

文章编号: 0379-1726(2005)03-0257-06

$\delta^{15}\text{N}$ 在贵阳地下水氮污染来源和转化过程中的辨识应用

李思亮^{1,2}, 刘丛强¹, 肖化云¹, 陶发祥¹, 郎赞超^{1,2}, 韩贵琳¹

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 随着城市的发展, 贵阳地下水氮污染日趋严重, 为评估地下水中氮的分布、来源和迁移转化, 我们采集了 72 个水样, 并测定了三氮(NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+) 浓度、主离子、 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 和 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ 等。结果显示, 在贵阳地下水大多数样品中, NO_3^- -N 是最主要的无机氮形态, 城区地下水大部分含较高的 NO_3^- -N; 然而在城市污水和有些被明显污染的地下水中, NH_4^+ 却是最主要的无机氮形态, 尤其是枯水期。丰水期地下水样有较低的 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 受农业化肥等影响明显。丰水期地下水 NO_3^- -N 浓度随着 Cl^- 浓度升高而升高, 表明丰水期地下水硝酸盐可能主要受混合作用等控制。而枯水期地下水中溶解氧与硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值呈负相关关系, 且相对于丰水期地下水具有较高的 $\delta^{15}\text{N}$ 值、较低的硝酸盐浓度和较低的 DIN/Cl 值, 说明地下水环境中主要受土壤有机氮等影响, 同时可能存在反硝化。

关键词: $\delta^{15}\text{N}$; 地下水; 反硝化; 氮污染; 贵阳市

中图分类号: P592; P641.3 文献标识码: A

0 引言

由于农业生产不断增加化肥用量以及城市污水不断下渗, 地下水中氮污染已成为日益严峻的问题, 成为饮用水源的重要威胁。研究表明, 饮用水中高浓度的硝酸盐可能会引起严重的健康问题^[1-3]。贵阳城区地下水是部分居民的重要饮用水源, 而近年来随着城市的迅速发展, 地下水中氮素浓度逐年升高^[4,5], 有必要评价氮污染的来源和转化。

氮稳定同位素 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) 被广泛地应用于各类水环境示踪无机氮来源、迁移和转化研究。地下水中硝酸盐是主要的氮形态, 主要来源于农业化肥、土壤有机氮、动物排泄物、城市排污以及雨水。一般认为, 不同氮源有相异的氮同位素信号^[2,6-9], 可以用来示踪氮污染和氮循环等, 国内已有多位学者开展过这方面工作^[3,10-12]。合成化肥 $\delta^{15}\text{N}$ 大多在 0‰ 左右, 土壤有机氮在 +2‰ ~ +8‰ 之间, 由于动物为较高营养级生物, 排泄物转化的硝酸盐中 $\delta^{15}\text{N}$ 一般在 +8‰ ~ +20‰ 之间, 而城市排污, 如果主要来源于生活排泄物则有较高的氮同位素值, 可高于 +10‰, 如有工业来源或其他生活垃圾, 可能会低于

+10‰。雨水中 NH_4^+ 一般是主要的氮形态, 含量不高, 由于挥发和洗脱过程其 $\delta^{15}\text{N}$ 值偏负, 硝酸根含量也低, 氮同位素值多在 +2‰ 左右, 所以一般认为雨水中氮素不是地下水中氮污染的主要来源。微生物驱动氮素循环的过程中, 会同时改变氮同位素值, 这是单独利用氮同位素示踪研究的一个缺点。有机氮的矿化过程 ($\text{Org N}-\text{NH}_4^+$), 硝化作用 ($\text{NH}_4^+-\text{NO}_2^-$ - NO_3^-) 和反硝化作用 (NO_3^- - N_2O - N_2) 都能引起氮同位素分馏。不过, 在通常条件下, 微生物反硝化更能引起显著的氮同位素分馏^[2,6], 使残余硝酸盐更富集 ^{15}N , 这也是氮污染地下水中最常有的反应, 同时也是地下水生态环境自净的重要过程。

