

水环境硝酸盐氮污染研究新方法—— ^{15}N 和 ^{18}O 相关法

周爱国, 陈银琢, 蔡鹤生, 刘存富, 杨 琰

(中国地质大学工程学院环境与水文地质系, 湖北武汉 430074)

摘要: 最近40年,硝酸盐已成为一个共同的地下水污染物.使用CaO定量地除去 CO_2 和 H_2O 的新的焊封管燃烧法分析了 NO_3^- 中的氮同位素比值.应用 $\text{AgNO}_3 + \text{C}$ 的新的焊封管燃烧法进行了 NO_3^- 中氧同位素分析.安阳和林县饮用水中广泛的 NO_3^- -N污染大大超过饮用标准是一个主要问题.食管癌的死亡率与饮用水中 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 和亚硝胺过剩的含量成正比. $\delta(^{15}\text{N})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$ 研究资料指出,在这个地区饮用水中的 NO_3^- 主要来自农家肥和化肥.地下水 NO_3^- 的 $\delta(^{18}\text{O})$ 明确地指出,在这个地区不存在有意义的反硝化作用发生.相反,由 NH_4^+ 到 NO_3^- 的需氧硝化作用可导致 NO_3^- 中的氧1/3来自空气,2/3来自水.

关键词: NO_3^- 中的 ^{15}N 和 ^{18}O ; NO_3^- -N污染; 食管癌.

中图分类号: P641.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2003)02-0219-06

作者简介: 周爱国(1966—)男,副教授,1995年毕业于中国地质大学,获硕士学位.现从事水文地质、环境地质、同位素水文地质教学和研究工作. E-mail: kyc05@cug.edu.cn

人类活动引起生物圈和水圈中氮浓度升高,已成为人们日益关注的环境问题.在自然环境中,由于生物固氮作用的存在,氮元素的含量受到一定限制.氮元素对于生产力的发展及生物多样性的调节起着重要的控制作用.目前,氮的输入主要来自人为污染源、固氮作用、化学肥料及化石燃料的燃烧,大约等于生物固氮作用所提供的氮含量^[1].人为因素造成氮含量升高可带来一系列的环境问题,如湖泊、河流及沿海地区水体的富营养化,脆弱环境的酸化以及饮用水质的恶化^[1].由于自然环境中的氮含量从可受限制的状态向饱和状态转化,从而对植物和动物群落造成长期的难以预测的危害.例如,我国河南省林州和安阳地区、河北省磁县和武安地区、福建省长乐和莆田地区等,饮用水中 NO_3^- 含量大大超标,食管癌长期没有得到治理^[2,3].又如河北省石家庄地区^[4]、唐山地区^[5]以及其他一些地区也不同程度的受到氮污染^[6~10].

氮元素在陆生及水生的生态环境循环过程中,经历氧化还原作用和有机及无机核素的转变,在这些过程中硝酸盐相对富集,但它又是易变的.硝酸盐中的氮氧同位素可作为有效的工具用来识别硝酸盐

的污染源及研究其循环机理.而且研究硝酸盐中的 $\delta(^{15}\text{N})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$,可以更好地辨别潜在的污染源和反应机理^[11].这一切表明,必须加强对氮污染的研究,并提出切实可行的预防与治理措施.

1 相关研究评述

研究水环境氮污染常规的方法是使用 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 Cl^- 等作为直接示踪剂,圈定污染范围,评价污染程度.20世纪70年代以后开始使用 ^{15}N 同位素来识别氮污染源.美国、法国、日本、加拿大、埃及、比利时及南非等国都开展了氮同位素的研究工作.在中国,20世纪90年代以来,开展了土壤、天然水、大气和氮肥的氮同位素研究,取得了显著成绩^[12,13].

从天然水中提取硝酸盐进行 $\delta(^{15}\text{N})$ 的分析,常用的方法是蒸发浓缩或对过滤后的样品进行冷冻干燥,得到的干涸物中含有硝酸盐,然后将其与Cu、CuO和CaO混合后燃烧生成氮气^[14].早期使用的方法是通过Kjeldahl反应将硝酸盐转化为铵^[15,16].为了将铵转为氮气,进行质谱测量,曾经使用过的方法是:(1)直接燃烧干涸的铵盐^[17];(2)铵蒸汽与次溴酸盐溶液进行氧化反应,产生的氮气通过铜/氧化

铜炉进行纯化^[15,16]; (3) 蒸馏法收集铵, 然后用沸石与铵盐燃烧生成氮气^[18]. 改进的蒸馏法是, 铵盐被慢慢蒸馏到酸性溶液或蒸馏到酸性滤纸上, 然后按上述方法燃烧反应生成氮气^[19,20].

