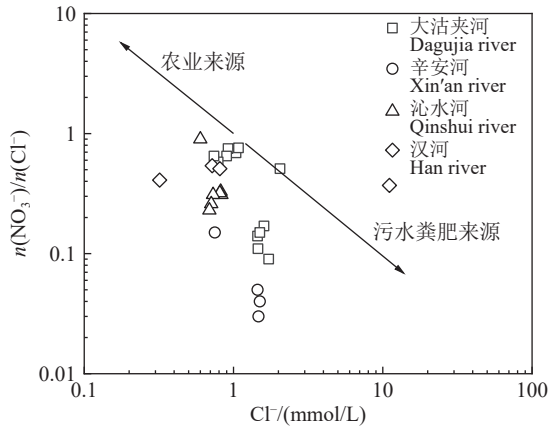


图 6 研究区地表水中 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 与 Cl^- 浓度关系
Fig.6 Relationship between the $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ vs Cl^- of surface water in study area

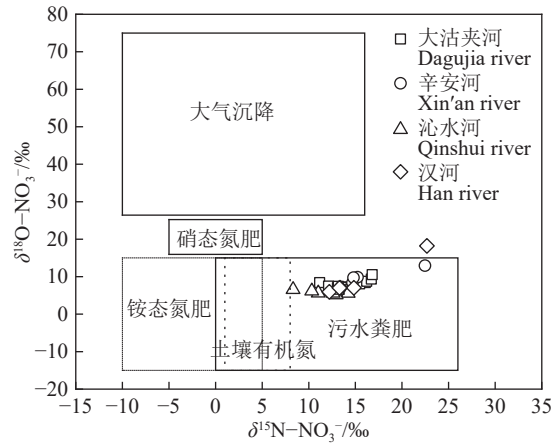


图 7 研究区地表水硝酸盐氮氧同位素值分布
Fig.7 Scatterplot of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in surface water in study area

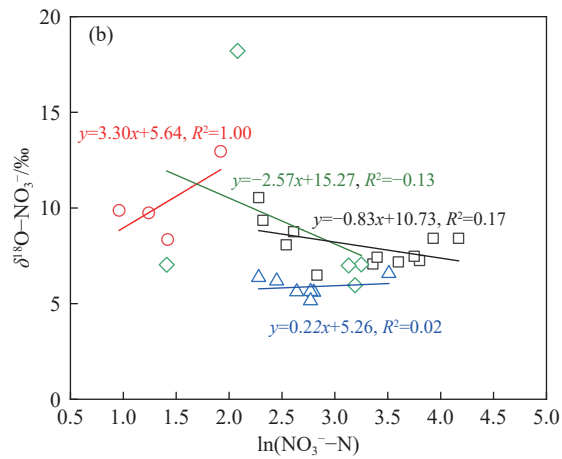
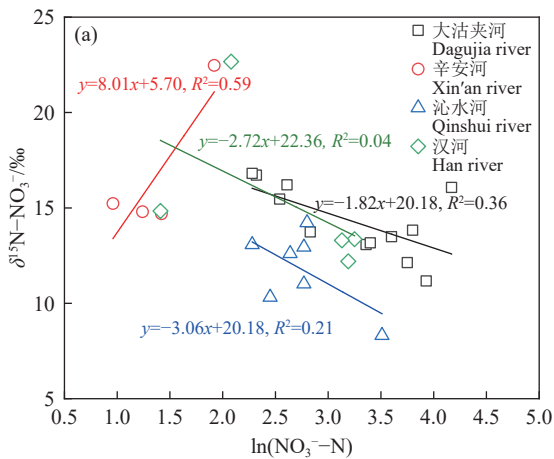


图 8 研究区 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\ln(\text{NO}_3^--\text{N})$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 与 $\ln(\text{NO}_3^--\text{N})$ 的关系
Fig.8 Relationships between $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\ln(\text{NO}_3^--\text{N})$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ and $\ln(\text{NO}_3^--\text{N})$ of surface water in study area

