



环境科学
Environmental Science
ISSN 0250-3301, CN 11-1895/X

《环境科学》网络首发论文

题目： 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
作者： 徐奇峰, 夏云, 李书鉴, 王万洲, 李志
DOI: 10.13227/j.hjkx.202207291
收稿日期: 2022-07-31
网络首发日期: 2022-09-20
引用格式: 徐奇峰, 夏云, 李书鉴, 王万洲, 李志. 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/OL]. 环境科学.
<https://doi.org/10.13227/j.hjkx.202207291>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

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

徐奇峰, 夏云, 李书鉴, 王万洲, 李志*

(西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100)

摘要: 无定河流域作为黄河的一级支流, 其水生态环境质量深刻影响着黄河流域生态保护与高质量发展。为识别无定河流域硝酸盐污染源, 对 2019~2021 年期间无定河的地表水样品进行了采集, 探究了流域地表水体硝酸盐浓度的时空分布特征及影响因素, 借助水化学方法、氮氧同位素示踪技术以及 MixSIAR 模型定性和定量地确定了地表水硝酸盐各来源及其贡献率。结果表明, 无定河流域硝酸盐浓度存在显著时空差异。时间上, 丰水期地表水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度均值高于平水期; 空间上, 下游地表水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度均值高于上游。地表水硝酸盐浓度的时空差异主要受降雨径流、土壤类型以及土地利用类型的影响。无定河流域地表水丰水期硝酸盐的主要来源是生活污水及粪肥、化学肥料和土壤有机氮, 其贡献率分别为 43.3%、27.6% 和 22.1%, 降水的贡献率仅占 7.0%。不同河段地表水硝酸盐污染源贡献率存在差异, 上游土壤氮贡献率明显高于下游, 为 26.5%; 而下游生活污水及粪肥的贡献率明显高于上游, 为 48.9%。为无定河乃至干旱及半干旱地区的河流硝酸盐来源解析和污染治理提供依据。

关键词: 无定河流域; 硝酸盐; 来源; 贝叶斯混合模型; 氮氧双同位素

DOI:10.13227/j.hj.kx.202207291

Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Nitrate in Surface Water of Wuding River Basin

XU Qi-feng, XIA Yun, LI Shu-jian, WANG Wan-zhou, LI Zhi*

(College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: The Wuding River Basin is a first-class tributary of the Yellow River, and the quality of its water ecological environment has a profound impact on the ecological protection and high-quality development of the Yellow River Basin. In order to identify the source of nitrate pollution in Wuding River Basin, surface water samples of Wuding River were collected from 2019 to 2021, and explored the temporal and spatial distribution characteristics and influencing factors of nitrate concentration in surface water in the basin. Nitrogen and oxygen isotope tracer technology and MixSIAR model to qualitatively and quantitatively determine the sources of surface water nitrate and their contribution rates. The results showed that there were significant spatial and temporal differences in nitrate concentrations in the Wuding River Basin. In terms of time, the mean concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ in surface water in the wet season was higher than that in the flat water period; spatially, the mean concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ in the downstream surface water was higher than that in the upstream. The spatial and temporal differences in surface water nitrate concentrations were mainly affected by rainfall runoff, soil types, and land use types. The main sources of nitrates in the surface water of the Wuding River Basin during the wet season were domestic sewage, manure, chemical fertilizers and soil organic nitrogen, whose contribution rates were 43.3%, 27.6% and 22.1%, respectively, and the contribution rate of precipitation was only 7.0%. There were differences in the contribution rate of nitrate pollution sources in surface water of different river sections. The contribution rate of soil nitrogen in the upstream was significantly higher than that in the downstream, which was 26.5%. The contribution rate of domestic sewage and manure in the downstream was significantly higher than that in the upstream, which was 48.9%. To provide a basis for the analysis of nitrate sources and pollution control in Wuding River and even rivers in arid and semi-arid regions.

Key words: Wuding River Basin; nitrate; source; Bayesian mixture model; nitrogen and oxygen isotopes

收稿日期: 2022-07-31; 修订日期: 2022-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(42071043)

作者简介: 徐奇峰(1997-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为流域氮循环和面源污染, E-mail: 2020055663@nwafu.edu.cn

*通信作者, E-mail: lizhibox@nwafu.edu.cn

河流作为物质和能量输送的主要通道,为流域内的经济和社会发展提供了强有力的支撑^[1]。全球变化背景下,河流水环境面临人口快速增长、土地利用变化以及农业集约化生产等多重压力,复合污染排放增加,河水中氮素负荷进一步提高^[1-3]。硝酸盐是氮素的主要组成成分^[3],水体硝酸盐浓度过高会导致富营养化^[4]等负面生态效应并增加人类患胃癌和蓝婴病等疾病的风险^[4-7]。因此,识别水体硝酸盐污染来源及其迁移转化过程对实现流域水环境的可持续利用、更好地规划和管理水环境具有现实意义。

以往研究中,多种方法被应用于硝酸盐污染源识别,包括统计学方法、水质指标方法^[8]和稳定同位素示踪法^[2,7,9,10]等。将水体水质指标与土地利用类型相结合能够定性识别污染来源^[11,12];收集人口、化肥使用和牲畜数量等统计数据,借助输出系数模型等方法能够对硝酸盐污染源进行定量估算^[13]。然而,统计数据仅能对总氮输出负荷进行核算,且定性分析过程难以反映硝酸盐迁移过程中的生物地球作用。硝酸盐双稳定同位素($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)技术的出现克服了上述困难,被广泛应用于硝酸盐污染来源[即生活污水及粪肥(M&S)、硝态氮肥(NF)、铵态氮肥(AF)、土壤氮(SN)和降水(AP)]^[10,14]研究。如 Zhao 等^[15]借助氮氧双同位素技术确定了汾河流域地表水硝酸盐主要来源于生活污水及粪肥、无机肥和土壤氮, Bratek 等^[16]运用氮氧同位素确定了 Rhône 河下游水体的硝酸盐来源主要为农业活动和生活污水及粪肥。将氮氧双同位素与模型结合能够量化地表水中硝酸盐各污染源的贡献率^[9,17]。目前,已有几种污染源量化模型被开发并应用,包括 Iso Source、SIAR 和 MixSIAR 等^[1,9,18,19]。其中, MixSIAR 模型考虑了源值、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,融合了贝叶斯混合模型的最新成果^[20-22],定量结果更为准确。此外,硝酸盐双同位素与水化学等水质指标^[8]的联合使用将有助于更加准确地识别水体硝酸盐的污染来源^[23-25]。

无定河是黄河一级支流,位于黄土高原腹地,是黄河中游水土流失最严重的区域^[26]。以往研究表明,无定河流域部分河段面临水质污染问题,且流域地表水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值呈上升趋势,从 2013 年的 $2.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增长到 2019 年 $7.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,涨幅为 231%^[26-29]。目前,量化无定河流域水体硝酸盐污染来源的研究较少,且对流域地表水硝酸盐浓度时空变化特征的影响机制解释不充分。本文选择无定河流域为研究对象,采集多个时期的河水样品,综合运用水化学和同位素方法,识别水体硝酸盐浓度的时空分布特征及其影响因素,并借助 MixSIAR 模型对其来源进行量化,以期为无定河流域地表水硝酸盐来源防控和污染治理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

