



引文格式: 李培月, 李凌茜, 田艳, 等. 浅层地下水硝酸盐来源解析及健康风险评价: 以渭南市华州区为例[J]. 西北地质, 2025, 58(2): 80–90. DOI: 10.12401/j.nwg.2024095

Citation: LI Peiyue, LI Lingxi, TIAN Yan, et al. Identification of Nitrate Sources and Main Controlling Factors in Shallow Groundwater Based on MixSIAR and Random Forest Model[J]. Northwestern Geology, 2025, 58(2): 80–90. DOI: 10.12401/j.nwg.2024095

## 浅层地下水硝酸盐来源解析及健康风险评价: 以渭南市华州区为例

李培月<sup>1,2,3,4</sup>, 李凌茜<sup>2,3,4</sup>, 田艳<sup>1</sup>, 何松<sup>5</sup>, 寇晓梅<sup>5</sup>

(1. 中国水利水电第三工程局有限公司, 陕西 西安 710024; 2. 长安大学水利与环境学院, 陕西 西安 710054; 3. 旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室(长安大学), 陕西 西安 710054; 4. 水利部旱区生态水文与水资源安全重点实验室(长安大学), 陕西 西安 710054; 5. 中国电建集团西北勘测设计研究院有限公司, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 作为全球水资源中最普遍的污染物,  $\text{NO}_3^-$  主控因素和来源的识别对  $\text{NO}_3^-$  污染控制至关重要。本研究基于人体健康风险、随机森林模型、同位素和 MixSIAR 模型等方法, 分析了华州区浅层地下水  $\text{NO}_3^-$  分布特征和潜在风险, 揭示了浅层地下水  $\text{NO}_3^-$  的重要因素和主要来源。结果表明: 华州区浅层地下水  $\text{NO}_3^-$  浓度呈西高东低趋势分布, 西南部尤为显著,  $\text{NO}_3^-$  浓度高达 271 mg/L。主要控制  $\text{NO}_3^-$  浓度的指标依次为:  $\text{EC} > \text{ORP} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{T} > \text{TDS} > \text{HCO}_3^-$ 。  $\text{NO}_3^-$  来源以土壤氮和粪肥及污水为主, 且粪便及污水对  $\text{NO}_3^-$  含量贡献率最大 (63.8%), 其次是土壤氮 (19%) 和化肥 (12.7%)。长期饮用研究区  $\text{NO}_3^-$  浓度较高的浅层地下水对人类健康具有潜在风险, 特别是儿童, 其 HHRA 评估风险值高达 7.904。

**关键词:** 浅层地下水硝酸盐; N-O 同位素; 贝叶斯混合模型; 随机森林模型; 健康风险评估

中图分类号: P641

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2025)02-0080-11

### Identification of Nitrate Sources and Main Controlling Factors in Shallow Groundwater Based on MixSIAR and Random Forest Model

LI Peiyue<sup>1,2,3,4</sup>, LI Lingxi<sup>2,3,4</sup>, TIAN Yan<sup>1</sup>, HE Song<sup>5</sup>, KOU Xiaomei<sup>5</sup>

(1. PowerChina Sinohydro Bureau 3 Co., LTD., Xi'an 710024, Shaanxi, China; 2. School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 3. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region of the Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 4. Key Laboratory of Eco-Hydrology and Water Security in Arid and Semi-Arid Regions of the Ministry of Water Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 5. PowerChina Northwest Engineering Corporation Limited, Xi'an 710065, Shaanxi, China)

**Abstract:** As the most common pollutant in global water resources, the identification of the main controlling

收稿日期: 2024-09-10; 修回日期: 2024-10-18; 责任编辑: 吕鹏瑞

基金项目: 国家重点研发计划项目课题“土壤-地下水污染时空演化规律及主控因子”(2023YFC3706901)、国家自然科学基金面上项目“大型灌区地下水多场协同作用下典型农业污染物迁移转化机制研究”(42472316)联合资助。

作者简介: 李培月(1984–), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事地下水文学与水资源研究。E-mail: lipy2@163.com。

factors and sources of  $\text{NO}_3^-$  is crucial to the control of  $\text{NO}_3^-$  pollution. Based on methods such as human health risk model, random forest model, isotope and MixSIAR model, this study analyzed the distribution characteristics and potential risks of shallow groundwater  $\text{NO}_3^-$  in Huazhou District, and revealed the main controlling factors and main sources of shallow groundwater  $\text{NO}_3^-$ . The results show that the shallow groundwater  $\text{NO}_3^-$  concentration in Huazhou District is high in the west and low in the east, especially in the southwest. The  $\text{NO}_3^-$  concentration is as high as 271 mg/L. The main factors controlling  $\text{NO}_3^-$  concentration being  $\text{EC} > \text{ORP} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{T} > \text{TDS} > \text{HCO}_3^-$ . The main sources of  $\text{NO}_3^-$  are soil nitrogen and manure & sewage. The manure & sewage contributes the most to the  $\text{NO}_3^-$  content (63.8%), followed by soil nitrogen (19%) and chemical fertilizer (12.7%). Long-term drinking of shallow groundwater with high  $\text{NO}_3^-$  concentration in the study area has potential risks to human health, especially for children, whose HHRA assessment risk is as high as 7.904.

**Keywords:** shallow groundwater nitrate; nitrogen and oxygen isotopes; Bayesian mixed model; Random Forest model; health risk assessment

地下水作为干旱半干旱地区一种重要的水资源。它不仅是农业灌溉和河流的供应商(何松, 2023), 还是社会经济、工业发展的重要保障(党学亚等, 2022; 王斌等, 2024)。由于长期地下水过度开采, 地下水已经面临枯竭, 特别是印度西北部(Singh et al., 2021)、华北平原(王凯霖, 2020)等地出现水位急剧下降的现象, 进一步造成地面沉降、海水入侵、水质恶化等问题。

目前, 地下水硝酸盐污染已经成为全球普遍存在的问题(Torres-Martínez et al., 2020; 任坤等, 2022)。高浓度的硝酸盐不仅会导致河流富营养化(韩聪等, 2021), 还会造成人体高铁血红蛋白血症或癌症等问题(盛丹睿等, 2019)。基于此, 针对硝酸盐分布特征、控制因素、来源和健康风险方面的研究, 相关学者们分别从时间和空间的角度, 对不同地区地下水中硝酸盐的浓度变化特征进行了分析(李捷等, 2022)。已有研究发现, 农业化肥的大量施用(Karlović et al., 2022)、土地利用(崔静思等, 2022)、废水排放(Zhang et al., 2020)等因素对地下水硝酸盐浓度变化起着至关重要的作用。此外, 为了更加精准识别地下水中  $\text{NO}_3^-$  的来源, SIAR 模型和线性混合模型也越来越多被学者用于估算硝酸盐来源的比例贡献(张航等, 2024)。另一方面, 考虑到地下水硝酸盐对健康风险产生的影响, 相关学者们分别采用蒙特卡洛模型(高燕燕, 2021)、梯形模糊数理论(Ruan et al., 2024)等多种分析方法对地下水硝酸盐为人类健康带来的潜在风险进行了评估。亦有学者在利用微生物的降解作用去除地下水硝酸盐方面进行了积极的探索(贾林春, 2023)。同时,

为方便缓解和修复高浓度硝酸盐地下水, 预测硝酸盐的分布也是极其重要的。Extreme Gradient Boosting 模型在美国和伊朗(Ransom et al., 2022; Gholami et al., 2022)的硝酸盐分布预测上均有应用。而随机森林模型也被应用在水质预测中, 并且有研究表明随机森林方法比传统的统计方法更能提高预测的准确性(Wilson et al., 2020)。