肥、土壤有机氮、污水粪肥 4 类。由于地表水中反硝化作用不明显, 利用 MixSIAR 模型计算硝酸盐源贡献率时将分馏因子 C_{jk} 设为 0。MixSIAR 模型中使用的参数及其值见表 2。MixSIAR 模型输出结果 (图 9) 显示, 不同来源对研究区地表水硝酸盐贡献率有所差异。大沽夹河各硝酸盐源贡献率为污

水粪肥(52.9%)>化肥(25.1%)>土壤有机氮(20.3%)>大气沉降(1.7%), 辛安河各硝酸盐源贡献率为污水粪肥(68.6%)>化肥(17.5%)>土壤有机氮(12.2%)>大气沉降(1.7%), 沁水河各硝酸盐源贡献率为污水粪肥(40.0%)>化肥(36.6%)>土壤有机氮(22.6%)>大气沉降(0.8%), 汉河各硝酸盐源贡献率为污水粪肥(44.2%)>土壤有机氮(42.1%)>化肥(9.0%)>大气沉降(4.7%)。污水粪肥对各河流的贡献率最大, 其次是化肥、土壤有机氮, 大气沉降的贡献率最低。

表 2 硝酸盐来源氮、氧同位素组成

Table 2 Summary of the $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values of various nitrate sources

来源	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$		文献
	平均值±标准偏差	平均值±标准偏差	
大气沉降	4.6±3.9	54±13.2	Ren et al., 2024
化肥	0.9±2.0	3.0±1.4	Mu et al., 2024
土壤有机氮	3.8±1.8	-2.7±4.4	Zhang et al., 2022
污水粪肥	11.5±1.2	5.6±1.4	Chen et al., 2023

总体上, 研究区地表水各硝酸盐源的贡献率依次为污水粪肥(51.1%)>土壤有机氮(23.9%)>化肥(22.9%)>大气沉降(2.1%)。通过 MixSIAR 模型计算的结果, 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 双同位素研究结果较为一致。人为输入产生的污水粪肥是研究

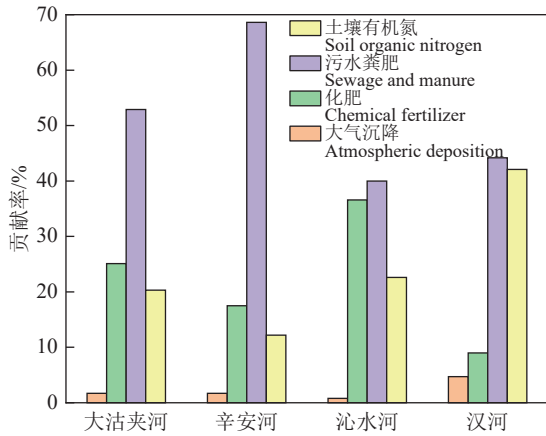


图9 基于 MixSIAR 模型的 4 类来源贡献率
Fig.9 Contribution rates of four potential NO₃⁻ sources estimated by MixSIAR

区硝酸盐污染的主要来源,因此减少污水粪肥对各河流的排放是控制污染的关键。

由于本研究中利用 MixSIAR 模型计算贡献率时,所用的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值参考已有文献数据,且本研究样本量有限,时间维度不足,可能会对分析结果造成一定的偏差。在今后研究中,将进行更加系统的季节性的样品采集和分析。

5 结 论

(1)研究区地表水为弱碱性水,NO₃⁻-N 为研究区地表水无机氮的主要赋存形式,其浓度远高于 NH₄⁺-N 和 NO₂⁻-N 浓度,仅辛安河 NO₃⁻-N 浓度符合国家规定的生活饮用水卫生标准限值。

(2)研究区地表水硝酸盐转化过程以硝化作用为主,存在反硝化作用但不明显。

(3)MixSIAR 模型输出结果显示,研究区地表水硝酸盐来源总体上以污水粪肥贡献率最大,其次是土壤有机氮和化肥。因此减少污水粪肥对各河流的排放是控制污染的关键。建议加强生活污水、工业废水排放和禽畜粪便的管理设施建设,提高农业灌溉效率,科学有效地施加化肥以改善水环境质量。

References

Adelana M S, Heaven W M, Dresel E P, Giri K, Holmberg M, Croatto G, Webb J. 2020. Controls on species distribution and biogeochemical cycling in nitrate-contaminated groundwater and surface water, southeastern Australia[J]. *Science of the Total Environment*, 726: 138426.