无定河($108^{\circ}27'39'' \text{ E} \sim 110^{\circ}34'22'' \text{ E}, 37^{\circ}02'31'' \text{ N} \sim 38^{\circ}55'52'' \text{ N}$)发源于陕西省定边县白于山北麓^[30],干流全长 491 km,流域面积约 $3.0 \times 10^4 \text{ km}^2$ [图 1(a)]。无定河流域属于干旱半干旱季风气候,流域风沙较大,气温较低,年平均温度 9.5°C ,无霜期 194d^[30]。多年平均降水量为 409.1 mm ^[31],由于受温带季风的影响,雨季(6~9月)降水量占全年的 74%^[32],且多为暴雨,水力侵蚀严重。无定河多年平均径流量为 $1.5 \times 10^9 \text{ m}^3$,黄土丘陵沟壑区的径流年内分配存在差异,夏季径流约占年径流的 50%,冬季径流只占 9%,春秋径流相对接近;多年平均输沙量为 $3.2 \times 10^8 \text{ t}$,雨季的输沙量约占全年的 95%^[33]。无定河干流河道按其特点可分为上游和下游^[34],从河源至鱼河堡为上游,河道长 291 km,支流较多,水量丰富,泥沙较少;鱼河堡至清涧县河口为下游,河道长 200 km,支流有淮宁河等,人口密集,工农业发达。研究区海拔介于 574~1837 m 之间,地势西北高,东南低,平均比降为 1.8%。研究区地貌可划分为 3 种类型:研究区东南部为以林地为主的黄土丘陵沟壑区;西南部为河源梁峁区,是无定河干流和多条支流的发源地;流域西北部位于黄土高原和毛乌素沙漠交界的过渡区^[35]。研究区土地利用类型主要包括耕地、林地、草地、水域、建筑用地和未利用地(土地利用数据根据 2015 年的 Landsat-8 遥感影像解译获得,分辨率为 30 m

×30 m)。上游土地利用类型以林地和耕地为主，流域水域占比较小，城镇用地和耕地多沿河道分布；下游土地利用类型以林地为主，城镇和耕地多分布在水源丰富的区域。

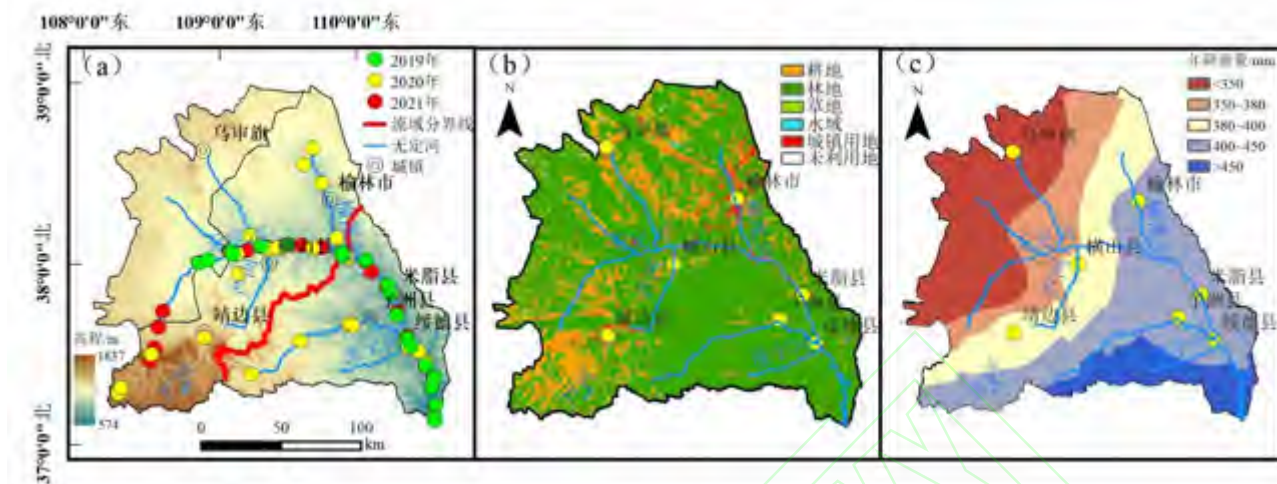


图 1 研究区概况和采样点分布示意

Fig. 1 Overview of the study area and schematic diagram of the distribution of sampling sites

1.2 样品采集与分析

本研究分别在 2019 年 8 月（丰水期）、2020 年 10 月（平水期）和 2021 年 8 月（丰水期）进行了 3 次野外采样工作，各个时期河水采样点数量分别为 21、24 和 32 个，共采集到 77 个河水样品，采样点位置如图 1（a）所示。

所有采样点均用 GPS 定位，在河道有明显水流处采集水面以下约 0.5 m 处的河水 500 mL。水样经过 0.22 μm 的滤膜过滤后装入 250 mL 聚乙烯瓶中，放置在 4 °C 保温箱中保存，及时带回实验室进行后续分析测定。NO₃⁻采用流动分析仪(AA3, Seal, 德国)测定，检测下限为 0.003 mg·L⁻¹，测定误差低于 0.1%；氯离子(Cl⁻)采用离子色谱仪(ICS-1100, Thermo Fisher Scientific, 美国)测定，检测下限为 1 mg·L⁻¹，测量精度大于 99%。所有样品均进行两次平行测定，以减少测定过程中的误差。

由于研究区表现为黄土松散、植被贫瘠和夏季降雨强度高，以往研究发现枯水期河流中的硝酸盐含量低，丰水期河流中的硝酸盐含量较高^[36]。因此，氮氧同位素的测样点选择了丰水期硝酸盐浓度较高，污染较为严重的样点，能够很好地代表流域高硝酸盐地区的主要污染来源。氮氧同位素采用细菌反硝化法^[37]测定，其值在中国农业科学院稳定同位素实验室使用同位素质谱仪(IRMS, Isoprime, 英国)测定，测定精度均为±0.5%。水中氧同位素(δ¹⁸O-H₂O)在西北农林科技大学资源环境学院旱区水循环实验室采用水同位素分析仪(IWA-45PE, LGR, 美国)测定，测定精度为 0.03%。硝酸盐中氮、氧同位素和水中氧同位素的相对比值用 δ 来表示^[37]，其公式如下：

$$\delta(\%) = \frac{R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}}}{R_{\text{标准}}} \times 1000 \quad (1)$$

式中，δ 分别为硝酸盐中 δ¹⁵N、δ¹⁸O 和水中 δ¹⁸O；R 为同位素比值，R_{样品} 和 R_{标准} 分别为重同位素和轻同位素比值，即样品和标准的 δ¹⁵N/δ¹⁴N 或 δ¹⁸O/δ¹⁶O；N 同位素参照标准是标准大气中的 N₂，O 同位素参照标准为维也纳标准平均海水(vienna standard mean oceanic water, V-SMOW)。

1.3 贝叶斯混合模型 (MixSIAR)

贝叶斯混合模型可用于量化自然水域中硝酸盐污染源的贡献率，这在国内外研究中已有广泛的应用^[38]。本研究借助 MixSIAR 模型对无定河流域地表水硝酸盐污染源的贡献率进行量化。MixSIAR 模型表达式如下^[37]：

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^k P_k(S_{jk} + c_{jk}) + \varepsilon_{ij} \quad (2)$$

$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2) \quad (3)$$

$$c_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2) \quad (4)$$

$$\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_j^2) \quad (5)$$

式中, X_{ij} 为混合物 i 的 j 同位素值($\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)($i=1,2,\dots,N$; $j=1,2,\dots,J$); S_{ij} 为源 k 的 j 同位素值($k=1,2,\dots,K$) 与均值 μ_{jk} 和方差 ω_{jk}^2 呈正态分布; P_k 为 MixSIAR 模型计算 k 源的贡献率; c_{jk} 为 k 源的 j 同位素分馏因子, 本研究中假设 $c_{jk}=0$, λ_{jk} 为平均值; τ_{jk}^2 为方差; ε_{ij} 为残留误差。