由于氮源的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和微生物作用引起氮同位素值叠加, 本研究拟通过测定三氮、水化学和有机碳等, 联同 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 和 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ 试图证实: (1) 贵阳地下水/地表水三氮的分布特征; (2) 地下水氮污染的来源; (3) 地下水中反硝化过程。

1 研究区概况

贵阳市位于贵州省中部的一个岩溶谷盆中, 在长江和珠江分水岭附近, 海拔 1 000 ~ 1 300 m, 年平

收稿日期: 2004-11-29; 改回日期: 2005-01-31; 接受日期: 2005-03-14

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX3-SW-140, KZCX2-105); 国家自然科学基金 (40273010)

作者简介: 李思亮 (1978-), 男, 博士, 从事同位素地球化学和微生物地球化学研究。E-mail: lisiliang@vip.skleg.cn

均气温 16 °C, 降雨量 1 200 mm 左右, 相对湿度较大。同时贵阳盆地也处于新华夏和南北向为主的两大构造体系交接部位, 岩溶地层十分发育, 含丰富地下水, 其地下水主要由大气降水补给。二叠系、三叠系碳酸盐岩在该区分布广泛, 占全区面积的 70% 以上, 岩性主要为白云岩和灰岩, 部分含有石膏层。南明河是贵阳市内最大的河流, 为该地区地下水排泄基准面, 呈 WS—NE 向横贯区内。研究区域以贵阳市区为中心, 包括有部分种植蔬菜和禾谷等的近郊。

2 采样和分析

2002 年 1 月和 8 月分别在贵阳市地下水监测点(图 1)采集水样, 并采集部分地表水作比较。用便携式仪器现场测定 DO 等, 过滤水样带回实验室, 用 HPLC 测定 Cl^- 和 NO_3^- 等阴离子, 酸化部分样品后用 AAS 测定 K^+ 和 Na^+ 等阳离子, 用比色法测定 NH_4^+ 和 NO_2^- , 用高温燃烧法测定溶解有机碳。

用醋酸纤维滤膜过滤水样, 用树脂富集法吸附

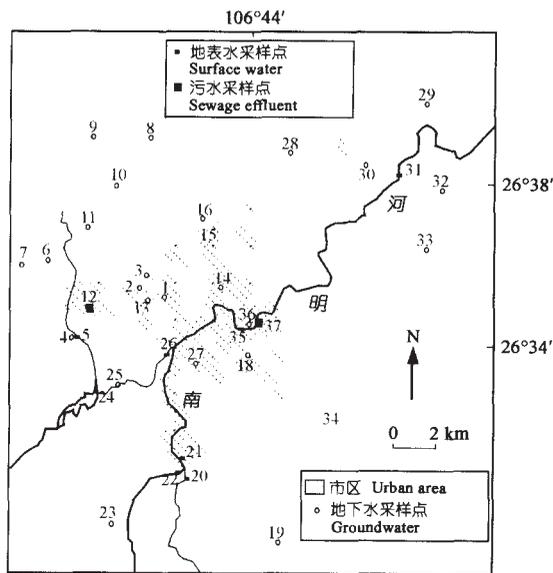


图 1 研究区位置及采样点分布

Fig. 1 Map showing the location of Guiyang city and the sampling sites

其中的 NH_4^+ 和 NO_3^- [11, 13, 14]。用 KCl 洗脱液洗脱, 再采用扩散法浓缩转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 冷冻干燥后, 按 Kendall *et al.* 的方法 [15] 制备纯 N_2 。对于土壤样、动物排泄物和污水中颗粒有机氮 (PON 用 Whatman GF/F 滤膜收集), 去无机氮, 干燥, 研磨后同上用燃烧管法制备纯 N_2 。在本实验室用 MAT 252 质谱仪测

定 $\delta^{15}\text{N}$ 值 (‰), 并与大气 N_2 (air, 0‰) 相对应:

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{air}}) / R_{\text{air}}] \times 1000 \quad (1)$$

$\delta^{15}\text{N}$ 的分析误差小于 0.2‰, 并测定 N-1 (IAEA) 和 N-3 (IAEA) 等国际标准和国家标准较验仪器和实验流程。