- Biddau R, Dore E, Pelo S D, Lorrai M, Botti P, Testa M, Cidu R. 2023. Geochemistry, stable isotopes and statistic tools to estimate threshold and source of nitrate in groundwater (Sardinia, Italy)[J]. *Water Research*, 232: 119663.
- Chen Qiao, Dai Wei, Sun Lin, Song Zhaojun, Zhang Chunrong. 2016. Geo-chemical characteristic analysis of seawater mixture in estuary of Jiahe River, Yantai City, China[J]. *Earth and Environment*, 44(5): 534-541 (in Chinese with English abstract).
- Chen R D, Hu Q H, Shen W Q, Guo J X, Yang L, Yuan Q Q, Lu X M, Wang L C. 2023. Identification of nitrate sources of groundwater and rivers in complex urban environments based on isotopic and hydro-chemical evidence[J]. *Science of the Total Environment*, 871: 162026.
- Chen X, Jiang C L, Zheng L G, Dong X L, Chen Y C, Li C. 2020. Identification of nitrate sources and transformations in basin using dual isotopes and hydrochemistry combined with a Bayesian mixing model: Application in a typical mining city[J]. *Environmental Pollution*, 267: 115651.
- Ding Jingtao, Xi Beidou, Xu Qigong, Gao Rutai, Lu Yi, Huang Jian, Liu Hongliang. 2013. Application of stable isotope on nitrate pollution researches of surface water[J]. *Journal of Lake Sciences*, 25(5): 617-627 (in Chinese with English abstract).
- Fan Zujin, Wei Xing, Zhou Yulin, Chen Meng'en, Shen Jiwei, Li Jiawen. 2023. Analysis of nitrate sources and transformation processes in shallow groundwater in typical mountainous agricultural area[J]. *Research of Environmental Sciences*, 36(10): 1946-1956 (in Chinese with English abstract).
- Guo Linzhen, Xue Dongmei, Wang Zhongliang. 2016. Research progress of stable isotopes of nitrogen and oxygen in nitrate of surface water[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 44(10): 57-59, 91 (in Chinese with English abstract).
- Guo Z F, Yan C Z, Wang Z S, Xu F F, Yang F. 2020. Quantitative identification of nitrate sources in a coastal peri-urban watershed using hydrogeochemical indicators and dual isotopes together with the statistical approaches[J]. *Chemosphere*, 243: 125364.
- Hu J, Pan M Y, Han T H, Zhuang Z, Cao Y N, Yang K L, Li Y L, Liu W G. 2021. Identification of nitrate sources in the Jing River using dual stable isotopes, Northwest China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(48): 68633-68641.
- Kendall C, Elliot E M, Wankel S D. 2007. Chapter 12. Tracing Anthropogenic Inputs of Nitrogen to Ecosystems. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*[M]. Blackwell PUB.
- Kim S H, Lee D H, Kim M S, Rhee H P, Hur J, Shin K H. 2023. Systematic tracing of nitrate sources in a complex river catchment: An integrated approach using stable isotopes and hydrological models[J]. *Water Research*, 235: 119755.
- Li Huanwei, Zhao Guangju, Li Ming, Mu Xingmin, Tian Peng. 2023. Identification of nitrate source of surface water in a typical peri-urban watershed in the tableland of the Loess Plateau,