在模型输入端元中, 各污染源的氮氧同位素特征值范围主要参考渭河及周边流域的污染源范围值, 以保证污染来源及其氮氧同位素特征值范围的一致性, 不同硝酸盐来源的氮、氧同位素值范围如表 1 所示。

表 1 各污染源的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围

Table 1 The $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ range and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ range of each source

类型	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-/\text{‰}$	文献
生活污水及粪肥	4~25	-10~15	[3,36,39]
硝态氮肥	-6~6	17~25	[18,36]
氨态氮肥	-10~5	-10~15	[18,36,39]
土壤氮	0~8	-10~15	[18,39]
降水	-13~13	27~78	[18,36]

1.4 研究方法

首先采用 Excel 2016 对不同时期地表水的硝酸盐浓度数据进行标准化处理和数据分析。然后, 应用 Kruskal-Wallis 检验法^[40]对地表水水质数据进行差异性分析 ($P<0.05$), 以识别河流不同监测断面硝酸盐浓度的时空差异。采用 R 语言程序包 (MixSIAR 3.6.3) 来量化 5 种硝酸盐污染源对河水硝酸盐的贡献率。本研究采用 ArcGIS 10.5 和 Origin 2021 等软件进行图表绘制。

2 结果与分析

2.1 地表水硝酸盐的时空分布特征

表 2 展示了不同时期无定河流域硝态氮浓度及氮氧同位素值的季节特征。可以看出, 2019 年 8 月、2020 年 10 月和 2021 年 8 月无定河流域地表水的 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 范围分别为 1.3~4.6、0~3.3 和 0.2~6.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 均值分别为 (2.7 ± 1.2) 、 (0.6 ± 0.7) 和 (2.6 ± 1.8) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。2019 年 8 月和 2021 年 8 月无定河流域地表水硝酸盐浓度均值较为一致, 差异性不显著 ($n=53$, $P<0.05$), 表明无定河流域地表水硝酸盐浓度年际变异较小, 因此后续将这两个时期合并分析, 代表丰水期的硝酸盐浓度特征。丰水期地表水硝态氮浓度均值显著高于平水期 ($n=77$, $P<0.05$), 约 55% 的样品硝态氮浓度超过了我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中 V 类水总氮标准限制 ($2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[41], 而平水期无定河流域地表水仅有 4% 的样品硝态氮浓度超过了我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中 V 类水总氮标准限制。

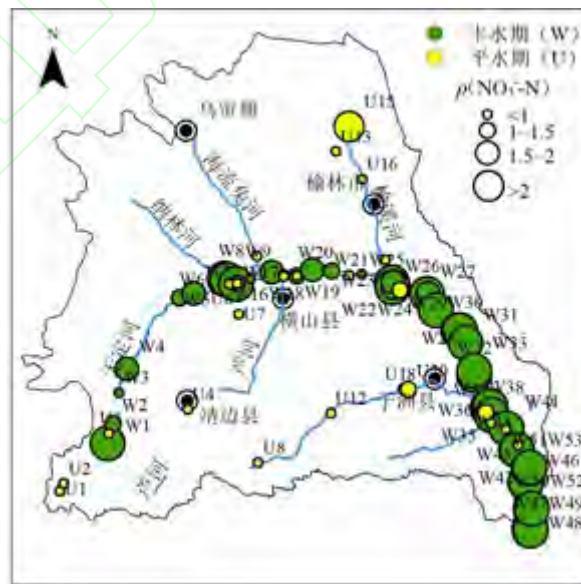
表 2 不同时期河流水化学参数和同位素组成¹⁾

Table 2 Statistics of river water quality parameters in different periods

日期 (年-月)	项目	NO ₃ ⁻ -N	Cl ⁻	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻	δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻	δ ¹⁸ O-H ₂ O
2019-08	最大值	4.6	297.1	11	13.7	-6.4
	最小值	1.3	12	8.9	7.9	-11.0
	平均值	2.7	79.7	9.7	10.3	-7.8
	标准差	1.2	60	0.9	2.2	1.0
	变异系数	43.2	75.3	9.1	20.9	-12.5
2020-10	最大值	3.3	1329.9	—	—	0.3
	最小值	0.0	7.5	—	—	-9.9
	平均值	0.6	283.5	—	—	-7.3
	标准差	0.7	383.5	—	—	2.3
	变异系数	117.4	135.3	—	—	30.9
2021-08	最大值	6.2	3034.6	11.4	15.7	2.8
	最小值	0.2	18.6	0	0.5	-11.0
	平均值	2.6	264.4	7.3	5.1	-6.7
	标准差	1.8	612	3.7	4.5	2.6
	变异系数	67.8	231.5	50.4	88.7	38.2

1) NO₃⁻-N 和 Cl⁻浓度单位为 mg·L⁻¹; δ¹⁵N-NO₃⁻、δ¹⁸O-NO₃⁻和 δ¹⁸O-H₂O 单位为‰; 变异系数单位为%; “—”表示没有相关数据

图 2 为无定河流域地表水硝态氮浓度的时空分布特征。总体上, 无定河流域地表水的 NO₃⁻-N 浓度表现出从上游到下游不断升高的趋势, 不同时期硝酸盐浓度均呈现出显著的空间差异 (丰水期, n=53, P<0.05; 平水期, n=24, P<0.05)。丰水期上游和下游的 ρ(NO₃⁻-N) 范围分别为 0.2~6.2 mg·L⁻¹ 和 0.3~5.3 mg·L⁻¹, 平均值分别为(1.8±1.5) mg·L⁻¹ 和(3.2±1.3) mg·L⁻¹; 平水期上游和下游的 ρ(NO₃⁻-N) 范围分别为 0~3.3 mg·L⁻¹ 和 0.2~1.2 mg·L⁻¹, 浓度平均值分别为(0.5±0.8) mg·L⁻¹ 和(0.7±0.3) mg·L⁻¹。丰水期和平水期地表水下游硝酸盐浓度均值均显著高于上游 (n=77, P<0.05)。纳林河汇入口附近 ρ(NO₃⁻-N) 具有最大值 (W8 采样点, 6.2 mg·L⁻¹), 沿河分布大面积耕地且土壤类型以风沙土为主, 水土流失严重, 大量的化学氮肥和土壤有机氮经冲刷作用进入河流导致河水硝态氮浓度急剧升高。



ρ(NO₃⁻-N) 单位为 mg·L⁻¹

图 2 地表水硝态氮浓度分布示意

Fig. 2 Schematic diagram of the mass concentration distribution of nitrate nitrogen in surface water

2.2 硝酸盐的氮氧同位素分布特征

图 3 为无定河流域地表水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值的空间分布特征。可以看出，无定河流域上游地表水的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值范围分别为 0~11.4‰和 0.5‰~15.7‰，均值分别是 7.3‰和 5.1‰；下游地表水的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值范围分别为 8.9‰~11.0‰和 7.9‰~13.7‰，均值分别是 9.7‰和 10.3‰。不同河段 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值均呈现出显著的空间差异 ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值, $n=11$, $P<0.05$; $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值, $n=11$, $P<0.05$)。总体上，无定河流域地表水的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值表现出从上游到下游不断升高的趋势，表明无定河流域地表水硝酸盐由上游的化肥和土壤有机质贡献为主逐渐转变为污水和粪肥的贡献。 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 最小值位于 T1 (0‰)，导致这种现象的原因可能是因为 T1 测样点位于无定河上游的耕地区域，受生活污水的影响较小，受化学氮肥的影响较大。 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值空间变异较大，T1 和下游样点 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值较高，可能受到硝态氮肥或降水的影响。上游的 T3~T6 段 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值呈现出相同的变化趋势，沿河流向逐渐升高，表明该段硝酸盐污染源较为单一。