关中平原是中国西部的经济核心地区, 其农业活动强烈并包含多个大型灌区(Zhang et al., 2022a, 2022b)。地下水作为该地区的重要水源, 由于农业发展的大量开采, 使得地下水动力场和化学场发生较大, 例如, 交口灌区由于长期灌溉使得地下水含高氮(张奇莹, 2023)。与此同时, 也有学者表明, 长期灌溉会导致地下水盐渍化(Gao et al., 2022)。笔者以关中平原东南区的华州区为研究对象, 旨在①全面了解华州区浅层地下水  $\text{NO}_3^-$  分布特征。②评估浅层地下水  $\text{NO}_3^-$  污染的潜在健康风险。③利用随机森林模型确定影响浅层地下水中  $\text{NO}_3^-$  浓度的主要因素。④基于双同位素( $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ )和 MixSIAR 模型定性和定量识别浅层地下水中  $\text{NO}_3^-$  来源。该研究为研究区进一步开展农业发展和水资源管理提供科学依据。

## 1 研究区概况

华州区地处陕西省关中平原东南部, 隶属渭南市, 地势呈南高北低。研究区内包含渭河、遇仙河、石堤河和罗纹河, 坐标为  $\text{N } 34^{\circ}27' \sim 34^{\circ}36'$ ,  $\text{E } 109^{\circ}39' \sim 109^{\circ}49'$ (图 1)。该区域位于半湿润大陆性季风气候

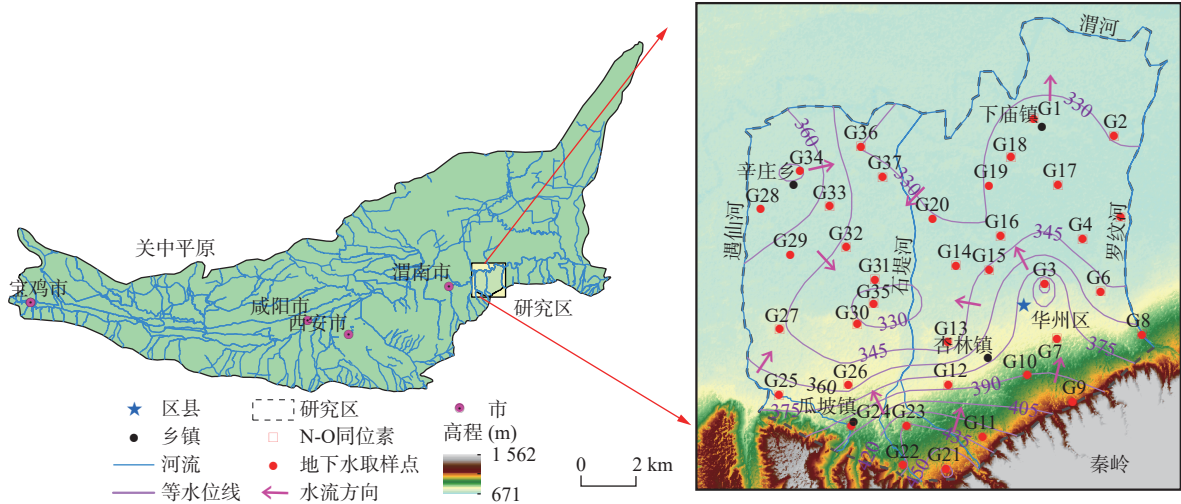


图1 华州区地理位置图(a)与浅层地下水采样点位图(b)

Fig. 1 (a) Geographic location of Huazhou District and (b) sampling site of shallow groundwater

区, 平均降雨量约为 580 mm, 一般集中在 8~10 月。该区域蒸发量大, 年蒸发量可达到 830.7 mm (Wang et al., 2022)。

研究区处于第四纪沉积区内, 包含了两类含水层: 潜水含水层和承压含水层。潜水含水层由全新统和更新统的冲积砂和粗砂组成, 主要分布在一级阶地和河漫滩, 潜水含水层厚度为 38~51 m。而承压含水层由更新统的细砂和黏土组成, 承压含水层顶板埋深约为 50 m (Wu et al., 2016)。前期研究了解到华州区地下水主要受到侧向流入、降水入渗、河流入渗和灌溉入渗等方式的补给, 而排出方式以抽水、蒸发、侧向径流等方式为主 (Li et al., 2016)。此外, 根据本研究野外实地调查, 华州区浅层地下水总体流向由南向北 (图 1), 但由于地下水大量抽取, 在东赵村周围局部形成地下水漏斗。据《2022 年渭南市水资源公报》统计, 华州区地下水源供水全部为浅层水。因此, 文中主要针对潜水进行研究。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品采集与分析

本研究于 2023 年 3 月在研究区不同地点采集了 37 个浅层地下水样品。分析了主要化学指标 ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  和  $Fe$ ,  $Mn^{2+}$ , TDS) 和同位素 ( $\delta^{15}N-NO_3^-$  和  $\delta^{18}O-NO_3^-$ )。所有采样点的坐标通过便携式 GPS 设备确定 (图 1)。现场测试了水温 (T)、氧化还原电位 (ORP)、pH 值、电导率。同位素样品送至中国农业科学院农业环境与

可持续发展研究所检测, 其他化学指标送至陕西工勘院环境检测有限责任公司检测。其中,  $\delta^{15}N-NO_3^-$  和  $\delta^{18}O-NO_3^-$  采用同位素质谱仪分析。  $K^+$  和  $Na^+$  采用火焰原子吸收分光光度法测定。  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  和  $HCO_3^-$  采用 EDTA 滴定法测定。  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Fe$  和  $Mn^{2+}$  利用分光光度计测定。  $Cl^-$  和 TDS 的测定分别采用银量滴定法和重量法。其中, 每个样品结果的可靠性利用如下公式计算:

$$CBE\% = \frac{\sum C - \sum A}{\sum C + \sum A} \times 100\%$$

式中:  $\sum C$  和  $\sum A$  分别为阳离子和阴离子的毫克当量浓度 (meq/L)。CBE% 值在 -5%~+5% 之间表示为结果可靠。结果表明总体检验效果较好, 数据可靠。

稳定同位素结果用  $\delta$  单位表示, 相对于国际标准的每密耳 (‰) 表示:

$$\delta(\text{‰}) = \left( \frac{R_1 - R_0}{R_0} \right) \times 1000$$

式中:  $R_1$  和  $R_0$  分别是样品和标准品的分析同位素比值 ( $^{18}O/^{16}O$  或  $^{15}N/^{14}N$ )。  $R_1$  样品,  $R_0$  标样。

### 2.2 研究方法

#### (1) 贝叶斯混合模型 MixSIAR

基于 R 语言中的 MixSIAR 包 (3.1.12) 对硝酸盐的贡献率进行计算 (Stock et al., 2018)。该模型已经在国内外研究中广泛使用 (Torres-Martínez et al., 2021; 李依鸿等, 2023)。对各来源贡献率的概率分布估算公式为:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^K P_k (S_{jk} + C_{jk}) + \varepsilon_{ij}$$
$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2)$$
$$C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2)$$
$$\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_{ij}^2)$$

式中:  $X_{ij}$  表示第  $i$  个样品的第  $j$  个同位素组成;  $K$  表示源的数量, 本研究中为 5;  $P_k$ 、 $S_{jk}$  和  $C_{jk}$  表示第  $k$  个