但是, 这些方法存在着很多缺点: (1) 程序繁琐. 如冷却、酸化或加入抑制剂, 然后从野外运回实验室进行处理; (2) 取样量大. 当水样中硝酸盐含量低时, 需要大量的水样; (3) 蒸馏需要很长时间, 且易产生交叉污染和同位素分馏; (4) 由于样品中含有碱金属 (如 Na), 在用石英管燃烧样品时, 石英管易碎. 因此, 提出了阴离子交换树脂取样法^[21,22].

Amberger 等^[11]首先开创了可靠的硝酸盐中 $\delta(^{18}\text{O})$ 的测试方法, 即 HgCN 作为碳源与硝酸钾反应法. 其缺点是 HgCN 有剧毒且二氧化碳产量低. Revesz 等^[23]提出了硝酸钾与石墨的燃烧法, 但二氧化碳产量较低而且也能引起分馏. 最近, Silva 等^[24]提出了一个新型的用阴离子交换树脂处理水样技术及测定硝酸盐中氮氧同位素的测试技术, 其优点是方便、经济. $\delta(^{15}\text{N})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$ 测试精度高. 结合实验室的设备和条件, 进行了实践和改进, 且对我国食管癌高发区河南林州、安阳县 (中发区) 和范县 (低发区) 进行了饮用水硝酸盐的 ^{15}N 和 ^{18}O 的同位素研究.

2 取样和样品制备

2.1 野外取样方法

(1) 阴离子交换柱的准备. 用国产强碱 717# 阴离子交换树脂 (粒度 80—100 目), 装柱前用 HCl 处理树脂, 然后用沉淀法装柱, 树脂量为 2 mL. 使用交换柱以前, 先向柱内加入 2 mL 1.25 mol/L 的 CaCl_2 溶液处理交换树 (一般情况下不必作此项). 然后用 10 mL 去离子水分 5 次 (每次 2 mL) 冲洗交换树脂, 以便洗掉过多的氯离子. 最后再加入 0.5 mL 去离子水, 以保证交换树脂床永远是含水的. 然后用橡皮塞子密封交换柱, 在室温下保存备用.

(2) 天然水样的处理. 在野外, 首先要测定水样中 NO_3^- 含量以便确定取水样量. 一般要保证阴离子交换树脂能够吸附 100~200 μmol 的 NO_3^- (即 6.2~12.4 mg 的 NO_3^-), 所取水样要用 0.45 μm 的聚碳酸酯膜过滤, 去掉水中的颗粒物, 以防止其阻塞交换树脂. 然后, 让水样通过交换装置. 用分液漏斗上的活塞调节流速在 8.33~16.67 mL/min. 为了加

快速度, 也可以用一个机械真空泵进行抽滤. 如果水样较多或交换装置多可同时处理多个水样. 水样处理结束后, 用橡皮塞塞紧密封, 将交换柱放在一个冷藏箱内保存, 运至实验室直到进行下一步处理. 试验表明, 用阴离子交换柱吸附的样品可以保存 2 年.

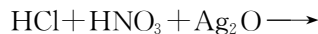
2.2 阴离子交换柱的洗脱程序

(1) 在实验室, 将阴离子交换柱放在试管架上. 必要时可同时放 25 个交换柱, 以便同时进行解吸. (2) 每一个阴离子交换柱准备 15 mL 的 3 mol/L 盐酸, 分 5 次向交换柱内加入. (3) 每次加入 3 mL 3 mol/L 的盐酸, 控制流速为 2~5 mL/min, 3 mL 盐酸洗脱完成后, 用一个吸耳球向交换柱内施加点压力, 以便把树脂上的洗脱液赶走, 然后进行下一次洗脱. 把先后得到的 15 mL 含有 NO_3^- 的洗脱液收集到容积为 50 mL 的烧杯中.