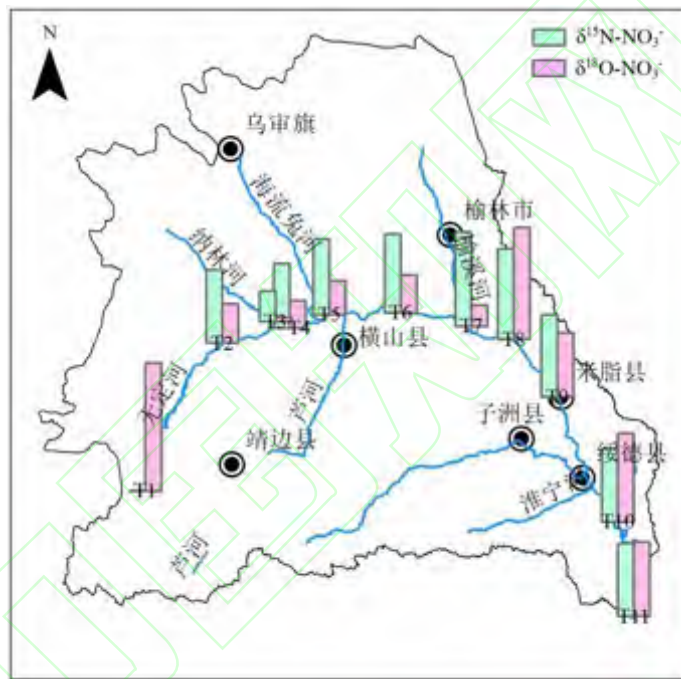


图 3 硝酸盐氮氧同位素浓度的空间变化

Fig. 3 Spatial variation of nitrate nitrogen and oxygen isotope concentrations

3 讨论

3.1 河流硝酸盐浓度时空变化的影响因素

无定河流域地表水的硝酸盐浓度存在季节差异，这与降雨量、下垫面特征(地形、土壤、土地利用类型)和污染源的分布等有关。无定河流域土壤类型除西北部的毛乌素沙漠为风沙土外，大部分面积位于黄土区^[42]。采样点较为集中的黄土丘陵沟壑区和河源梁峁区土壤质地均为黄土，土层具有松软深厚、质地疏松、通透性强、易崩塌、易遭受水蚀和风蚀等特点。无定河流域的降水量主要集中在丰水期，约占全年总量的 74%^[32]，强降水产生的快速地表径流冲刷裹挟沿岸土壤，造成严重的土壤侵蚀。且黄土为适耕性土壤，河流沿岸耕地密布。为提高农作物产量，大量氮肥的施加增加了土壤中的氮负荷。根据陕西省统计年鉴，无定河流域氮肥施用量约为 $17.5 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ，黄绵土的全氮含量范围为 $0.54 \sim 1.74 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。因而，丰水期降水冲刷土壤产生的地表径流溶解大量氮素并带入河流，导致丰水期河水硝酸盐相比于枯水期更为富集。以往研究表明，无定河流域丰水期输沙量占全年总量 95%^[32,33]。虽然降水硝酸盐浓度远低于河水硝酸盐浓度^[43]，进入河流会稀释河水硝酸盐浓度，然而降水的稀释作用远弱于其引起的水土流失作用。综上，黄土的易侵蚀性以及夏季集中的高强度降水是无定河流域丰水期硝酸盐浓度高的主要原因。

空间上，无定河流域地表水硝酸盐浓度总体上由上游至下游呈现逐渐升高趋势。这主要是由于城镇及耕地多沿河流排布，降雨淋溶及径流冲刷沿岸土壤产生的面源污染以及人类活动排放的污水和粪便不断汇入河流，造成河流氮素负荷逐渐累积，硝酸盐浓度逐渐升高。地表水硝酸盐浓度较高的样点主要分布在无定河源头（W1 和 W8）和无定河下游（W33 和 W42）。W1 位于无定河干流的源头，受到水源地的保护政策，人类活动影响较小，但其周围土地利用类型以耕地为主[图 1（b）]，农业生产活动对土壤中施加大量氮肥，大量面源污染源受径流侵蚀作用增加了无定河源头硝酸盐浓度；且源头的降雨量低于下游[图 1（c）]，蒸发作用强，进一步加剧了无定河源头河水硝酸盐负荷。W8 采样点位于纳林河入无定河河口处，纳林河沿岸分布大面积的耕地，植被地带属于草地向林地的过渡，土壤类型以风沙土为主，农业活动施加的化学氮肥、大量村落城镇以及工业企业排放的生活污水及粪肥和水土流失产生的非点源氮素，以直接或间接的方式排入河流增加了纳林河河水的硝酸盐浓度。无定河下游地表水硝酸盐浓度较高主要是生活污水及粪肥和工业废水排放以及不断累积作用造成的，W33 和 W42 位于城镇的下游，城镇和耕地沿河分布，居民区产生的生活污水、养殖场产生的牲畜粪肥、工业企业排放的工业废水和农业氮肥的流失汇入河流，从而导致河流地表水硝酸盐浓度上升。并且下游区域的降雨量和土壤侵蚀程度都高于上游区域[图 1（c）]，造成氮素向河水迁移，从而加速了地表水中氮素的富集^[44]。

3.2 硝酸盐来源的定性分析

Cl⁻在生物、物理和化学意义上具有惰性，不会受到物理、化学和微生物过程的影响，只有在与其他水源混合时才会发生改变^[45]。因此， $n(\text{NO}_3^-)$ 、 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 和 $n(\text{Cl}^-)$ 之间的关系被广泛用于判断流域中硝酸盐的混合过程或生物过程^[46,47]。 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 高， $n(\text{Cl}^-)$ 低，表明 NO_3^- 主要由农业活动贡献； $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 低， $n(\text{Cl}^-)$ 高，则表明 NO_3^- 主要受生活污水及粪肥的影响； $n(\text{NO}_3^-)$ 与 $n(\text{Cl}^-)$ 均较低，表明 NO_3^- 主要来源于土壤氮。

图 4 为 $n(\text{NO}_3^-)$ 与 $n(\text{Cl}^-)$ 之间的关系和 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 与 $n(\text{Cl}^-)$ 之间的关系。不同时期无定河流域污染来源存在空间差异。丰水期，无定河流域上游地表水样点主要分布在 $n(\text{Cl}^-)$ 低、 $n(\text{NO}_3^-)$ 以及 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 高的区域，表明该时期上游河水样点硝酸盐主要来源为农业面源污染，如农业化肥施用、农村生活污水排放以及土壤有机氮；部分丰水期上游样点（如 W1 和 W2）分布在 $n(\text{Cl}^-)$ 较高、 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 低的区域，W1 和 W2 样点位于无定河的源头，受到强烈蒸发作用的影响， $n(\text{Cl}^-)$ 分别为 $85.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $57.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，因而分布区域与其他丰水期样点有所差异。相比于上游，下游地表水样点 $n(\text{Cl}^-)$ 较高、 $n(\text{NO}_3^-)$ 和 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 较低，表明下游河水样点硝酸盐来源在农业面源污染的基础上，点源污染占比增加，如工业企业废水以及城市生活污水。平水期无定河流域上游和下游水体样点分布区域较为一致，硝酸盐污染来源空间差异不明显；且样点分布范围较广，表明平水期无定河地表水受到农业面源及城镇生活污水等点源混合作用的影响。