源的贡献、第  $k$  个源中的第  $j$  个同位素值(平均值  $\mu_{jk}$  和标准差  $\omega_{jk}^2$ )以及同位素  $j$  在源  $k$  上的分馏因子(分别为平均值  $\lambda_{jk}$  和标准差  $\tau_{jk}^2$ ),  $\varepsilon_{ij}$  是残差(均值为零, 标准差为  $\sigma_{ij}^2$ )。  $S_{jk}$ 、 $C_{jk}$  和  $\varepsilon_{ij}$  均服从正态分布, 且括号内分别表示他们的平均值和标准差。

根据前人研究, 确定了大气沉降、土壤氮、化肥、粪肥及污水 4 种来源的同位素值(表 1)。

表 1 模型中使用的双同位素值(Jin et al., 2023)

| Tab. 1 Dual isotope values used in the model |                           |                           |                           |                           |
|----------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 来源                                           | 平均值 $\delta^{15}\text{N}$ | 标准差 $\delta^{15}\text{N}$ | 平均值 $\delta^{18}\text{O}$ | 标准差 $\delta^{18}\text{O}$ |
| 大气沉降                                         | -3.7                      | 1.5                       | 77.4                      | 4.8                       |
| 土壤氮                                          | 6.4                       | 0.6                       | -6.2                      | 0.4                       |
| 化肥                                           | -2.1                      | 0.7                       | -4.1                      | 2.7                       |
| 粪肥及污水                                        | 17.4                      | 3.9                       | 6.1                       | 1.6                       |

(2)随机森林模型

本研究采用随机森林(RF)中的一种分类技术: 决策树。在每一棵决策树中, 使用能够生成所有特征因素中最优解的最佳特征来分割每个截点, 最终挑选出对分类样本最重要的特征(Chen et al., 2020)。

① 将 37 个浅层地下水样品数据作为数据集。

② 将数据集随机划分为训练集与测试集。文中随机选取 70% 的数据作为训练集, 剩下的 30% 作为模型的验证。此外, 文中共选择 15 个指标作为自变量, 包括:  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、TDS、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、EC、ORP、pH、T。  $\text{NO}_3^-$  作为因变量。

③ 构建出每个训练集对应的决策树, 每棵决策树产生一个预测结果。

④ 将所有预测值平均以产生最佳预测结果。得到确定控制  $\text{NO}_3^-$  浓度的重要因素。

(3)健康风险评估(HHRA)模型

HHRA 模型是由 USEPA 提出(United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1989)的 4 个评估步骤, 包括: 危害识别、剂量效应评估、暴露评估和风险评估。本研究中分别对成年和儿童  $\text{NO}_3^-$  的口服摄入途径进行风险评估, 其中评估中所用参数如表 2 所示。

表 2 HHRA 中用于评估浅层地下水硝酸盐污染潜在风险的参数

| Tab. 2 Parameters used to assess the potential risk of shallow groundwater nitrate in HHRA |           |        |       |                     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------|-------|---------------------|
| 参数                                                                                         | 单位        | 成人     | 儿童    | 引用文献                |
| IR摄入率                                                                                      | L/day     | 1.5    | 0.7   | (吉玉洁, 2022)         |
| ED暴露持续时间                                                                                   | days      | 365    | 365   |                     |
| EF暴露频率                                                                                     | Year      | 32     | 12    | (Wang et al., 2022) |
| BW平均体重                                                                                     | kg        | 60     | 15    | (Wu et al., 2020)   |
| AT平均暴露时间                                                                                   | days      | 11 680 | 4 380 | (Wang et al., 2022) |
| $R/D_{\text{NO}_3^-}$                                                                      | mg/kg/day | 1.6    | 1.6   | (USEPA, 2001)       |

通过口服摄入途径的暴露评估( $\text{CDI}_{\text{oral}}$ )计算, 公式如下:

$$\text{CDI}_{\text{oral}} = \frac{C \times \text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}}$$

式中: CDI 表示单位体重通过摄入途径的日平均暴

露剂量 [ $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ ];  $C$  表示地下水中  $\text{NO}_3^-$  浓度( $\text{mg}/\text{L}$ ); IR 是人体摄入率( $\text{L}/\text{day}$ ); ED 表示暴露持续时间(days); EF 表示暴露频率(year); BW 是平均体重(kg); AT 是平均暴露时间(days)。

硝酸盐从口腔途径摄入的危害指数( $\text{HQ}_{\text{oral}}$ )计算

公式为:

$$HQ_{oral} = \frac{CDI_{oral}}{RfD_{NO_3^-}}$$

式中:  $RfD_{NO_3^-}$  是口服摄入  $NO_3^-$  参考剂量,  $mg/kg/day$ 。

3 结果

3.1 水化学特征

研究区浅层地下水化学参数描述统计数据见表 3。其中, 浅层地下水中 pH 值为 7.81~8.39, 这表明华州区浅层地下水均呈碱性。受水岩相互作用影响, TDS 值为 180~2 612  $mg/L$ 。同时, ORP 值变化范围较大, 为 -97~852 mV, 这表明研究区可能处于强烈的氧化环境, 进一步导致  $NO_3^-$  浓度升高。浅层地下水中阳离子和阴离子浓度均值排序分别为  $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$  和  $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$ 。

表 3 浅层地下水水化学参数统计

Tab. 3 Statistics of the hydrochemical parameters of shallow groundwater

| 指标                    | 单位   | 最大值   | 最小值    | 平均值    | 样品数量 |
|-----------------------|------|-------|--------|--------|------|
| pH                    | /    | 8.39  | 7.81   | 8.08   | 37   |
| TDS                   | mg/L | 2 612 | 180    | 647.95 | 37   |
| ORP                   | mV   | 852   | -97    | 93.54  | 37   |
| $Na^+$                | mg/L | 211   | 9.2    | 50.2   | 37   |
| $K^+$                 | mg/L | 25.7  | 0.82   | 5.59   | 37   |
| $Ca^{2+}$             | mg/L | 321   | 28.1   | 114.76 | 37   |
| $Mg^{2+}$             | mg/L | 243   | 2.43   | 27.85  | 37   |
| $Cl^-$                | mg/L | 355   | 4      | 59.24  | 37   |
| $HCO_3^-$             | mg/L | 1 062 | 97.6   | 351.61 | 37   |
| $SO_4^{2-}$           | mg/L | 624   | 19.2   | 123.51 | 37   |
| $NO_3^-$              | mg/L | 271   | < 2.0  | 68.46  | 37   |
| $\delta^{15}N-NO_3^-$ | ‰    | 40.28 | -1.61  | 10.83  | 32   |
| $\delta^{18}O-NO_3^-$ | ‰    | 22.56 | -10.12 | 5.60   | 32   |

为进一步了解华州区浅层地下水的类型, 利用水化学指标得到 Piper 三线图(图 2)。结果表明, 浅层地下水样品主要被鉴定为  $HCO_3-Ca \cdot Mg$  型。这种类型一般与地质环境有关, 例如, 碳酸盐和硅酸盐矿物的溶解是地下水中  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  的主要来源(苏东等, 2023)。所有样品点的主要阳离子为  $Ca^{2+}$ , 阴离子为  $HCO_3^-$ 。