采用 3 mol/L 的盐酸洗脱交换柱可以获得较好的洗脱效果. 用 KNO_3 标准溶液进行了条件试验, 洗脱率可达 99%. Silva 等^[24]发现, 用 15 mL 2.7 mol/L 的盐酸洗脱交换柱, NO_3^- 的洗脱率可超过 95%, 但不稳定. 此外, 也不能使用高浓度的盐酸 (例如 6 mol/L), 这样不能有效地改善洗脱率.

2.3 AgNO_3 盐的制备

(1) 用 Ag_2O 中和洗脱液的反应原理如下:



用 Ag_2O 作中和剂的优点是, 与氯离子反应可以生成 AgCl 沉淀, 并且用过滤方法除掉. 然后对 AgNO_3 溶液进行冷冻干燥, 以便得到无水的 AgNO_3 .

(2) 操作步骤. ① 用 Ag_2O 中和. 把盛有洗脱液的烧杯放在冷水浴上, 逐次加入 Ag_2O , 每次加入约 1 g, 总共要加入 6.5 g 的 Ag_2O . 这是一个放热反应, 反应中生成的热量被冷水浴吸收而不至于产生蒸汽. 每次加入 Ag_2O 后要用玻璃棒充分搅拌, 并且用玻璃棒的末端把硬壳捣碎, 因为硬壳能包住未反应的试剂. 最后用 pH 试纸检验, pH 值要在 5.5~6.0 之间. ② 等分试样备用. 用过滤方法除掉 AgCl 沉淀, 把滤液收集在容积为 100 mL 的塑料三角烧瓶中. 然后使用另外一份去离子水冲洗 AgCl 沉淀使样品的总体积达到约 40 mL. 为了测定 $\delta(^{15}\text{N})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$, 要将其分为 2 份, 把做 $\delta(^{18}\text{O})$ 测试的那一份样品放入容积为 30 mL 的塑料瓶中, 密封好冷藏于冰箱中 (不是冻结) 备用. 由于硝酸银对光比较敏感, 所以在整个过程中要尽量避免曝光 (最好在暗室进

行操作)。③冷冻干燥。为了防止冷冻期间飞溅,装样品的烧杯用胶膜盖住,并且在边缘处打一个小孔。在冷冻干燥以前,样品溶液或者在冰箱中冻结一夜,或者在液氮中冷冻。然后将冻结的样品放入冷冻干燥仪内按常规方法进行冷冻干燥,以便获得无水的AgNO₃。

2.4 氮气制备

Kendall等^[17]制备氮气时使用的是KNO₃, Silva等^[24]则改为使用AgNO₃,制样过程没有什么改变。操作步骤如下:

(1)重新溶解AgNO₃。为了用石英管燃烧法制备氮气,冷冻干燥之后的AgNO₃要重新溶解在2 mL的去离子水中,摇动烧杯使去离子水覆盖整个烧杯的底部。

(2)加样和再次冷冻干燥。用移液管将上述AgNO₃溶液移到预先烘干的直径为9 mm,长20~23 cm的石英管中,然后把石英管慢慢地浸入到干冰或酒精加液氮调制的(-70 °C)混合物冷阱中,使溶液冻结。样品的冻结面要保持或高于混合物冷冻液面以上。冻结后,用一块胶膜封住管口,并且在边缘处打一个小孔。然后放入冷冻干燥仪内进行冷冻干燥。

(3)加入试剂。加入10~100 mg的CaO(使用前在1 000 °C条件下灼烧1 h“活化”,冷却后保存在密封的容器内)。加入4 g的氧化铜丝(使用前在空气中加热到600 °C,并持续3 h,冷却后过45目的筛子,除去粉末)。再加入5 g的细铜颗粒(高纯试剂,不用纯化)。

(4)抽真空和焊封。把直径为9 mm的石英管接到真空线路上,先抽低真空,再抽高真空,并且在200 °C条件下去气1 h。然后在距管子顶端5 cm处焊封石英管。

(5)混合样品。待石英管冷却后,轻轻摇动与敲打管子,使样品与试剂充分混合。

(6)燃烧反应与冷却。将焊封后的石英管放在用镍管制成的防爆炉子内(或马福炉内),在850 °C条件下,燃烧2 h之后,以50 °C/h的速度降低温度,使样品冷却17 h,备做质谱测定。

2.5 CO₂制备

AgNO₃中氧同位素分析使用Silva等^[24,25]提出的方法,操作步骤如下:

(1)除掉含氧成分(SO₄²⁻和PO₄³⁻)。全部水样都要检测SO₄²⁻,其质量浓度大于10 mg/L时,必须从样品中除去,因为它们会干扰NO₃⁻中δ(¹⁸O)的

测定。其方法是在盛有样品的容积为30 mL的塑料瓶中加入2 mL 1 mol/L的BaCl₂溶液,使之生成硫酸钡和磷酸钡沉淀。加入氯化钡后,盖好塑料瓶,放入冰箱中冷藏(不是冷冻)过夜,让沉淀充分形成,使溶液澄清,最后按常规方法通过0.2 μm的尼龙过滤器将沉淀滤掉。

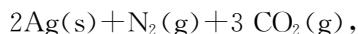
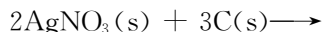
(2)除掉过量的钡离子和银离子。采用国产强酸性阳离子交换树脂001×7(732),H⁺型树脂,交换容量为1.0 meq/mL(湿)。让样品通过装有5 mL阳离子的树脂(总交换容量为5.0 meq)的交换柱,过量的Ba²⁺和Ag⁺与树脂节点上H⁺进行交换反应后被吸附于树脂上。用吸耳球将粘在树脂表面上的样品赶下,然后用5 mL去离子水冲洗交换柱。

(3)用Ag₂O中和样品。将样品收集在容积为50 mL的玻璃烧杯中,用过量的Ag₂O(1 g)中和样品,使pH值达到6左右,通过0.2 μm的尼龙过滤器将得到的AgCl沉淀和多余Ag₂O的过滤掉,留下滤液备用。

(4)除去溶解性有机碳(DOC)。溶解性有机碳含有20%(重量)以上的氧(O)就能够干扰NO₃⁻中同位素¹⁸O的分析,所以必须除掉。方法是每50 mL样品溶液中加入10 mg的活性炭,以便除去DOC。将样品放置在180转/min的振动仪上振动20 min。然后用0.2 μm尼龙过滤器将活性炭滤掉。因为活性炭也能吸附硝酸盐,所以活性炭用量和溶液量的比例以及振动时间不能超过上述标准,并且在振动以后立即将活性炭滤掉。然后将处理后的样品冷冻干燥,获得无水的AgNO₃。

(5)加样和焊封石英管。加样方法与氮气制备中的步骤(1)和(2)相同。然后在冷冻干燥后的石英管中加入4~5 mg研磨成粉状的光谱纯石墨和一块铂丝。将石英管安装在真空线路上,抽真空,在200 °C条件下去气1 h。然后用焊枪焊封石英管,并且从真空线路上取下石英管。

(6)在850 °C下燃烧反应生成CO₂。反应原理是:



将焊封的石英管放入可控温的炉子中(如马福炉),以最快的速度升到850 °C,进行燃烧反应,生成CO₂。反应中将生成大量的NO₂,他们在620 °C以上可以分解成N₂和O₂,然后O₂与石墨反应生成CO₂。反应结束后,切断电源,让样品在关闭的炉子

中冷却一夜,降至室温。

(7)低温分离.用常规的低温实验技术把生成的 CO_2 和 N_2 分离开,将 CO_2 收集到气样管中,进行质谱测定。 CO_2 的产额一般可达 98% 以上(注意,此处生成的 N_2 不能用作 ^{15}N 的测定)。

(8)标准样品的制备.目前还没有国际标准被用来作 NO_3^- 作中 $\delta(^{18}\text{O})$ 的测定,但是可以溶解作 $\delta(^{15}\text{N})$ 分析的标准, N-3, USGS32 (KNO_3) 和 KNO_3 工作标准,先转化成 AgNO_3 ,再按上述步骤制备 CO_2 ,进行质谱测定。

3 质谱分析

用 CaO 焊封管燃烧法制备的 N_2 不需要进一步纯化,可以直接在质谱计上进行 ^{15}N 的测定,但是在特制的能把石英管压碎的系统中进行,而且要注意 CaO 粉末不能迁移到石英管外,更不能进入质谱计的离子源中,办法是在真空线路上压碎石英管,把 N_2 收集在装有 5 nm 分子筛的气样管中,或者用液氮下的硅铝球把 N_2 吸附到气样管中,然后进行质谱测定。