- China[J]. *Environmental Science*, 44(2): 761–769 (in Chinese with English abstract).
- Li Zhenghong, Li Yasong, Hao Qichen, Li Jianfeng, Zhu Yuchen. 2021. Characteristics, genesis and treatment measures of NO₃⁻ type groundwater in Xiamen, Fujian Province[J]. *Geology in China*, 48(5): 1441–1452 (in Chinese with English abstract).
- Li Z W, Wang S L, Nie X D, Sun Y Z, Ran F W. 2022. The application and potential non-conservatism of stable isotopes in organic matter source tracing[J]. *Science of the Total Environment*, 838: 155946.
- Lorette G, Sebilo M, Buquet D, Lastennet R, Denis A, Peyraube N, Charriere V, Studer J C. 2022. Tracing sources and fate of nitrate in multilayered karstic hydrogeological catchments using natural stable isotopic composition ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$): Application to the Toulon karst system (Dordogne, France)[J]. *Journal of Hydrology*, 610: 127972.
- Lu M, Yue F J, Wang X D, Liu Z H, Shi Z Y, Zhang P. 2023. Identify nitrogen transport paths and sources contribution in karst valley depression area using isotopic approach[J]. *Journal of Environmental Management*, 337: 117751.
- Matiatos I, Wassenaar L I, Monteiro L R, Venkiteswaran J J, Goody D C, Boeckx P, Sacchi E, Yue F J, Michalski G, Alonso-Hernandez C, Biasi C, Bouchaou L, Edirisinghe N V, Fadhullah W, Fianko J R, Garcia-Moya A, Kazakis N, Li S L, Luu M T N, Priyadarshane S, Re V, Rivera D S, Romanelli A, Sanyal P, Tamoo F, Trinh D A, Walters W, Walters N. 2021. Global patterns of nitrate isotope composition in rivers and adjacent aquifers reveal reactive nitrogen cascading[J]. *Communications Earth & Environment*, 2(1): 52.
- Ma Zhaochu, Wang Lei, Wang Dongliang, Yu Long. 2012. Evaluation and analysis on the quality of the sea water adjacent to the Yantai Xin'an River estuary[J]. *Ludong University Journal (Natural Science Edition)*, 28(4): 364–369 (in Chinese with English abstract).
- Meng Zhilong, Yang Yonggang, Qin Zuodong, Jiao Wentao. 2017. Isotopic tracing for nitrate pollution process of water body in the lower reaches of Fenhe River[J]. *China Environmental Science*, 37(3): 1066–1072 (in Chinese with English abstract).
- Mu J L, Ding S, Liu S M, Song G D, Ning X Y, Zhang X T, Xu W Q, Zhang H M. 2024. Multiple isotopes decipher the nitrogen cycle in the cascade reservoirs and downstream in the middle and lower Yellow River: Insight for reservoir drainage period[J]. *Science of the Total Environment*, 918: 170625.
- Parnell A C, Inger R, Bearhop S, Jackson A L. 2010. Source partitioning using stable isotopes: Coping with too much variation[J]. *Plos One*, 5(3): 9672.
- Pyrgaki K, Kelepertzis E, Argyraki A, Boeckx P, Botsou F, Dassenakis E. 2022. Identification of sources and transformations of nitrate in Cr(VI)-impacted alluvial aquifers by a hydrogeochemical and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ isotopes approach[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(38): 57703–57719.