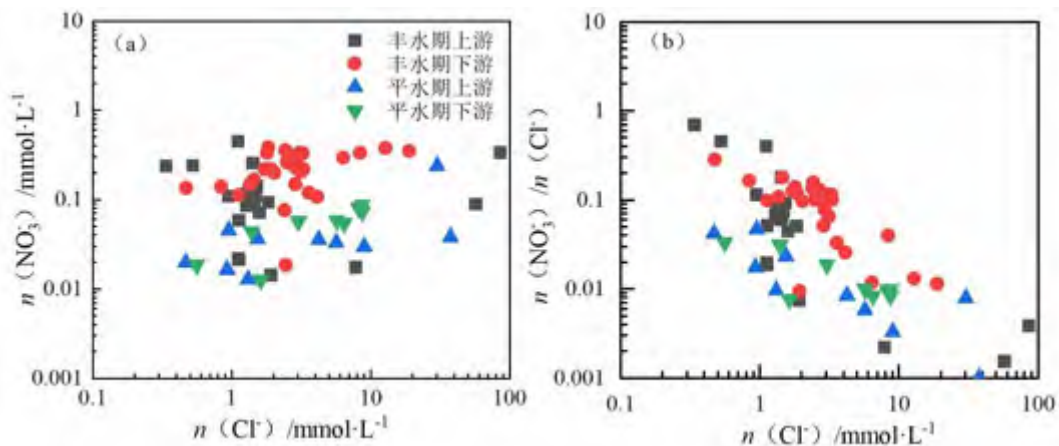


图 4 NO₃⁻和 Cl⁻摩尔浓度的关系

Fig. 4 Relationship between NO₃⁻ and Cl⁻ molar concentration

进一步借助硝酸盐氮氧双同位素图识别丰水期无定河流域地表水硝酸盐来源（图 5）。无定河上游样点的硝酸盐氮氧同位素值分布范围较广，包括污水和粪肥、土壤氮以及化肥区域，表明上游河水硝酸盐浓度受到城镇和农村生活污水以及农业面源的共同影响。其中，源头的 T1 分布在氨态氮肥和硝态氮肥中间区域，受到化肥来源影响较大；T3 样点位于化肥和土壤有机氮分布区域内，相较于 T1 样点其 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较高，可能受到土壤有机氮和污水粪肥的影响；其余样点主要分布在污水和粪便区域，其硝酸盐主要以生活污水为主。总体来看，无定河上游到下游化学肥料对河水硝酸盐浓度的贡献逐渐降低而污水和粪便对河水硝酸盐浓度的贡献逐渐升高。无定河下游样点主要分布在生活污水及粪肥区域，表明无定河下游地表水硝酸盐污染源主要为城镇生活污水及工厂企业废水。

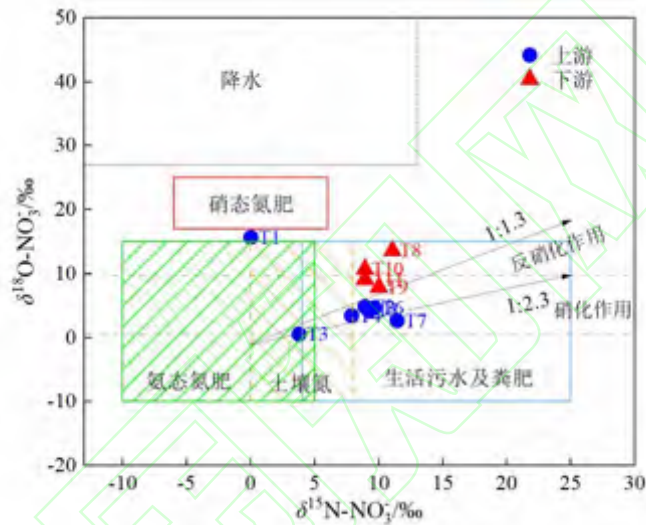


图 5 研究区硝酸盐氮氧同位素特征值

Fig.5 Characteristic values of nitrogen and oxygen isotopes of nitrate in the study area

3.3 硝酸盐的迁移转化

硝化和反硝化之间的同位素分馏会改变 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的原始同位素值^[48]，导致硝酸盐氮氧同位素值识别硝酸盐污染源过程更为复杂。一般来说，在硝化作用过程中，生成 NO_3^- 的氧原子一个来自于大气中的 O_2 ，两个来自于环境水中的氧原子^[9]。根据大气 O_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值（23.5‰）以及采集水样的 $\delta^{18}\text{O}$ 值范围（-11.0‰~2.8‰），无定河流域的发生硝化作用的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值范围为 0.5‰~9.7‰。在图 4 中，除了 T1、T8 和 T10 外，所有水样的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值都在理论硝化的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值范围内，表明研究区存在明显的硝化作用过程。水体反硝化作用的发生会导致残余反应底物中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值随着 NO_3^- 浓度的增加而降低，使硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}:\delta^{18}\text{O}$ 值介于 1.3~2.1 之间^[49]。在本研究中，仅有无定河上游的部分测样点（T2、T4~T6）的 $\delta^{15}\text{N}:\delta^{18}\text{O}$ 的值在 1.3~2.1 之间。为进一步识别硝酸盐的转化过程，绘制了无定河流域 $\ln(\text{NO}_3^-/\text{N})$ 与硝酸盐同位素特征的关系（图 6）。若存在反硝化作用过程， $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值与 $\ln(\text{NO}_3^-/\text{N})$ 应呈显著性负相关关系^[50]。可以看出，无定河流域地表水 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 与 $\ln(\text{NO}_3^-/\text{N})$ 不存在负相关关系；虽然 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\ln(\text{NO}_3^-/\text{N})$ 存在负相关关系，但相关性较低（ $R^2=0.104$ ），因此，无定河流域地表水反硝化作用过程并不明显。综上，硝化作用是无定河流域地表水体硝酸盐迁移转化的主要生物过程。因而，MixSIAR 模型输入中不考虑 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的分馏系数。