用焊封管法制备的 CO_2 可以直接用于质谱测定,使用的质谱计为 MAT251。

4 结论

2001 年 7~8 月,笔者在林州—安阳—范县地区进行了饮用地下水水质调查,其中取筒分析水样 44 个,测定 NO_3^- 和 Cl^- 离子水样 46 个.从分析结果可以看出,林州—安阳—范县这一研究区饮用水中 NO_3^- 含量分布有如下特征:(1)林州北部地区明显地高于南部。(2)在林州—安阳—范县研究区,西部饮用水中的 NO_3^- 含量大于东部。(3)浅层地下水 NO_3^- 含量大于深层地下水的含量。(4)旱井水(或窖水)的 NO_3^- 含量大于新鲜机井水。(5)承压水几乎不含 NO_3^- 离子。(6)施用化肥多的地区地下水 NO_3^- 污染相当严重.根据这些特点笔者可做出如下分析:

(1)肿瘤的发生发展是环境因素与宿主因素相互作用的结果.对林州、安阳县山区的饮用水调查再一次证明,多数饮用水 NO_3^- 含量均超过国际标准(即大于 45 mg/L).同时 NO_3^- 超标的饮用水与当地

居民食管癌及食管上皮增生的患病率呈正相关关系.因此,可以认为亚硝酸及其前体物(NO_3^- 、 NO_2^-)可能是人群食管癌的重要致病因子之一。

(2)食管癌的流行有明显的地理分布特征,与致癌物亚硝酸及其前体物 NO_3^- 、 NO_2^- 的分布有明显的相关性.现有资料表明,食管癌的发病率及死亡率与饮用水中的 NO_3^- 含量超标有明显的相关性.这主要是由于食管癌高发区居民从膳食和饮用水中摄入亚硝酸及其前体物 NO_3^- 、 NO_2^- 过多引起的。

(3)食管癌高发区通常处在地下水的补给区.从水文地质角度分析,食管癌高发区通常处在地下水的补给区,如林州市、安阳县山区和山前冲洪积平原区.这里岩石裸露,岩溶发育,或者为岩性较粗的第四纪沉积物.透水性良好,以潜水为主,地下水污染的敏感性高.而食管癌低发区(如内黄县、清丰县和范县),多为地下水的承压区,含水层顶板具有很好的隔水性,地下水污染的敏感性低,一般很少受到人为污染的影响。

(4) NO_3^- 污染源(有机肥、人造化肥和污水等)是导致饮用水污染的根本原因.从林州和安阳县的实际情况分析,20 世纪 50~60 年代以施人畜有机肥为主,地下水污染不算太严重,食管癌的发病率和死亡率均较低,20 世纪 70~80 年代,大量使用人造化肥,地下水污染相当严重,食管癌的发病率和死亡率达到一个高水平,并且维持达 20 年之久.20 世纪 90 年代实施 5 项预防措施,特别是大量打机井,改善居民饮水习惯,再加上实施一些医疗预防措施,食管癌的发病率和死亡率均有缓慢下降趋势。

(5)根据 NO_3^- 中的 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素资料分析,林州市和安阳县山区地下水中 NO_3^- 主要来源于农家有机肥和人造化肥.笔者初步分析,林州市和安阳县山区以石灰岩为主,岩石的透水性良好,处于氧化条件,这里主要发生有机氮变为 NH_4^+ 的铵化作用(或称矿化作用)和 NH_4^+ 被氧化成 NO_3^- 的硝化作用,因而使饮用水中 NO_3^- 含量增高.由于饮用水(地下水)中 NO_3^- 的 ^{15}N 同位素受硝化作用控制,而它可引起的氮同位素分馏.因此, NO_3^- 中的 $\delta(^{15}\text{N})$ 值必然存在较大的分布范围.相反,从 NH_4^+ 到 NO_3^- 的需氧硝化作用可导致 NO_3^- 中的氧(O) 1/3 来自空气,2/3 来自水,所以由农家肥或化肥的 NH_4^+ 硝化作用而产生的 NO_3^- 将具有相对狭窄的 $\delta(^{18}\text{O})$ 值变化范围.由此可见,林州市和安阳县山区地下水中的 NO_3^- 主要来源于农家肥和化肥.地下