3.2 浅层地下水硝酸盐分布特征

浅层地下水样品检测结果得到,  $NO_3^-$  浓度最大值

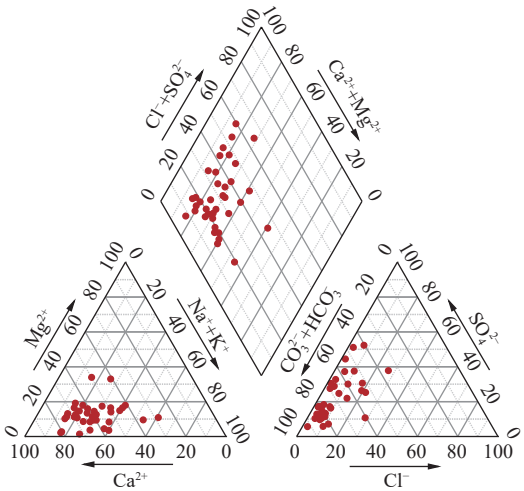


图2 浅层地下水 piper 三线图

Fig. 2 Piper diagram of shallow groundwater

达到 271  $mg/L$ , 根据国家地下水质量标准(GB/T 14848-2017)(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局等, 2017), 已有 19% 的水样中超出了Ⅲ类标准(88.5  $mg/L$ ), 这表明这部分地下水已不适合直接饮用。华州区浅层地下水  $NO_3^-$  的空间分布图(图 3)显示, 高浓度  $NO_3^-$  主要集中在东赵村周围。地下水流方向(图 1)表明, 浅层地下水在东赵村周边局部形成地下水漏斗, 这与高浓度  $NO_3^-$  空间特征一致。相反, 研究区东部区域的  $NO_3^-$  浓度普遍较小。这可能由于研究区西部村庄分布相对密集并且还有一大型化工厂, 而东部主要为城区和耕地, 推测浅层地下水中  $NO_3^-$  可能随水流迁

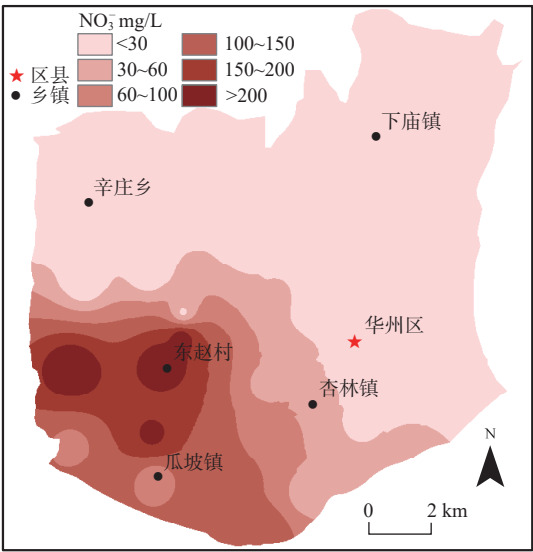


图3 华州区浅层地下水  $NO_3^-$  空间分布图

Fig. 3 Spatial distribution of shallow groundwater  $NO_3^-$  in Huazhou District

移所致,并且与生活污水和工业废水有关(吴庭雯等, 2021)。此外,Podlasek等(2020)曾在表明中砂和粗砂均不具有对 $\text{NO}_3^-$ 的吸附能力。由于研究区内潜水含水层主要为粗砂和冲积砂,其分选能力好且渗透率高,从而促进了 $\text{NO}_3^-$ 的运移。

### 3.3 浅层地下水硝酸盐健康风险评估

Wang等(2022)、Wu等(2016)的研究均表明,华州区浅层地下水 $\text{NO}_3^-$ 因口服摄入引起的风险远大于皮肤接触,皮肤接触的风险可以忽略不计。基于此结论,笔者仅对口腔摄入途径带来的潜在风险进行评

估。研究结果表明(表4), $\text{NO}_3^-$ 对成年人的风险值为0.031~4.234,均值为0.817。儿童的风险值为0.058~7.904,均值为1.525。27%、35%的成人和儿童的 $\text{HQ}_{\text{oral}}$ 值已经超过了可接受水平( $\text{HQ}_{\text{oral}} > 1$ ),这表明该地区水样中硝酸盐对居民健康有显著影响,特别是儿童的风险更高。根据HHRA评估结果得到成人和儿童经口服摄入的健康风险分布图(图4),风险最高的区域均出现在华州区西南边的东赵村附近,表明该处高浓度 $\text{NO}_3^-$ 对人类健康威胁较大,特别是儿童的风险比成人高一倍。

表4 浅层地下水 $\text{NO}_3^-$ 经口服摄入的潜在风险值

Tab. 4 Potential risk value of oral ingestion of shallow groundwater  $\text{NO}_3^-$

| $\text{HQ}_{\text{oral}}$ | 2023早季 |       | 2018早季<br>(Wang et al., 2022) |        | 2013早季<br>(Wu et al., 2016) |       |
|---------------------------|--------|-------|-------------------------------|--------|-----------------------------|-------|
|                           | 成人     | 儿童    | 成人                            | 儿童     | 成人                          | 儿童    |
| 最大值                       | 4.234  | 7.904 | 7.975                         | 14.887 | 13.34                       | 24.89 |
| 最小值                       | 0.031  | 0.058 | 0.126                         | 0.236  | 0.04                        | 0.07  |
| 平均值                       | 0.817  | 1.525 | 1.141                         | 2.129  | 1.44                        | 2.69  |