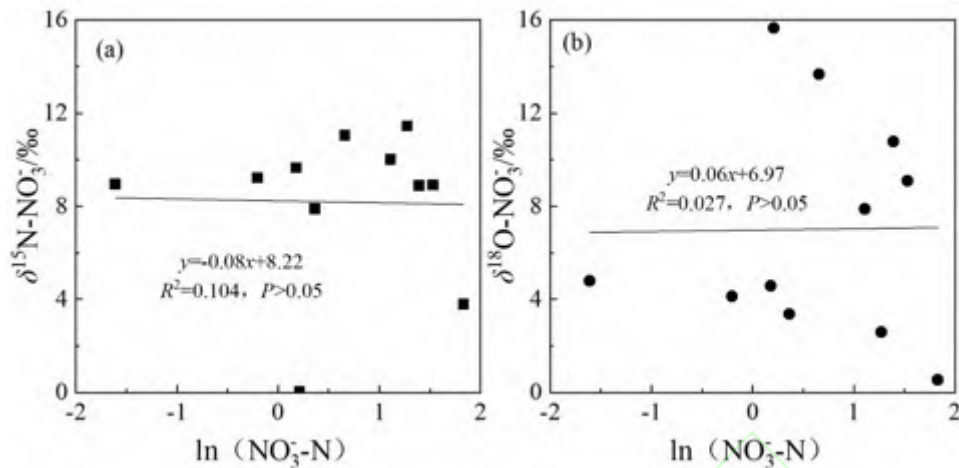


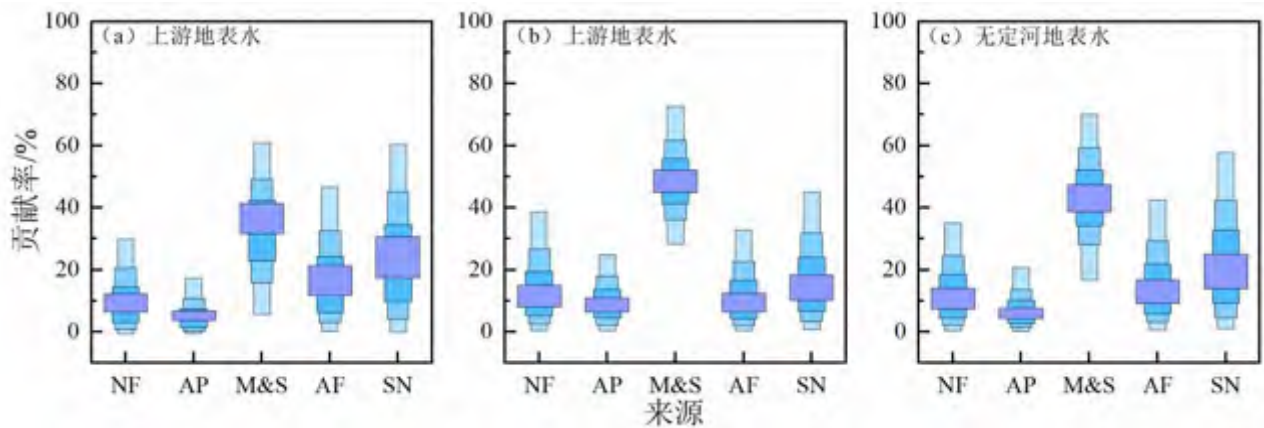
图 6 $\ln(\text{NO}_3\text{-N})$ 与硝酸盐同位素值关系

Fig. 6 Relationship between $\ln(\text{NO}_3\text{-N})$ and nitrate isotope values

3.4 硝酸盐来源的定量分析

图 7 为 MixSIAR 模型无定河流域丰水期地表水硝酸盐污染源贡献率的定量结果。无定河流域地表水硝酸盐污染源贡献率由大到小依次为：生活污水及粪肥（43.3%）>土壤有机氮（22.1%）>氨态氮肥（15.1%）>硝态氮肥（12.5%）>降水（7.0%），生活污水及粪肥对无定河流域地表水硝酸盐污染贡献最高。然而，农业面源中，化学肥料以及土壤有机氮贡献率之和（49.7%）超过了生活污水及粪肥，表明无定河流域地表水 NO_3^- 浓度主要受农业面源污染的影响。这也可以解释，无定河流域丰水期受到强降水的冲刷和土壤侵蚀作用导致水体硝酸盐浓度高于平水期和枯水期^[18,36,51]。这与中国部分农业流域具有明显区别，如长江中下游^[4]、四川盆地^[19]和黄淮海平原^[52]等主要农业区域的河流硝酸盐来源主要受到人类活动的影响，生活污水及粪肥在硝酸盐污染源中所占比例超过 64%。相比之下，无定河流域硝酸盐污染主要受到自然因素如降水及其引发的水土流失作用的影响。

无定河上游地表水硝酸盐污染来源的贡献率由大到小依次为：生活污水及粪肥（36.7%）>土壤有机氮（26.5%）>氨态氮肥（19.0%）>硝态氮肥（11.5%）>降水（6.4%），下游地表水硝酸盐污染来源的贡献率由大到小依次为：生活污水及粪肥（48.9%）>土壤有机氮（16.5%）>硝态氮肥（13.6%）>氨态氮肥（11.4%）>降水（9.7%）。化学肥料和土壤有机氮对上游地表水硝酸盐的贡献率更高，而生活污水及粪肥对下游地表水硝酸盐污染贡献率更高，表明从上游至下游沿岸人类活动排放的污水和粪便不断汇入河流，增加了生活污水及粪肥对无定河水体硝酸盐污染的贡献。这与前面的定性分析结果相互印证。但总的来看，化肥和土壤有机氮等农业面源对无定河流域地表水硝酸盐污染来源影响更大。因而，无定河流域水土流失问题依然严峻，在退耕还林还草等工程措施基础上，积极开展淤地坝工程建设，合理运用荒地及河滩，优化和改善土壤土质，不断提升土地利用效果是减少无定河流域氮素污染来源的重要举措。此外，大力推广测土配方施肥技术，减少化学肥料的施用量，鼓励农民施用有机肥，支持发展高效缓释肥等新型肥料，推广秸秆机械化还田、青黄贮饲料化、微生物腐化、固化炭化和农村沼气池升级等农业农村废弃物的资源化等举措，也能够一定程度上减缓无定河地表水硝酸盐污染。



由深到浅的箱型图表示 25%、50%、75%和 95%的置信区间

图 7 硝酸盐污染源贡献率

Fig. 7 Contribution rate of nitrate pollution source

4 结论

(1) 2019 年 8 月、2020 年 10 月和 2021 年 8 月无定河流域地表水的 $\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ 均值分别为 (2.7 ± 1.2) 、 (0.6 ± 0.7) 和 $(2.6 \pm 1.8) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，呈现出显著的时空变异特征。时间上，丰水期地表水 NO_3^--N 浓度显著高于平水期；空间上，地表水 NO_3^--N 浓度由上游到下游逐渐呈升高趋势，下游地表水 NO_3^--N 浓度显著高于上游水体 NO_3^--N 浓度。

(2) 降雨径流的冲刷作用是影响无定河流域地表水 NO_3^- 浓度季节变化的主要影响因素，而 NO_3^- 浓度的空间变异受到地形、土壤和土地利用类型等多种因素的共同作用。氮氧同位素以及 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 和 $n(\text{Cl}^-)$ 关系定性指示硝酸盐来源，结果表明，平水期无定河流域硝酸盐污染来源空间差异不明显，受到农业面源及城镇生活污水等点源混合作用的共同影响；丰水期无定河流域硝酸盐主要污染来源从上游到下游由农业面源污染向点源污染转变，上游地表水硝酸盐污染来源为生活污水和粪肥、化学肥料和土壤有机氮，下游地表水硝酸盐污染来源以城镇生活污水及粪肥为主。

(3) MixSIAR 模型对丰水期地表水硝酸盐污染来源的定量计算结果表明，无定河流域地表水硝酸盐污染源贡献率由大到小依次为生活污水及粪肥 (43.3%) > 土壤有机氮 (22.1%) > 氨态氮肥 (15.1%) > 硝态氮肥 (12.5%) > 降水 (7.0%)，水体硝酸盐浓度主要受城镇污水及农业面源污染的影响。不同河段地表水硝酸盐污染源贡献率存在差异，无定河上游化学肥料和土壤有机氮的贡献率高于下游，而无定河下游生活污水及粪肥的贡献率高于上游。因此，减少生活污水和工业废水、加强水土保持以控制农业面源污染是无定河流域水质防控的重点。

参考文献:

- [1] Liu X, Han G, Zeng J, *et al.* The effects of clean energy production and urbanization on sources and transformation processes of nitrate in a subtropical river system: Insights from the dual isotopes of nitrate and Bayesian model[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **325**, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129317.
 - [2] Shi W M, Zhang Y, Zhang C Q, *et al.* Sources and health risks of nitrate pollution in surface water in the Weihe River watershed, China[J]. *Journal of Mountain Science*, 2022, **19**(8): 2226-2240.
 - [3] 汪银龙, 冯民权, 董向前. 汾河下游雨季硝酸盐污染源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(9): 4033-4041.
- Wang Y L, Feng M Q, Dong X Q. Analysis of nitrate pollution sources in the rainy season of the lower Fenhe River[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(9): 4033-4041.