- Ren Kun, Pan Xiaodong, Peng Cong, Liang Jiapeng, Zeng Jie, Gan Mingwei, Zhang Hua, Wei Liangshuai. 2022. Identification of nitrate sources of groundwaters in the Zhaotong basin using hydrochemistry, nitrogen and oxygen isotopes and its impact on the environment[J]. *Geology in China*, 49(2): 409–419 (in Chinese with English abstract).
- Ren X W, Yue F J, Tang J H, Li C, Li S L. 2024. Nitrate transformation and source tracking of rivers draining into the Bohai Sea using a multi-tracer approach combined with an optimized Bayesian stable isotope mixing model[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 463: 132901.
- Saka D, AduGyamfi J, Skrzypek G, Antwi E O, Heng L, TorresMartinez J A. 2023. Disentangling nitrate pollution sources and apportionment in a tropical agricultural ecosystem using a multi-stable isotopes model[J]. *Environmental Pollution*, 328: 121589.
- Singh B, Craswell E. 2021. Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water: An increasingly pervasive global problem[J]. *SN Applied Sciences*, 3: 518.
- Tao Lanchu, Cun Dexin, Tu chunlin, Ma Yiqi, Liu Zhennan, Yin Linhu, He Chengzhong, Pang Long, Zhang Qidao. 2023. Hydrochemical characteristics and control factors of surface water in Kuaize River basin at the upper Pearl River[J]. *Environmental Science*, 44(11): 6025–6037 (in Chinese with English abstract).
- Wang Qibin, Tan Yang. 2020. Investigation and analysis of nitrogen and phosphorus content in surface water around Yantai in Shandong Province of China[J]. *Tianjin Agricultural Sciences*, 26(12): 87–90 (in Chinese with English abstract).
- Wang Shihui, Ma Yukun, Shen Zhenyao. 2021. Identification of nitrate source in receiving water with dual isotopes NO₃⁻ ($\delta^{15}\text{N}$) and $\delta^{18}\text{O}$ [J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 57(1): 36–42 (in Chinese with English abstract).
- Wang Youzhi. 2020. Study on comprehensive evaluation of geological environment quality based on analytic hierarchy process—Take the Dagu Clip River basin in Yantai City as an example[J]. *Ground Water*, 42(5): 161–163, 280 (in Chinese with English abstract).
- Wei Yinghui, Hu Minpeng, Chen Dingjiang. 2024. Nitrate pollution characteristics and its quantitative source identification of major river systems in China[J]. *Environmental Science*, 45(2): 755–767 (in Chinese with English abstract).
- Xing Meng, Liu Weiguo. 2016. Nitrate source proportional contributions in the Chanhe and Bahe rivers—Using its isotopic ratios in combination with a Bayesian isotope mixing model[J]. *Journal of Earth Environment*, 7(1): 27–36 (in Chinese with English abstract).
- Xue D M, Botte J, Baets B D, Accoe F, Nestler A, Taylor P, Cleemput O V, Berglund M, Boeckx P. 2008. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater[J]. *Water Research*, 43(5): 1159–1170.
- Xu Qifeng, Xia Yun, Li Shujian, Wang Wanzhou, Li Zhi. 2023.