3 结果与讨论

3.1 三氮分布特征

在大多数样品中有 NO_3^- -N 检出。地表水冬季 NO_3^- -N 平均为 2.13 mg/L, 夏季为 2.15 mg/L, 二者差别较小。在几个较深部地下水样中, 基本没有无机氮检出, 同时一般具有较低的 K^+ 和 Na^+ 等, 表明未受污染。而其他地下水样中, 丰水期 NO_3^- -N 检出率高于枯水期。 NO_3^- -N 的浓度分别在 0 ~ 11.7 mg/L 和 0 ~ 8.89 mg/L 范围内, 丰水期 NO_3^- -N 平均浓度 (4.54 mg/L) 高于枯水期 NO_3^- -N 平均浓度 (2.74 mg/L)。丰水期地下水 Cl^- 浓度相对于枯水期偏低, 丰水期地下水受雨水的稀释作用影响明显。 Cl^- 是保守元素, 可以用来识别 NO_3^- 浓度变化过程中的稀释作用和生物作用 [16, 17]。而丰水期具有较高的 DIN/Cl 值 (图 2), 表明在雨水下渗过程中, 土壤中残留的硝酸盐迅速溶解下渗恶化了地下水水质。喀斯特地区由于独特的生态脆弱性和敏感性, 三水 (雨水、地表水和地下水) 转换迅速, 也说明硝酸盐溶解快速下渗是可能的和存在的。

在大多数样品中, NO_3^- -N 是最主要的无机氮形态, 如图 3 所示。然而在城市污水和有些被明显污染的地下水中, NH_4^+ -N 却是最主要的无机氮形态, 尤其是枯水期。 NH_4^+ -N 为主要无机氮形态的样品, 一

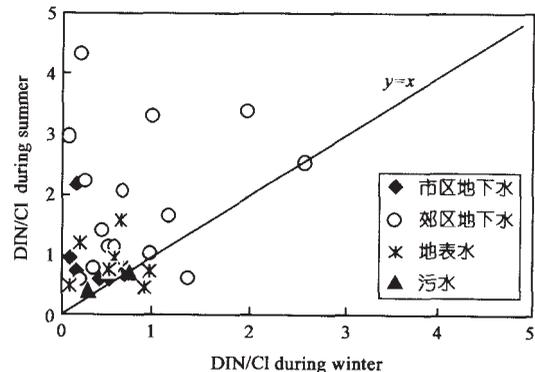


图 2 DIN/Cl 季节间变化

Fig. 2 Variation of DIN/Cl during winter and summer

DIN = Dissolved inorganic nitrogen, ◆ = Urban groundwater,

○ = Suburb groundwater, * = Surface water, ▲ = Sewage effluent.

般具有较低的溶解氧含量, 似乎证明这些地下水污染非常严重。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在枯水期有较高的检出率, 可能与冬季温度较低, 微生物硝化作用速率减慢有关。一般来讲, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量都较低, 同时与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 有正相关关系, 可能与硝化作用紧密相联。而 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 具有高毒性, 对人体有严重的健康危害, 了解 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的分布对于地下水管理有着非常重要的意义。