-
- [4] Cao M, Hu A, Gad M, *et al.* Domestic wastewater causes nitrate pollution in an agricultural watershed, China[J]. *Science of the Total Environ*, 2022, **823**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153680.
- [5] 李艳利, 孙伟, 杨梓睿. 太子河流域中游地区河流硝酸盐来源及迁移转化过程[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 5039-5046.
- Li Y L, Sun W, Yang Z R. Identification of nitrate sources and transformation processes in midstream areas: a case in the Taizi River Basin[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5039-5046.
- [6] 赵然, 韩志伟, 申春华, 等. 典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2664-2670.
- Zhao R, Han Z W, Shen C H, *et al.* Identifying nitrate sources in a typical karst underground river basin[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2664-2670.
- [7] Ji X, Shu L, Li J, *et al.* Tracing nitrate sources and transformations using $\Delta^{17}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ in a coastal plain river network of eastern China[J]. *Journal of Hydrology*, 2022, doi: 10.1016/j.jhydrol.2022.127829.
- [8] 夏云, 张波涛, 姜德娟. 大沽河溶解态无机氮时空分布特征及来源探讨[J]. *农业环境科学学报*, 2020, **39**(1): 182-190.
- Xia Y, Zhang B T, Jiang D J. Spatiotemporal characteristics and sources of dissolved inorganic nitrogen in the Dagu River, Jiaodong Peninsula, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, **39**(1): 182-190.
- [9] Liu X L, Han G, Zeng J, *et al.* Identifying the sources of nitrate contamination using a combined dual isotope, chemical and Bayesian model approach in a tropical agricultural river: Case study in the Mun River, Thailand[J]. *Science of the Total Environ*, 2021, **760**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143938.
- [10] Ren L, Cheng L, Zhang S, *et al.* Quantifying nitrate pollution sources of the drinking water source area using a Bayesian isotope mixing model in the northeastern suburbs of Beijing, China[J]. *Isotopes Environ Health Stud*, 2021, **57**(4): 350-367.
- [11] Zhang X, Zhang Y, Shi P, *et al.* The deep challenge of nitrate pollution in river water of China[J]. *Science of the Total Environ*, 2021, **770**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144674.
- [12] Lasagna M, Luca D a D, Franchino E. Nitrate contamination of groundwater in the western Po Plain (Italy): the effects of groundwater and surface water interactions[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**(3), doi: 10.1007/s12665-015-5039-6.
- [13] 张鑫, 张妍, 毕磊磊, 等. 中国地表水硝酸盐分布及其来源分析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1594-1606.
- Zhang X, Zhang Y, Bi Z L, *et al.* Distribution and source analysis of nitrate in surface waters of China[J]. *Environmental Science*, 2020,**41**(4):1594-1606.
- [14] Xuan Y, Liu G, Zhang Y, *et al.* Factor affecting nitrate in a mixed land-use watershed of southern China based on dual nitrate isotopes, sources or transformations?[J]. *Journal of Hydrology*, 2022, **604**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2021.127220.
- [15] Zhao Y, Dang J, Wang F. Sources of nitrogen pollution in upstream of Fenhe River reservoir based on the nitrogen and oxygen stable isotope[J]. *Journal of Chemistry*, 2020, **2020**(1): 1-8.
- [16] Bratek A, Emeis K C, Sanders T, *et al.* Nitrate sources and the effect of land cover on the isotopic composition of nitrate in the catchment of the Rhone River[J]. *Isotopes Environ Health Stud*, 2020, **56**(1): 14-35.
- [17] Sui Y, Ou Y, Yan B, *et al.* A dual isotopic framework for identifying nitrate sources in surface runoff in a small agricultural watershed, northeast China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **246**, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119074.
- [18] 李欢玮, 赵广举, 李明, 等. 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*, 2023, **44**(2), doi: 10.13227/j.hjcx.202205081.
- Li H W, Zhao G J, Li M, *et al.* Identification of nitrate source of surface water in a typical peri-urban watershed in the tableland of the Loess Plateau, China[J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(2), doi: 10.13227/j.hjcx.202205081.
- [19] 王雨暘, 杨平恒, 张洁茹. 重庆市老龙洞地下河流域硝酸盐来源和生物地球化学过程的识别[J]. *环境科学*, 2022, **43**(10), doi: 10.13227/j.hjcx.202112316.
- Wang Y Y, Yang P H, Zhang J R. Sources and biogeochemical processes of nitrate in the Laolongdong Karst Underground River Basin, Chongqing[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(10), doi: 10.13227/j.hjcx.202112316.
- [20] Zhang Y, Zhang M, Qu D, *et al.* Water use strategies of dominant species (*caragana korshinskii* and *reaumuria soongorica*) in natural shrubs based on stable isotopes in the Loess Hill, China[J]. *Water*, 2020, **12**(7), doi: 10.3390/w12071923.