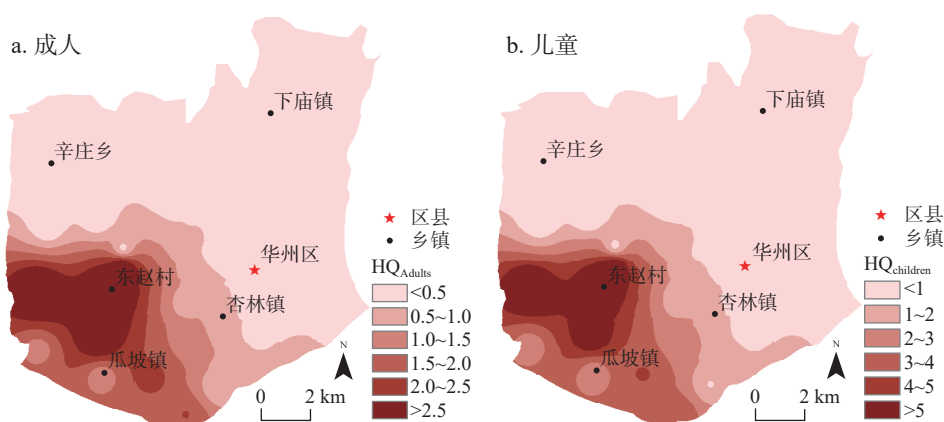


图4 基于 $\text{HQ}_{\text{oral}}$ 生成的健康风险分布图

Fig. 4 Health risk distribution map of  $\text{HQ}_{\text{oral}}$

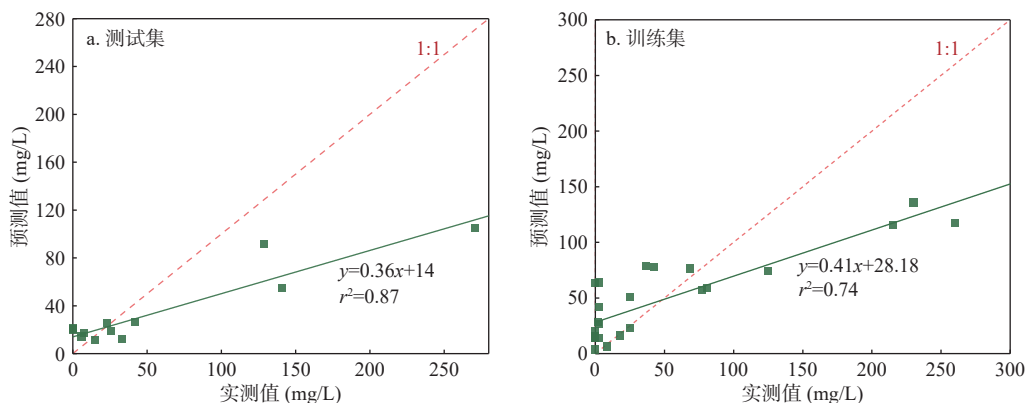
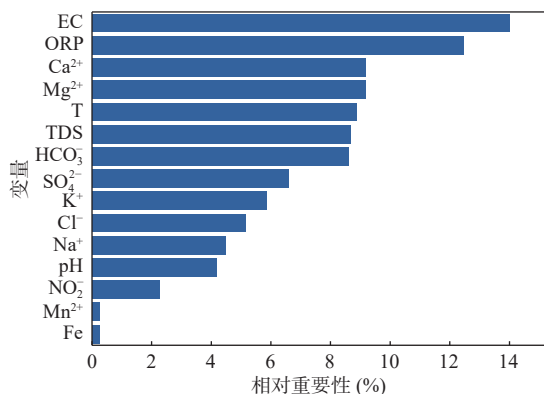
## 4 讨论

### 4.1 浅层地下水硝酸盐的主控因素

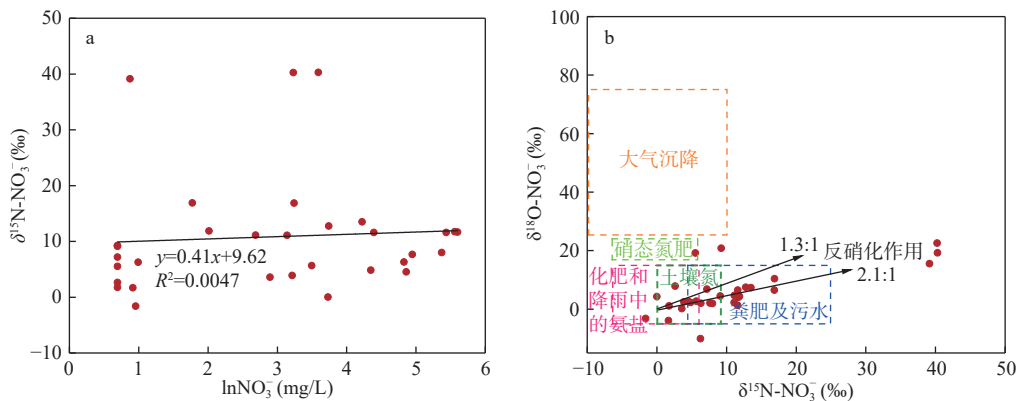
随机森林模型中训练集和测试集上硝酸盐的预测值与实测值的关系结果表明(图5),在训练集和测试集上, $\text{NO}_3^-$ 预测值与实测值间的 $r^2$ 分别为0.87和0.74。这表明所构建的浅层地下水硝酸盐值的随机森林模型具有较好的预测效果,可用于进一步分析。

随机森林模型量化各个变量对浅层地下水 $\text{NO}_3^-$

的相对重要性结果显示(图6)。重要性较大的指标依次为:  $\text{EC} > \text{ORP} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{T} > \text{TDS} > \text{HCO}_3^-$ 。这些对 $\text{NO}_3^-$ 浓度影响较大的指标指示了与人类活动和自然界氮循环有关的过程。其中,EC对 $\text{NO}_3^-$ 浓度的相对重要性最大,占比为14%。其次是ORP,占比为12.5%。其余指标的重要性占比均在8%~10%之间。Zhang等(2022a)曾指出地下水中氧化还原电位、电导率、温度、pH等理化环境易受外部水和氮输入以及水文地质环境的影响,并且这些指标与浅层地下水中的氮浓度显示出良好的相关性。这也揭示了华州区内

图5 随机森林模型中浅层地下水  $\text{NO}_3^-$  实测值与预测值关系Fig. 5 Relationship between measured and predicted shallow groundwater  $\text{NO}_3^-$  values in the Random Forest model图6 浅层地下水  $\text{NO}_3^-$  浓度影响因素的相对重要性Fig. 6 Relative importance of factors influencing shallow groundwater  $\text{NO}_3^-$  concentration

$\text{NO}_3^-$  浓度的高低可能与外部水和氮输入有关。苏凤梅(2023)也曾在研究中表明,灌溉过程中,受化肥和土壤淋溶作用的影响,地下水 EC、 $\text{Ca}^{2+}$  浓度均显著增大。与此同时, $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  对  $\text{NO}_3^-$  浓度影响也很重要,这可能是由于三者具有同源性(成世才等, 2021)。例

图7 地下水中  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\ln\text{NO}_3^-$  的关系图(a)、 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  识别硝酸盐来源图(b)Fig. 7 (a) Relationship between  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  values and  $\ln\text{NO}_3^-$ , (b) nitrate source identification by  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 

如,当生活垃圾及污水集中处理设施不完善时,可造成  $\text{NO}_3^-$  浓度升高,而这种污水中的有机物会降解产生  $\text{CO}_2$  渗入地下水中,促进了钙镁矿物溶解,从而提高了地下水中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  含量(董海彪等, 2015; Jiang et al., 2023);另外,农业生产中施用的化肥成分也可能造成这种结果,即  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (曹胜伟等, 2019)。总体来说,模型结果中 EC、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、TDS 和  $\text{HCO}_3^-$  是影响  $\text{NO}_3^-$  浓度的重要因素,这些指标也表明华州区浅层地下水  $\text{NO}_3^-$  来源可能与当地灌溉、化肥施用以及生活污水排放等方面相关。

#### 4.2 硝酸盐来源分析

利用氮氧同位素明确研究区  $\text{NO}_3^-$  来源,不同的硝酸盐来源会有特定的氮氧同位素范围值,将  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  同位素范围分为 5 类(图 7b)(Xue et al., 2009; Niu et al., 2022),包括大气沉降  $-10\text{‰} \sim +10\text{‰}$  和  $-25\text{‰} \sim +75\text{‰}$ ; 硝态氮肥为  $-6\text{‰} \sim +6\text{‰}$  和  $+17\text{‰} \sim +25\text{‰}$ ; 化肥和降雨中的氨盐为  $-6\text{‰} \sim +6\text{‰}$  和  $-5\text{‰} \sim +15\text{‰}$ ; 土壤氮为  $0\text{‰} \sim +8\text{‰}$  和  $-5\text{‰} \sim +15\text{‰}$ ; 粪肥及

污水为+4‰~+25‰和-5‰~+15‰。研究结果表明, 华州区浅层地下水硝酸盐来源主要以土壤氮和粪肥及污水为主, 少量样本在化肥和降雨中的氨盐范围内。

地下水  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  同位素的值不仅受  $\text{NO}_3^-$  来源影响, 还受水中微生物作用影响。例如, 反硝化作用通常会减少  $\text{NO}_3^-$  负荷 (Gibrilla et al., 2020), 并导致同位素分馏, 当  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  二者比值在 1.3~2.1 之间时, 表明可能会发生硝化作用 (黄颖等, 2023)。此外, 可以通过  $\ln\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  的相关关系来确定反硝化作用是否存在 (范祖金等, 2023)。 $\ln\text{NO}_3^-$  与  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  呈极弱正相关性 (图 7a)。因此, 研究区浅层地下水中不存在显著的反硝化过程, 即在 MixSIAR 模型中分馏系数可设置为 0 (裴东艳等, 2022)。