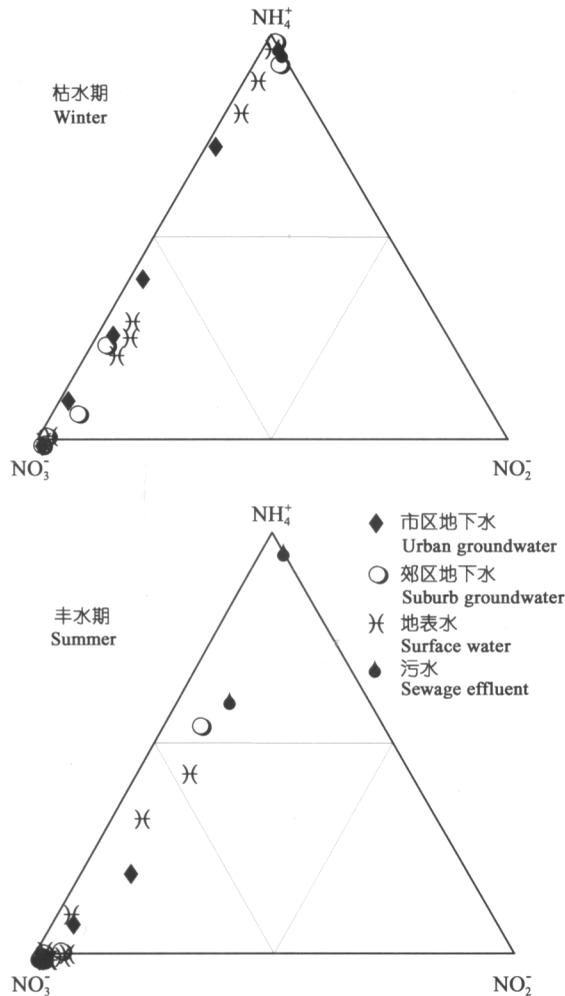


图 3 贵阳地下水/地表水三氮分布

Fig. 3 Variation of nitrogen species distribution during winter and summer in Guiyang

3.2 地下水中硝酸盐的来源与迁移转化

3.2.1 潜在的硝酸盐污染源特征

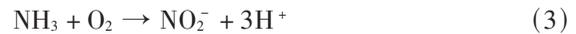
贵阳地区潜在的硝酸盐污染源可能包括化学肥料(尿素、复合肥等)、土壤有机氮、城市排污、动物排泄物以及湿沉降等。它们的氮同位素组成见表 1。

贵阳郊区耕作土富有机质, 有机质首先矿化转化为氨, 氨再经亚硝化反应和硝化反应转化为硝酸盐。

表 1 可能氮污染源的 $\delta^{15}\text{N}$

Table 1 $\delta^{15}\text{N}$ of potential nitrogen sources

可能氮源 (Potential nitrogen source)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
化学肥料 (Chemical fertilizers)	0.0 ± 1.4 ($n=3$)
土壤有机氮 (Soil organic nitrogen)	5.7 ± 2.0 ($n=6$)
污水中 PON (PON from sewage effluent)	3.7 ± 0.8 ($n=3$)
动物排泄物 (Livestock waste)	7.0 ± 3.2 ($n=5$)



一般来讲, 如果反应环境中没有大量 NH_4^+ 积累, 矿化和硝化作用产生的硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值与初始反应物质的 $\delta^{15}\text{N}$ 值一致, 具有较小的同位素分馏。因为大量 NH_4^+ 在反应环境中积累, 反应不完全, 一方面会毒害环境中的微生物, 中止或减缓生化反应; 另一方面由于同位素动力学分馏将使产物硝酸根富集 ^{14}N ^[2, 6]。在本研究中, 绝大多数地下水样品中具有较少量的 NH_4^+ , 上述几个反应带来的同位素分馏可以认为是不显著的。鉴于雨水中具有较负 $\delta^{15}\text{N}$ 的低含量 NH_4^+ 是主要的氮素形态, 而硝酸根含量也非常低^[11], 雨水在稀释地下水的同时不可能成为主要的地下水硝酸盐来源。

3.2.2 地下水/地表水硝酸盐污染来源

地下水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 之间的关系见图 4, 地表水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 见表 2。地下水枯水期 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 为 $-0.1\text{‰} \sim +15.4\text{‰}$, 平均为 $+7.0\text{‰}$; 丰水期 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 为 $-1.4\text{‰} \sim +14.9\text{‰}$, 平均为 $+4.1\text{‰}$, 枯水期 NO_3^- 相对富集 ^{15}N 。而地表水枯水期和丰水期 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的平均值分别为 $+1.9\text{‰}$ 和 $+1.6\text{‰}$, 二者差别没地下水大。而水样(不包括污水)的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 季节间差别也不明显, 取值范围为 $-1.7\text{‰} \sim +6.2\text{‰}$, 平均值为 $+1.2\text{‰}$ 。污水中 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 明显较高, 表明硝化过程中动力学分馏以及挥发作用驱高了 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 。地下水硝酸盐相对于水样中 NH_4^+ 及地表水硝酸盐都富集 ^{15}N , 说明在深部土壤层和地下水中可能存在反硝化作用。