- [21] Wu H, Zhao G, Li X Y, *et al.* Identifying water sources used by alpine riparian plants in a restoration zone on the Qinghai-Tibet Plateau: Evidence from stable isotopes[J]. *Science of the Total Environ.* 2019, **697**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134092.
- [22] Su P, Zhang M, Qu D, *et al.* Contrasting water use strategies of tamarix ramosissima in different habitats in the Northwest of Loess Plateau, China[J]. *Water*, 2020, **12**(10), doi: 10.3390/w12102791.
- [23] Guo Z, Yan C, Wang Z, *et al.* Quantitative identification of nitrate sources in a coastal peri-urban watershed using hydrogeochemical indicators and dual isotopes together with the statistical approaches[J]. *Chemosphere*, 2019, **243**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125364 .
- [24] Ganyaglo S Y, Egbi C D, Anornu G K, *et al.* Nitrate contamination of groundwater in the Lower Volta River Basin of Ghana: Sources and related human health risks[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **191**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110227.
- [25] Li C, Li S L, Yue F J, *et al.* Identification of sources and transformations of nitrate in the Xijiang River using nitrate isotopes and Bayesian model[J]. *Science of the Total Environ*, 2019, **646**: 801-810.
- [26] 张艳玲, 席志军. 榆林市境内无定河流域水质现状评价[J]. *农业工程*, 2019, **9**(2): 31-33.
Zhang Y L, Xi Z J. Assessment of water quality of Wuding River Basin in Yulin city[J]. *Agricultural Engineering*, 2019, **9**(2): 31-33.
- [27] 李书鉴, 韩晓, 王文辉, 等. 无定河流域地表水地下水的水化学特征及控制因素[J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 220-229.
Li S J, Han X, Wang W H, *et al.* Hydrochemical characteristics and controlling factors of surface water and groundwater in Wuding River Basin[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1):220-229.
- [28] 徐春燕, 张琳琳, 詹牧. 陕西省无定河干流水质现状评价[J]. *陕西水利*, 2020, (11): 110-111.
Xu C Y, Zhang L L, Zhan M. Evaluation on water quality of wuding River in Shaanxi Province[J]. *Shaanxi Water Resources*, 2020, (11): 110-111.
- [29] 杨飞, 易文利, 董奇, 等. 榆林市黄河水系主要河流水质现状评价与分析[J]. *宝鸡文理学院学报(自然科学版)*, 2018, **38**(1): 71-76.
Yang F, Yi W L, Dong Q, *et al.* Evaluation and analysis of the water quality of the main rivers in the drainage system of the Yellow River within the territory of Yulin City [J]. *Journal of Baoji University of Arts and Science (Natural Science)*, 2018, **38**(1): 71-76.
- [30] 王涛, 徐澜, 胡阳, 等. 陕北无定河流域土壤侵蚀时空演变[J]. *环境科学研究*, 2017, **30**(9): 1355-1364.
Wang T, Xu L, Hu Y, *et al.* Spatial and temporal changes of soil erosion in Wuding River Basin, Shaanxi Province, China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, **30**(9): 1355-1364.
- [31] 李夏隆. 无定河流域稻蟹生态共养技术创新性研究[J]. *现代农业研究*, 2020, **26**(3): 114-115.
Li X L. Innovative research on ecological co-culture technology of rice and crab in Wuding River Basin[J]. *Modern Agriculture Research*, 2020, **26**(3): 114-115.
- [32] 张萍, 郑明国, 蔡强国, 等. 无定河黄土区降水和产沙的相关性及其时空变异[J]. *水土保持学报*, 2020, **34**(1): 8-16.
Zhang P, Zheng M G, Cai Q G, *et al.* Correlation and spatial-temporal variation of precipitation and sediment production in Wuding River Loess Area[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2020, **34**(1): 8-16.
- [33] 张译心, 徐国策, 李占斌, 等. 不同时间尺度下流域径流侵蚀功率输沙模型模拟精度[J]. *水土保持研究*, 2020, **27**(3): 1-7, 22.
Zhang Y X, Xu G C, Li Z B, *et al.* Simulation accuracy of runoff erosion power-sediment transfer model at different time scales[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2020, **27**(03): 1-7, 22.
- [34] 张荷惠子. 基于 Copula 函数的无定河流域输沙量模拟研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2021.
Zhang H H Z. Study on simulation of sediment load in Wuding River Basin based on copula function[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2021.
- [35] 余欣, 侯素珍, 李勇, 等. 黄河无定河流域"2017.7.26"洪水泥沙来源辨析[J]. *水利水运工程学报*, 2019, (6): 31-37.
Yu X, Hou S Z, Li Y, *et al.* Identifying sediment sources in Wudinghe River during "7. 26" flood in 2017[J]. *Hydro-Science and Engineering*, 2019, (6): 31-37.
- [36] Ji W, Xiao J, Toor G S, *et al.* Nitrate-nitrogen transport in streamwater and groundwater in a loess covered region: Sources, drivers, and spatiotemporal variation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **761**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143278.
- [37] 夏云. 基于稳定同位素的海岸带典型河流硝酸盐污染源解析[D]. 青岛: 青岛大学, 2020.
Xia Y. Identifying nitrate sources and transformations using a dual isotope approach in the Dagu River of Jiaodong Peninsula[D]. Qingdao: Qingdao

University, 2020.

[38] 霍伟杰. 基于氢氧稳定同位素的西南岩溶断陷盆地石漠化地区苹果树水分来源及时空变化特征[D].北京: 中国地质大学(北京), 2020.

Huo W J. Using hydrogen and oxygen isotope to reveal water sources and spatio-temporal variations of apple tree in rocky desertification mountainous area in karst graben basin, southwest China[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2020.

[39] 裴东艳, 谢磊, 徐斌, 等. 基于氮氧同位素技术的黄河上游清水河硝酸盐来源解析[J]. 中国环境科学: 2022, doi: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20220507.016.

Pei D Y, Xie L, Xu B, *et al.* Analysis of nitrate sources in the Qingshui River of the Yellow River based on nitrogen and oxygen isotope technique[J]. China Environmental Science, 2022, doi: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20220507.016.

[40] 高彦伟, 陈殿友. 基于 Kruskal-Wallis 检验的地下水污染质分布的研究——以长春地区为例[J]. 地球物理学进展, 2011, **26**(6): 2249-2254.

Gao Y W, Chen D Y. Study on distribution of groundwater contamination based on Kruskal-Wallis Test Rules[J]. Progress in Geophys, (in Chinese), 2011, **26**(6):2249-2254.

[41] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].

[42] 孙倩. 无定河流域水沙变化归因分析[D].西安: 西安理工大学, 2018.

Sun Q. The attribution analysis of water and sediment change in the Wudinghe River Basin[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018.

[43] 侯思宇, 邱晨晨, 丁铖, 等. 西安市降水化学组成及来源解析[J]. 环境化学, 2020, **39**(9): 2384-2394.

Hou S Y, Qiu C C, Ding C, *et al.* Analysis on chemical composition of precipitation and its source apportionment in Xi'an City[J]. Environmental Chemistry, 2020, **39**(9): 2384-2394.

[44] Tian H, Lu C, Melillo J, *et al.* Food benefit and climate warming potential of nitrogen fertilizer uses in China[J]. Environmental Research Letters, 2012, **7**(4), doi: 10.1088/1748-9326/7/4/044020 .

[45] Li S L, Liu C Q, Li J, *et al.* Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang River, China using a nitrogen and oxygen isotopic approach[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(5): 1573-1578.

[46] Jin Z F, Zheng Q, Zhu C Y, *et al.* Contribution of nitrate sources in surface water in multiple land use areas by combining isotopes and a Bayesian isotope mixing model[J]. Applied Geochemistry, 2018, **93**: 10-19.

[47] Yue F J, Li S L, Liu C Q, *et al.* Using dual isotopes to evaluate sources and transformation of nitrogen in the Liao River, northeast China[J]. Applied Geochemistry, 2013, **36**: 1-9.

[48] Xue D, Botte J, De Baets B, *et al.* Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater[J]. Water Res, 2009, **43**(5): 1159-70.

[49] Jin Z, Wang J, Chen J, *et al.* Identifying the sources of nitrate in a small watershed using $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ isotopes of nitrate in the Kelan Reservoir, Guangxi, China[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2020, **297**, doi: 10.1016/j.agee.2020.106936.

[50] Chen J, Tang C, Yu J. Use of ^{18}O , ^2H and ^{15}N to identify nitrate contamination of groundwater in a wastewater irrigated field near the city of Shijiazhuang, China[J]. Journal of Hydrology, 2006, **326**(1-4): 367-378.

[51] 任彦蒙, 岳甫均, 徐森, 等. 利用氮氧同位素解析赤水河流域水体硝酸盐来源及其时空变化特征[J]. 地球与环境, 2019, **47**(6): 820-828.

Ren Y M, Yue F J, Xu S, *et al.* Temporal and spatial variation of nitrate sources in the Chishui River watershed based on isotope approach[J]. Earth and Environmental, 2019, **47**(6): 820-828.

[52] Kang X, Niu Y, Yu H, *et al.* Effect of rainfall-runoff process on sources and transformations of nitrate using a combined approach of dual isotopes, hydrochemical and Bayesian model in the Dagang River basin[J]. Science of the Total Environ, 2022, **837**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.155674.