为了进一步评估浅层地下水硝酸盐各来源的贡献, 基于 MixSIAR 模型得到硝酸盐源解析结果, 4 种硝酸盐源对华州区浅层地下水贡献率存在一定差异 (图 8), 各硝酸盐源平均贡献占比表现为粪便及污水 (63.8%) > 土壤氮 (19%) > 化肥 (12.7%) > 大气沉降 (4.6%)。其中, 粪肥及污水的贡献占比最大。这可能由于样本主要集中于农村居民区, 缺乏生活污水收集系统, 大部分生活污水和牲畜粪便直接排放到地表, 并且农村土地较城市土地渗透面较大, 使得粪便和污水更容易渗入地下水, 从而增加浅层地下水硝酸盐浓度, 这也验证了高浓度  $\text{NO}_3^-$  分布在研究区西部的特点。与此同时, 这也说明了浅层地下水硝酸盐污染可能受土地利用类型因素影响 (苏贺等, 2021; 崔静思等, 2022)。其次, 土壤氮和化肥对硝酸盐的平均贡献率分别为 19% 和 12.7%。Zhao 等 (2019) 表明旱季比雨季土壤氮投入量大, 所以本研究中随着旱季降雨量减

少, 土壤氮稀释程度也降低, 最终导致土壤氮对地下水  $\text{NO}_3^-$  浓度有较大贡献。结合野外实地调查情况, 部分样本点附近已被灌溉施肥, 且肥料以铵态氮肥为主。Zhang 等 (2022b) 曾表明这种肥料更易被土壤吸附, 从而氧化产生  $\text{NO}_3^-$ 。这可能也是导致了土壤氮和化肥对地下水  $\text{NO}_3^-$  浓度的影响。

#### 4.3 健康风险分析

华州区成人与儿童经口服摄入的风险值均存在超过可接受水平, 并且高风险区域位于西南部高水平  $\text{NO}_3^-$  的位置处。如果长期饮用此处地下水, 则有患高铁血红蛋白症等疾病的风险, 尤其是儿童。Zhang 等 (2021) 研究表明, 陕西省关中地区人口众多, 成人和儿童口服摄入的硝酸盐非致癌风险仅次于北京、上海。硝酸盐作为一种很少由天然成分形成的物质, 这种结果可能是过去或现在污染源所致 (Deng et al., 2021), 调查发现, 相较于其他位置, ①西南位置的高风险区域内建设有大型化肥厂, 且化肥厂 (陕化) 建设以来, 富含氮化合物和粉煤灰的废水排入石堤河, 从而对河道和地下水的环境造成一定污染 (Jia et al., 2020)。②研究区西南区域村庄分布相对密集, 而东边主要为城区和耕地。刘芳盈等 (2021) 研究表明受农村生活污染、水源未处理等因素的影响, 农村地下水硝酸盐含量明显高于城区。因此, 考虑农村生活污水渗透等影响, 浅层地下水  $\text{NO}_3^-$  受不同程度的污染影响, 这也是粪便和污水作为  $\text{NO}_3^-$  主要来源的原因。由此可见, 工厂分布和农村生活污水排放可能是研究区西南部存在高风险的原因。事实上, 本研究的评估结果与 2013 年和 2018 年旱季相比 (表 3),  $\text{NO}_3^-$  对人类健康的危害降低 2 至 3 倍。这可能与研究区的生态环境保护政策有关。例如, 企业对总氮排放标准不断提高、生态湿地等项目的实施。

本研究中, 西南区域浅层地下水对成人和儿童健康均可能造成危害, 该结果不仅与地下水硝酸盐来源相关, 还可能受土地利用类型的影响。因此, 为了保护地下水水质和广大群众饮水健康, 今后应做好水源和周围环境的保护规划, 加大力度提高华州区农村污水排放管理设施, 规范农村改厕工作, 从而改善农村环境卫生。针对农村高硝酸盐区域可考虑更换水源或增强饮用水降氮设备, 对于未超标区域浅层地下水也应定期监测。同时, 为避免氮超标给人体健康带来危害, 建议更多关注儿童。

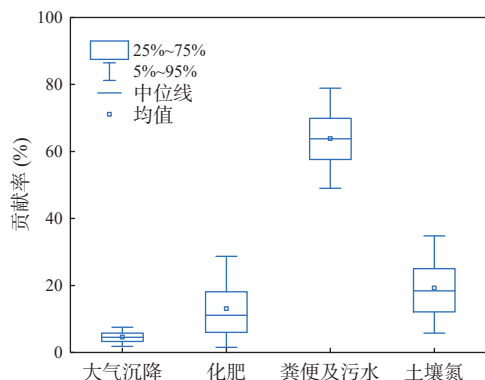


图8 浅层地下水中不同硝酸盐来源的贡献比例

Fig. 8 Proportional contributions of difference  $\text{NO}_3^-$  sources in shallow groundwater

## 5 结论

(1) 华州区浅层地下水  $\text{NO}_3^-$  浓度总体呈现西高东低分布, 西南区域浓度普遍较高, 最大值达到 271 mg/L。区域内约有 19% 的浅层地下水样品  $\text{NO}_3^-$  超出国家地下水水质 III 标准。 $\text{NO}_3^-$  对成人和儿童的健康仍存在潜在风险, 儿童经口服摄入的风险值为 0.058~7.904, 约高于成人一倍。

(2)  $\text{NO}_3^-$  浓度的主要控制指标依次为: EC、ORP、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、T、TDS、 $\text{HCO}_3^-$ 。EC 和 ORP 对  $\text{NO}_3^-$  浓度的相对重要性占比较大, 分别为 14% 和 12.5%。其余指标的重要性占比水平较为接近, 均为 8%~10%。

(3) 华州区浅层地下水硝酸盐来源主要以土壤氮和粪肥及污水为主。粪便及污水对  $\text{NO}_3^-$  含量贡献率最大, 为 63.8%, 其次是土壤氮(19%)、化肥(12.7%)。