地下水枯水期中 19 个水样中约 16% 的样品 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, 丰水期中 22 个水样中约 45% 的样品 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, 15 个地表水中约有 53% 的样品 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, 在 23 个已测水样中约 60% 的样品 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$, 它们的值都小于 $+2\text{‰}$, 说明这部分水样中的氮素主要来自于农用化肥。结合城市实际布局, 市部分的水样中氮素可能主要来自于排污, 也与污水中的 NH_4^+ 氮以及污水颗粒有机氮的同位素值相

表 2 水样氮同位素数据

Table 2 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ of water samples in Guiyang

样品号 Sample	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$		样品号 Sample	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$		样品号 Sample	$\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$		样品号 Sample	$\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$	
	Winter	Summer		Winter	Summer		Winter	Summer		Winter	Summer
市区地下水 (Urban groundwater)			郊区地下水 (Suburb groundwater)			市区地下水 (Urban groundwater)					
03	-	3.9	25	2.9	1.9	03	3.9	03	1.0		
14	6.2	4.3	28	6.6	7.1	15	1.3	27	0.0		
15	14.7	12.3	29	7.3	-1.4	18	-0.8				
18	15.0	2.5	30		1.6	27	-0.6				
27	15.4	12.5	32	-	4.0	郊区地下水 (Suburb groundwater)					
36	9.6	14.9	33	7.6	0.9	04	-1.7	08	0.5		
郊区地下水 (Suburb groundwater)			34	7.4	7.7	07	1.4	30	1.0		
04	2.8	0.5	地表水 (Surface water)			09	0.5				
06	3.8		05	8.8	7.8	30	2.3				
07			20	-2.4	-2.7	地表水 (Surface water)					
08	7.0	1.6	21	2.8	-0.2	20	2.4	05	6.2		
09	-	-0.4	22	3.7	2.2	21	-1.5	31	4.6		
10	4.3	2.0	24	-2.4	-1.4	22	-0.5	35	1.0		
11	11.8	4.0	26	1.7	2.9	31	4.0				
16	-0.1	3.9	31		1.7	35	-1.6				
17	9.7	6.2	35	1.2	2.5	污水 (Sewage effluent)					
19	-0.1	0.5	污水 (Sewage effluent)			12	5.5	12	5.6		
23	1.9	0.2	12		-2.4			37	4.7		

注：“-”表示未测定。

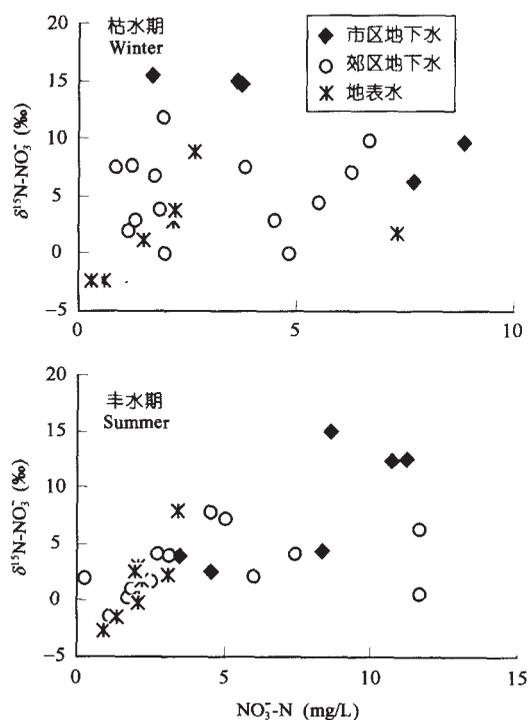
关。而余下样品中 $\delta^{15}\text{N}$ 值主要在 $+2\text{‰} \sim +10\text{‰}$ 之间，这部分地下水主要受土壤有机氮和城市排污影响。相对于枯水期地下水样中 $\delta^{15}\text{N}$ 值，丰水期地下水样硝酸盐有较低的 $\delta^{15}\text{N}$ 值，且与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 呈一定的正相关关系（图 4），同时由于丰水期地下水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度随着 Cl^- 浓度升高而升高，表明丰水期地下水硝酸盐可能主要受混合作用等控制。