- Temporal and spatial distribution characteristics and source analysis of nitrate in surface water of Wuding River basin[J]. *Environmental Science*, 44(6): 3174–3183 (in Chinese with English abstract).
- Xu Zhiwei, Zhang Xinyu, Ren Yufen, Sun Xiaomin, Wang Xiaoke, Wang Shengzhong. 2012. Spatial changes and sources of nitrate in Beijing urban ecosystem surface water[J]. *Environmental Science*, 33(8): 2569–2573 (in Chinese with English abstract).
- Yang Yifan, Liu Yaojun, Tian Liang, Nie Xiaodong, Peng Bo, Li Zhongwu. 2024. Identification of nitrate source in polder surface water by nitrogen and oxygen isotopes[J]. *Research of Environmental Sciences*, 37(2): 326–335 (in Chinese with English abstract).
- Zhang J, Cao M D, Jin M G, Huang X, Zhang Z X, Kang F X. 2022. Identifying the source and transformation of riverine nitrates in a karst watershed, North China: Comprehensive use of major ions, multiple isotopes and a Bayesian model[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 246: 103957.
- Zhang Xin, Zhang Yan, Bi Zhilei, Shan Zexuan, Ren Lijiang, Li Qi. 2020. Distribution and source analysis of nitrate in surface waters of China[J]. *Environmental Science*, 41(4): 1594–1606 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yali, Zhang Yizhang, Zhang Yuan, Liu Xiangchao, Ma Shuqin, Tang Changyuan, Liu Sisi, Sun Lihui. 2014. Characteristics and potential sources of nitrate pollution in surface water and groundwater systems in Taizihe River basin[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 22(8): 980–986 (in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献**
- 陈桥, 戴维, 孙琳, 宋召军, 张春荣. 2016. 烟台夹河河口海水混合过程的地球化学特征研究[J]. *地球与环境*, 44(5): 534–541.
- 丁京涛, 席北斗, 许其功, 高如泰, 卢义, 黄健, 刘鸿亮. 2013. 稳定同位素技术在地表水硝酸盐污染研究中的应用[J]. *湖泊科学*, 25(5): 617–627.
- 范祖金, 魏兴, 周育琳, 陈蒙恩, 申纪伟, 李佳文. 2023. 典型山地农业区浅层地下水硝酸盐来源及转化过程解析[J]. *环境科学研究*, 36(10): 1946–1956.
- 郭林臻, 薛冬梅, 王中良. 2016. 地表水硝酸盐的氮氧稳定同位素研究进展[J]. *安徽农业科学*, 44(10): 57–59, 91.
- 李欢玮, 赵广举, 李明, 穆兴民, 田鹏. 2023. 黄土高原沟壑区典型城郊流域地表水硝酸盐来源示踪[J]. *环境科学*, 44(2): 761–769.
- 李政红, 李亚松, 郝奇琛, 李剑锋, 朱玉晨. 2021. 福建厦门市硝酸型地下水特征、成因及其治理措施建议[J]. *中国地质*, 48(5): 1441–1452.
- 马兆虎, 王磊, 王东亮, 喻龙. 2012. 烟台市辛安河口邻近海域水质评价及分析[J]. *鲁东大学学报(自然科学版)*, 28(4): 364–369.
- 孟志龙, 杨永刚, 秦作栋, 焦文涛. 2017. 汾河下游流域水体硝酸盐污染过程同位素示踪[J]. *中国环境科学*, 37(3): 1066–1072.
- 任坤, 潘晓东, 彭聪, 梁嘉鹏, 曾洁, 甘明伟, 张华, 魏良帅. 2022. 氮氧同位素和水化学解析昭通盆地地下水硝酸盐来源及对环境的影响[J]. *中国地质*, 49(2): 409–419.
- 陶兰初, 寸得欣, 涂春霖, 马一奇, 刘振南, 尹林虎, 和成忠, 庞龙, 张七道. 2023. 珠江源块泽河流域地表水水化学特征及控制因素[J]. *环境科学*, 44(11): 6025–6037.
- 王祺斌, 谭扬. 2020. 烟台周边地表水中氮磷含量状况调查与分析[J]. *天津农业科学*, 26(12): 87–90.
- 王诗绘, 马玉坤, 沈珍瑶. 2021. 氮氧稳定同位素技术用于水体中硝酸盐污染源解析方面的研究进展[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 57(1): 36–42.
- 王有智. 2020. 基于层次分析法的地质环境质量综合评价研究——以烟台市大沽夹河流域为例[J]. *地下水*, 42(5): 161–163, 280.
- 韦英怀, 胡敏鹏, 陈丁江. 2024. 我国主要河流水系硝态氮污染特征及定量源解析[J]. *环境科学*, 45(2): 755–767.
- 邢萌, 刘卫国. 2016. 滦河、灞河硝酸盐端元贡献比例——基于硝酸盐氮、氧同位素研究[J]. *地球环境学报*, 7(1): 27–36.
- 徐奇峰, 夏云, 李书鉴, 王万洲, 李志. 2023. 无定河流域地表水硝酸盐浓度的时空分布特征及来源解析[J]. *环境科学*, 44(6): 3174–3183.
- 徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 孙晓敏, 王效科, 王升忠. 2012. 北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究[J]. *环境科学*, 33(8): 2569–2573.
- 杨忆凡, 刘窑军, 田亮, 聂小东, 彭博, 李忠武. 2024. 氮氧同位素解析堤垆地表水硝酸盐来源[J]. *环境科学研究*, 37(2): 326–335.
- 张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦. 2020. 中国地表水硝酸盐分布及其来源分析[J]. *环境科学*, 41(4): 1594–1606.
- 张亚丽, 张依章, 张远, 刘相超, 马淑芹, 唐常源, 刘思思, 孙丽慧. 2014. 太子河流域地表水和地下水硝酸盐污染特征及来源分析[J]. *中国生态农业学报*, 22(8): 980–986.