## 参考文献(References):

- 曹胜伟, 费宇红, 田夏, 等. 硝酸盐污染氮氧同位素溯源及贡献率分析——以南阳地区为例[J]. 水文地质工程地质, 2019, 46(2): 82–91.
- CAO Shengwei, FEI Yuhong, TIAN Xia, et al. Using isotopes of nitrogen and oxygen to trace groundwater nitrate contamination and contribution analysis: exemplified by the Nanyang District [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2019, 46(2): 82–91.
- 成世才. 济南市新旧动能转换区浅层地下水硝酸盐污染特征[J]. 中国煤炭地质, 2021, 33(2): 53–59.
- CHENG Shicai. Shallow Groundwater Nitrate Pollution Features in Jinan City Zone to Replace Old Growth Drivers with New Ones[J]. Coal Geology of China, 2021, 33(2): 53–59.
- 崔静思, 刘树锋, 高延康, 等. 土地利用变化下湛江市地下水硝酸盐含量评估[J]. 环境化学, 2022, 41(7): 2264–2275.
- CUI Jingsi, LIU Shufeng, GAO Yankang, et al. Assessment of groundwater nitrate content under land use changes in Zhanjiang City[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(7): 2264–2275.
- 党学亚, 张俊, 常亮, 等. 西北地区水文地质调查与水资源安全[J]. 西北地质, 2022, 55(3): 81–95.
- DANG Xueya, ZHANG Jun, CHANG Liang, et al. Hydrogeological Survey and Water Resources Security in Northwest China[J]. Northwestern Geology, 2022, 55(3): 81–95.
- 董海彪, 卢文喜, 安永凯, 等. 基于对应分析法的鄂尔多斯盆地东北部地下水污染分析[J]. 中国环境科学, 2015, 35(11): 3371–3378.
- DONG Haibiao, LU Wenxi, AN Yongkai, et al. Groundwater pollution assessment in northeastern Ordos Basin based on correspondence analysis method[J]. China Environmental Science, 2015, 35(11): 3371–3378.
- 范祖金, 魏兴, 周育琳, 等. 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, 2023, 36(10): 1946–1956.
- FAN Zujin, WEI Xing, ZHOU Yulin, et al. Analysis of Nitrate Sources and Transformation Processes in Shallow Groundwater in Typical Mountainous Agricultural Area[J]. Research of Environmental Sciences, 2023, 36(10): 1946–1956.
- 高燕燕. 关中平原地下水化学成分时空演化规律及人体健康风险评估[D]. 西安: 长安大学, 2021.
- GAO Yanyan. Spatio-Temporal Evolution of Hydrochemical Components and Human Health Risk Assessment of Groundwater in Guanzhong Plain [D]. Xi'an: Chang'an University, 2021.
- 韩聪, 高宗军, 刘久潭, 等. 郾城地区地下水化学特征及针对硝酸盐的健康风险评估[J]. 地球与环境, 2021, 49(4): 436–446.
- HAN Cong, GAO Zongjun, LIU Jiutan, et al. Chemical Characteristics of Groundwater and Health Risk Assessment of Nitrate in Tancheng Area[J]. Earth and Environment, 2021, 49(4): 436–446.
- 何松. 卫宁平原地下水环境对气候因子与土地利用/覆被模式变化的响应研究[D]. 西安: 长安大学, 2023.
- HE Song. Response of Groundwater Environment to the Changes of Climatic Factors and Land Use/Land Cover Patterns in the Weining Plain, China [D]. Xi'an: Chang'an University, 2023.
- 黄颖, 江涛, 丁杰, 等. 城镇化流域地下水氮素组成特征及来源解析[J]. 热带地理, 2023, 43(7): 1400–1410.
- HUANG Ying, JIANG Tao, DING Jie, et al. Composition and Source Identification of Nitrogen in Groundwater in an Urbanized Basin[J]. Tropical Geography, 2023, 43(7): 1400–1410.
- 吉玉洁. 韩城市饮水型氟病区改水前后水质及健康风险评估[D]. 西安: 长安大学, 2022.
- JI Yujie. Water Quality and Health Risk Assessment before and after Water Improvement Project for the Endemic Fluorosis Areas in Hancheng [D]. Xi'an: Chang'an University, 2022.
- 贾林春. 碳纤维强化零价铁生物反硝化去除地下水硝态氮效能与机制[D]. 上海: 东华大学, 2023.
- JIA Linchun. Carbon fiber facilitates zero-valent iron based biological denitrification to remove nitrate in groundwater: performance and mechanism [D]. Shanghai: Donghua University, 2023.
- 李捷, 姜颖, 刘玉莲, 等. 凉水河流域地下水水化学特征和时空变化规律[J]. 中国环境科学, 2022, 42(4): 1847–1853.
- LI Jie, JIANG Ying, LIU Yulian, et al. Hydrochemical characteristics and spatial temporal variations of groundwater in the Liangshui River basin, Beijing[J]. China Environmental Science, 2022, 42(4): 1847–1853.
- 李依鸿, 于瑞莲, 张瑞琦, 等. 海峡西岸典型城市大气降尘稀土元素生态风险及来源——基于钆同位素 MixSIAR 模型解析[J]. 中国环境科学, 2023, 43(11): 5663–5670.
- LI Yihong, YU Ruilian, ZHANG Ruiqi, et al. The ecological risks

- and sources of rare earth elements in the dustfall in typical cities of West China Strait: based on neodymium isotope tracing combined with MixSIAR model[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(11): 5663–5670.
- 刘芳盈, 赵志强, 孟超, 等. 淄博市生活饮用水中硝酸盐暴露及其健康风险的时空分布特征[J]. *山东大学学报(医学版)*, 2021, 59(12): 50–57.
- LIU Fangying, ZHAO Zhiqiang, MENG Chao, et al. Spatiotemporal distribution characteristics of nitrates and health risks in drinking water in Zibo City[J]. *Journal of Shandong University (Health Sciences)*, 2021, 59(12): 50–57.
- 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, 42(9): 4115–4121.
- PEI Dongyan, XIE Lei, XU Bin, et al. Analysis of nitrate sources in the Qingshui River of the Yellow River with nitrogen and oxygen isotope technique[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(9): 4115–4121.
- 任坤, 潘晓东, 彭聪, 等. 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*, 2022, 49(2): 409–419.
- REN Kun, PAN Xiaodong, PENG Cong, et al. 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*, 2022, 49(2): 409–419.
- 盛丹睿, 温小虎, 冯起, 等. 张掖盆地地下水硝酸盐污染与人体健康风险评价[J]. *中国沙漠*, 2019, 39(5): 37–44.
- SHENG Danrui, WEN Xiaohu, FENG Qi, et al. Groundwater Nitrate Pollution and Human Health Risk Assessment in the Zhangye Basin, Gansu, China[J]. *Journal of Desert Research*, 2019, 39(5): 37–44.
- 苏东, 龚绪龙, 杨磊, 等. 常州市地下水化学特征与成因分析[J]. *地质论评*, 2023, 69(3): 1039–1049.
- SU Dong, GONG Xulong, YANG Lei, et al. Hydrogeochemical characteristics and controlling factors of groundwater in Changzhou City[J]. *Geological Review*, 2023, 69(3): 1039–1049.
- 苏凤梅. 卫宁平原农业灌溉对地下水环境的影响研究[D]. 西安: 长安大学, 2023.
- SU Fengmei. Influence of Agricultural Irrigation on Groundwater Environment in Weining Plain, China[D]. Xi'an: Chang'an University, 2023.
- 苏贺, 康卫东, 杨永康. 基于水化学和稳定同位素的黄土区地下水硝酸盐来源示踪[J]. *太原理工大学学报*, 2021, 52(5): 775–788.
- SU He, KANG Weidong, YANG Yongkang. Tracing of Nitrate Sources in Groundwater of Loess Area Based on Hydrochemistry and Stable Isotopes[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2021, 52(5): 775–788.
- 王斌, 张俊, 龙睿, 等. 40年来新疆阿克苏河流域地下水场演化及成因模式[J]. *西北地质*, 2024, 57(4): 252–261.
- WANG Bin, ZHANG Jun, LONG Rui, et al. Evolution and Genetic Pattern of Groundwater Flow Field in the Aksu River Basin of Xinjiang Over the Past 40 Years[J]. *Northwestern Geology*, 2024, 57(4): 252–261.
- 王凯霖. 雄安新区地下水资源和湿地的共同可持续研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- WANG Kailin. Research on Commonjunctive Sustainability of Groundwater Resources and Wetlands in Xiongan New Area[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.
- 吴庭雯, 袁磊, 韩双宝, 等. 安固里淖内陆河流域地下水硝酸盐污染时空分布特征及成因分析[J]. *环境化学*, 2021, 40(8): 2515–2523.
- WU Tingwen, YUAN Lei, HAN Shuangbao, et al. Temporal and spatial distribution characteristics and origin analysis of nitrate pollution in groundwater in Angulinuo inland river basin[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(8): 2515–2523.
- 张航, 樊荣, 李超, 等. 基于氮氧同位素的北洛河流域硝酸盐来源及其空间分布解析[J]. *环境污染与防治*, 2024, 46(1): 43–49.
- ZHANG Hang, FAN Rong, LI Chao, et al. Spatial distribution and sources analysis of nitrate in the Beiluo River Watershed based on nitrogen and oxygen stable isotope[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2024, 46(1): 43–49.
- 张奇莹. 交口抽渭灌区地下水环境时空演化及预警与应对研究[D]. 西安: 长安大学, 2023.
- ZHANG Qiyang. Study on Spatial-Temporal Evolution Analysis as well as Early Warning and Response of Groundwater Environment in Jiaokou Irrigation District[D]. Xi'an: Chang'an University, 2023.
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准(GB/T 14848–2017)[S]. 中国标准出版社, 北京, 2017.
- Chen T, Zhu L, Niu R, et al. Mapping landslide susceptibility at the Three Gorges Reservoir, China, using gradient boosting decision tree random forest and information value models[J]. *Journal of Mountain Science*, 2020, 17: 670–685.
- Deng L, Xu B, Yang X T, et al. Water quality and health risk assessment based on hydrochemical characteristics of tap and large-size bottled water from the main cities and towns in Guanzhong Basin, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2021, 80: 139.
- Gao Y Y, Chen J, Qian H, et al. Hydrogeochemical characteristics and processes of groundwater in an over 2260 year irrigation district: A comparison between irrigated and nonirrigated areas[J]. *Journal of Hydrology*, 2022, 606: 127437.
- Gholami V, Booi M. Use of machine learning and geographical information system to predict nitrate concentration in an unconfined aquifer in Iran[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 360: 131847.
- Gibrilla A, Fianko J R, Ganyaglo S, et al. Nitrate contamination and source apportionment in surface and groundwater in Ghana using dual isotopes ( $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ) and a Bayesian isotope mixing model[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2020, 233: 103658.
- Jia H, Howard K, Qian H. Use of multiple isotopic and chemical