市区地下水样具有较高硝酸根含量，同时具有较高的 $\delta^{15}\text{N}$ 值，一方面表明城区硝酸盐污染严重，另一方面说明城市生活排泄物可能是主要的氮污染源。

3.2.3 地下水反硝化

反硝化是受硝酸盐污染地下水中重要的水体自净过程，并且由于地下环境缺氧等而普遍存在^[1, 2, 8, 9, 16, 18]。本研究发现，枯水期地下水中溶解氧与硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值呈负相关关系（图 5），同时相对于丰水期地下水具有较高的 $\delta^{15}\text{N}$ 值、较低的硝酸盐浓度和较高的 DIN/Cl 值，可能说明地下水环境中反硝化消耗了一定的硝酸盐。其分馏常数可以用简化的瑞利方程^[18]表示：

$$\delta_s = \delta_{s,0} + \varepsilon \ln f \quad (5)$$

图 4 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 之间的关系Fig. 4 Relationship between $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and $\delta^{15}\text{N}$

◆ = Urban groundwater, ○ = Suburb groundwater, * = Surface water.

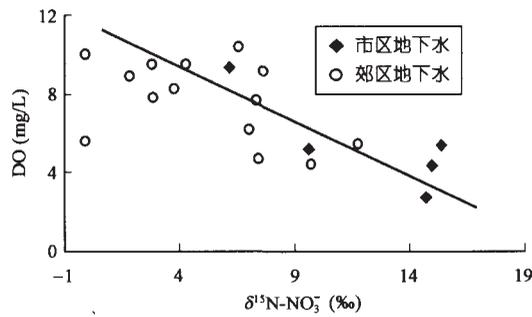


图5 枯水期 DO 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 呈负相关关系

Fig. 5 Relationship between $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and dissolved oxygen in winter

◆ = Urban groundwater, ○ = Suburb groundwater.

式中： δ_s 为反应剩余底物的 $\delta^{15}\text{N}$ ； $\delta_{s,0}$ 为反应初始底物的 $\delta^{15}\text{N}$ ； ϵ 为分馏常数； f 为反应分数。

由于混合过程的复杂性以及硝酸盐的生物可利用性，实际输入地下水环境中的硝酸盐浓度是难以确定的。喀斯特地区地下水对夏季雨水的快速响应，促使硝酸盐迅速渗入地下水环境。所以本研究认为可以把丰水期地下水的硝酸盐浓度作为某时段反硝化反应的初始浓度，丰水期与枯水期之间的硝酸盐浓度差被认为主要是反硝化反应的消耗量。由此可以计算出分馏常数为 -5.7‰ ，与其他研究略有不同^[18]。对于本研究来讲，地下水溶解有机碳浓度大多低于 2 mg/L ，低浓度的有机碳可能是地下水中反硝化重要的制约因子。而且分馏系数受不同体系不同条件控制，比如微生物活动、硝酸盐浓度、溶解氧、生物可利用碳源等^[17,19]，以及各采样点氮污染特征和水文地质条件，反硝化对氮同位素的影响也许不是主要的，还需要进一步的研究去证实。

4 结 论

随着城市的发展，贵阳地区地下水氮污染日趋严重，认识地下水体系氮素的分布特征、迁移转化过程对于地下水保护有着重要的意义。贵阳地下水大多数样品中， NO_3^--N 是最主要的无机氮形态，然而在城市污水和有些被明显污染的地下水中， NH_4^+-N 却是最主要的无机氮形态，尤其是枯水期。地下水硝酸盐相对于地表水，各水样中 NH_4^+ 都富集 ^{15}N ，说明在深部土壤层和地下水中可能存在反硝化作用。枯水期地下水样中 $\delta^{15}\text{N}$ 值主要在 $+2\text{‰} \sim +10\text{‰}$ 之间，硝酸盐可能主要受土壤有机氮以及城市排污的影响；而丰水期地下水样明显有较低的 $\delta^{15}\text{N}$ 值，由于丰水期地下水 NO_3^--N 浓度随着 Cl^- 浓度升高而升高，表明丰水期地下水硝酸盐可能主要受混合作用

等控制。而枯水期地下水中溶解氧与硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值呈负相关关系，同时相对于丰水期地下水具有较高的 $\delta^{15}\text{N}$ 值，较低的硝酸盐浓度和较低的 DIN/Cl 值，说明地下水环境中可能存在反硝化。市区地下水样大多具有较高的硝酸根含量，同时具有较高的 $\delta^{15}\text{N}$ 值表明市区氮污染一直很严重。氮同位素以及水化学特征用来判断地下水中氮的分布、来源和迁移转化是可行的，但由于喀斯特生态的特殊性，岩溶系统中水文地球化学变化的复杂性以及氮同位素分馏受多重因素影响，在量化过程中也存在局限性，还需要结合更多的手段和方法才能更系统地评估喀斯特地区地下水氮污染和氮行为。

对贵州省第一水文地质工程地质大队的帮助，以及周志华硕士、郑厚义硕士及赵志琦博士协助采样及分析表示感谢。同时感谢 S. M. F. Sheppard 和 A. M. Aucour 教授提供氮同位素分析建议以及 T. H. E. Heaton 教授提供氮同位素工作标准。

参考文献 (References):

- [1] Korom S F. Natural denitrification in the saturated zone: A review [J]. Water Resour Res, 1992, 28(6): 1 657 ~ 1 668.
- [2] Kendall C, McDonnell J J. Isotope Tracers in Catchment Hydrology [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1998. 519 ~ 576.
- [3] 周爱国, 陈银琢, 蔡鹤生, 刘存富, 杨琰. 水环境硝酸盐氮污染研究新方法—— ^{15}N 和 ^{18}O 相关法 [J]. 地球科学, 2003, 28(2): 219 ~ 224.
Zhou Ai-guo, Chen Yin-zhuo, Cai He-sheng, Liu Cun-fu, Yang Yan. New way in NO_3^--N contamination study of water environment: Correlative method of ^{15}N and ^{18}O [J]. Earth Sci, 2003, 28(2): 219 ~ 224 (in Chinese with English abstract).
- [4] 韩至钧, 金占省. 贵州省水文地质志 [M]. 北京: 地震出版社, 1996. 1 ~ 42.
Han Zhi-jun, Jin Zhan-sheng. Hydrogeology of Guizhou Province [M]. Beijing: Seismological Press, 1996. 1 ~ 42 (in Chinese).
- [5] 曹卫锋. 贵阳市 2000—2030 年地下水资源及环境地质问题预测分析 [J]. 贵州地质, 1998, 15(4): 368 ~ 376.
Cao Wei-feng. A prediction for groundwater supplies and environmental geological issues of 2000 - 2030 in Guiyang city [J]. Guizhou Geology, 1998, 15(4): 368 ~ 376 (in Chinese with English abstract).
- [6] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review [J]. Chem Geol, 1986, 59(1): 87 ~ 102.
- [7] Wassenaar L I. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- [J]. Appl Geochem, 1995, 10(4): 391 ~ 405.
- [8] Feast N A, Hiscock K M, Dennis P F, Andrews J N. Nitrogen isotope hydrochemistry and denitrification within the Chalk aquifer