- tracers to identify sources of nitrate in shallow groundwaters along the northern slope of the Qinling Mountains, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2020, 113: 104512.
- Jiang C L, Li M, Li C, et al. Combining hydrochemistry and  $^{13}\text{C}$  analysis to reveal the sources and contributions of dissolved inorganic carbon in the groundwater of coal mining areas, in East China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2023, 45: 7065–7080.
- Jin Z F, Xiao J Z, Ye H Y, et al. Determination of nitrogen sources and losses in surface runoff from different lands at a watershed scale[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 63052–63064.
- Karlović I, Posavec K, Larva O, et al. Numerical groundwater flow and nitrate transport assessment in alluvial aquifer of Varaždin region, NW Croatia[J]. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 2022, 41: 101084.
- Li P Y, Wu J H, Qian H. Preliminary assessment of hydraulic connectivity between river water and shallow groundwater and estimation of their transfer rate during dry season in the Shidi River, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75: 99.
- Niu X Q, Jia X X, Yang X F, et al. Tracing the Sources and Fate of  $\text{NO}_3^-$  in the Vadose Zone–Groundwater System of a Thousand-Year-Cultivated Region[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(13): 9335–9345.
- Ransom K, Nolan B, Stackelberg P, et al. Machine learning predictions of nitrate in groundwater used for drinking supply in the conterminous United States[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 807(3): 151065.
- Podlasek A, Bujakowski F, Koda E. The spread of nitrogen compounds in an active groundwater exchange zone within a valuable natural ecosystem [J]. *Ecological Engineering*, 2020, 146: 105746.
- Ruan D M, Bian J M, Wang Y, et al. Identification of groundwater pollution sources and health risk assessment in the Songnen Plain based on PCA-APCS-MLR and trapezoidal fuzzy number-Monte Carlo stochastic simulation model[J]. *Journal of Hydrology*, 2024, 632: 130897.
- Singh O, Kasana A, Bhardwaj P. Long-Term Groundwater Behaviour Over an Agriculturally Developed State of North-West India: Trend and Impact on Agriculture[M]. *Groundwater and Society*, Springer, Cham, 2021: 318–406.
- Stock B C, Jackson A L, Ward E J, et al. Analyzing mixing systems using a new generation of Bayesian tracer mixing models[J]. *PeerJ*, 2018, 6: e5096.
- Torres-Martínez J, Mora A, Knappett P, et al. Tracking nitrate and sulfate sources in groundwater of an urbanized valley using a multi-tracer approach combined with a Bayesian isotope mixing model[J]. *Water Research*, 2020, 182: 115962.
- Torres-Martínez J A, Mora A, Mahlknecht J, et al. Determining nitrate and sulfate pollution sources and transformations in a coastal aquifer impacted by seawater intrusion: A multi-isotopic approach combined with self-organizing maps and a Bayesian mixing model[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126103.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol I, Human Health Evaluation Manual (Part A)[S]. Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC, 1989.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). Risk assessment guidance for Superfund: volume III part A, process for conducting probabilistic risk assessment (EPA/540-R-02-002) [S]. Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response, U. S. Environmental Protection Agency. 2001.
- Wang Y H, Li P Y. Appraisal of shallow groundwater quality with human health risk assessment in different seasons in rural areas of the Guanzhong Plain (China)[J]. *Environmental Research*, 2022, 207: 112210.
- Wilson S, Close M, Abraham P, et al. Achieving unbiased predictions of national-scale groundwater redox conditions via data oversampling and statistical learning[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 705: 135877.
- Wu J H, Sun B. Evaluation of Shallow Groundwater Contamination and Associated Human Health Risk in an Alluvial Plain Impacted by Agricultural and Industrial Activities, Mid-west China[J]. *Exposure and Health*, 2016, 8: 311–329.
- Wu J H, Zhang Y X, Zhou H. Groundwater chemistry and groundwater quality index incorporating health risk weighting in Dingbian County, Ordos basin of northwest China[J]. *Geochemistry*, 2020, 80(4): 125607.
- Xue D M, Botte J, Baets B D, et al. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater[J]. *Water Research*, 2009, 43(5): 1159–1170.
- Zhang M, Huang G, Liu C, et al. Distributions and origins of nitrate, nitrite, and ammonium in various aquifers in an urbanized coastal area, south China[J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 582: 124528.
- Zhang Q X, Li P Y, Lyu Q F, et al. Groundwater contamination risk assessment using a modified DRATICL model and pollution loading: A case study in the Guanzhong Basin of China[J]. *Chemosphere*, 2022a, 291: 132695.
- Zhang Q Y, Shu W, Li F D, et al. Nitrate source apportionment and risk assessment: A study in the largest ion-adsorption rare earth mine in China[J]. *Environmental Pollution*, 2022b, 302: 119052.
- Zhang X, Zhang Y, Shi P, et al. The deep challenge of nitrate pollution in river water of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 770: 144674.
- Zhao Y Y, Zheng B H, Jia H F, et al. Determination sources of nitrates into the Three Gorges Reservoir using nitrogen and oxygen isotopes[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 687: 128–136.