- system of North Norfolk, UK[J]. *J Hydrol*, 1998, 211(1-4): 233 ~ 252.
- [9] Silva S R, Ging P B, Lee R W, Ebbert J C, Tesoriero A J, Inkpen E L. Forensic applications of nitrogen and oxygen isotopes in tracing nitrate sources in urban environments [J]. *Environ Forensics*, 2002, 3(2): 125 ~ 130.
- [10] Xing Guangxi, Cao Yacheng, Shi Shulian, Sun Guoqing, Du Lijuan, Zhu Jianguo. N pollution sources and denitrification in waterbodies in Taihu Lake region [J]. *Sci China(B)*, 2001, 44(3): 304 ~ 314.
- [11] Xiao H Y, Liu C Q. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China[J]. *Atmos Environ*, 2002, 36(33): 5 121 ~ 5 130.
- [12] 张翠云, 张胜, 李政红, 刘少玉. 利用氮同位素技术识别石家庄市地下水硝酸盐污染源 [J]. *地球科学进展*, 2004, 19(2): 183 ~ 191.
Zhang Cui-yun, Zhang Sheng, Li Zheng-hong, Liu Shao-yu. Using nitrogen isotope techniques to identify the sources of the nitrate contamination to the groundwater beneath Shijiazhuang City [J]. *Adv Earth Sci*, 2004, 19(2): 183 ~ 191 (in Chinese with English abstract).
- [13] Garten C T Jr. Nitrogen isotope composition of ammonium and nitrate in bulk precipitation and forest throughfall [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 1992, 47: 33 ~ 45.
- [14] Silva S R, Kendall C, Wilkison D H, Ziegler A C, Chang C C, Avanzino R J. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios [J]. *J Hydrol*, 2000, 228(1-2): 22 ~ 36.
- [15] Kendall C, Grim E. Combustion tube method for measurement of nitrogen isotope ratios using calcium oxide for total removal of carbon dioxide and water [J]. *Anal Chem*, 1990, 62(5): 526 ~ 529.
- [16] Kellman L, Hillaire-Marcel C. Nitrate cycling in streams: Using natural abundances of NO_3^- - $\delta^{15}\text{N}$ to measure *in-situ* denitrification [J]. *Biogeochemistry*, 1998, 43(3): 273 ~ 292.
- [17] Mengis M, Schiff S L, Harris M, English M C, Aravena R, Elgood R J, MacLean A. Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO_3^- elimination in a riparian zone[J]. *Ground Water*, 1999, 37(3): 448 ~ 459.
- [18] Böttcher J, Strelow O, Voerkelius S, Schmidt H L. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer [J]. *J Hydrol*, 1990, 114(3-4): 413 ~ 424.
- [19] Bengtsson G, Bergwall C. Heterotrophic denitrification potential as an adaptive response in groundwater bacteria [J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 1995, 16(4): 307 ~ 318.

Using $\delta^{15}\text{N}$ to assess groundwater nitrogen pollution in Guiyang

LI Si-liang^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, XIAO Hua-yun¹, TAO Fa-xiang¹, LANG Yun-chao^{1,2}, HAN Gui-lin¹

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: Nitrogen pollution of groundwater is an increasing serious problem with the development of Guiyang, the capital city of Guizhou Province, China. In order to assess the distribution, source and transportation of nitrogen in groundwater system, groundwater and surface water samples were collected during two different seasons and analyzed for nitrate, ammonium, nitrite, major ions and dissolved organic carbon, $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- and $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ . The results show that nitrate is the dominant species of nitrogen in most water samples. But high concentrations of ammonium are detected in sewage effluent and contaminated water samples, especially in winter. The mean values of $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- in groundwater are +7.0‰ in low-flow season and +4.1‰ in high-flow season, higher than those of $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- in surface water and $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ in water samples. The low values of $\delta^{15}\text{N}$ in summer indicate that mixing might control nitrate in groundwater. At the same time, lower NO_3^- concentration, higher values of $\delta^{15}\text{N}$ and lower values of DIN/Cl in winter than in summer suggest that denitrification probably occur in groundwater systems.

Key words: $\delta^{15}\text{N}$; groundwater; denitrification; nitrogen pollution; Guiyang City

Received November 29, 2004; **revised** January 31, 2005; **accepted** March 14, 2005; **published** May, 2005

Foundation item: Project of major orientations of the Knowledge Innovation Program, Chinese Academy of Sciences (KZCX3-SW-140, KZCX2-105); National Natural Science Foundation of China (40273010)

About the first author: LI Si-liang (1978-), male, Ph D, engaged in the research on isotopic geochemistry and microbial geochemistry, E-mail: lisiliang@vip.skleg.cn, Tel: +86-851-5891698