水中 NO₃⁻ 的 δ(¹⁸O)资料明确指出,在这个地区没有发生有意义的反硝化作用。

参考文献:

- [1] Vitousek P W, Aber J D, Howarth R W, et al. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences [J]. *Ecol Appl*, 1997, 7(3): 737-750.
- [2] 杨文献. 林州食管癌高发现场的防止战略与对策研究 [J]. *中国肿瘤*, 1999, 8(9): 390-391.
YANG W X. Study of strategy and tactics for prevent of esophagus cancer in Linzhou [J]. *Tumour in China*, 1999, 8(9): 390-391.
- [3] 蔡鹤生, 刘存富, 周爱国, 等. 饮用水 NO₃⁻ 污染与食管癌发病率及死亡率相关性探讨——以河南省林州安阳地区为例 [J]. *地质科技情报*, 2002, 21(1): 91-94.
CAI H S, LIU C F, ZHOU A G, et al. Study of correlation for the NO₃⁻ contamination of drinking water and for the rate of disease and death of esophagus cancer of Linzhou and Anyang in Henan Province [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2002, 21(1): 91-94.
- [4] 张宗祜, 沈照理, 薛禹群, 等. 华北平原地下水环境演化 [M]. 北京: 地质出版社, 2000. 108-126.
ZHANG Z H, SHEN Z L, XUE Y Q, et al. Evolution of groundwater environment in North China plain [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2000. 108-126.
- [5] 董悦安, 沈照理, 钟佐燊. 菜田施肥(化肥)对地下水氮污染影响的实验研究 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 1999, 24(1): 101-104.
DONG Y A, SHEN Z L, ZHONG Z S. Soil column experiment on nitrogen pollution of groundwater from over-burden use of chemical fertilizer in vegetable field [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 1999, 24(1): 101-104.
- [6] 李东燕, 钟佐燊, 孔惠, 等. 反硝化条件下苯生物降解的微环境研究 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2000, 25(5): 493-497.
LI D Y, ZHONG Z S, KONG H, et al. Microcosm study of benzene degradation on nitrate reducing condition [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2000, 25(5): 493-497.
- [7] 付素蓉, 王焰新, 蔡鹤生, 等. 城市地下水污染敏感性分析 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2000, 25(5): 482-486.
FU S R, WANG Y X, CAI H S, et al. Vulnerability to contamination of groundwater in urban regions [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2000, 25(5): 482-486.
- [8] 王顺民, 赵文谦, 蒲迅赤. 地下水污染的自组织预测模型及其应用 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 1999, 24(6): 643-647.
WANG S M, ZHAO W Q, PU X C. Self-organized model from forecasting of groundwater pollution [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 1999, 24(6): 643-647.
- [9] 李海明, 陈鸿汉, 钟佐燊, 等. 垃圾堆放场氯代脂肪烃对浅层地下水的污染特征初步分析 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2002, 27(2): 227-230.
LI H M, CHEN H H, ZHONG Z S, et al. Characteristics of chloroaliphatic hydrocarbons in shallow groundwater contaminated from landfill leachates [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2002, 27(2): 227-230.
- [10] 郭华明, 王焰新, 陈艳玲, 等. 地下水有机污染的水文地球化学标志物探讨——以河南油田为例 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2001, 26(3): 304-308.
GUO H M, WANG Y X, CHEN Y L, et al. Geochemical indicators organic contamination in groundwater: a cases study in Henan oilfield [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2001, 26(3): 304-308.
- [11] Amberger A, Schmidl H L. Natürliche isotopengehalte von nitrat als indikatoren für dessen herkunft [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 2699-2705.
- [12] 邢光熹, 曹亚澄, 施书莲, 等. 太湖地区水体氮的污染源和反硝化 [J]. *中国科学(B辑)*, 2001, 31(2): 130-137.
XING G X, CAO Y C, SHI S L, et al. N pollution sources and denitrification in waterbodies in Taihu Lake region [J]. *Science in China (Series B)*, 2001, 31(2): 130-137.
- [13] 邱建军, 王道龙. 长江中下游地区水土资源可持续利用与管理研究 [J]. *中国人口、资源与环境*, 2002, 12(2): 96-100.
QIU J J, WANG D L. Studies on sustainable utilization and management of land and water resources in the middle and lower reaches of the Yangtze River, China [J]. *China Population, Resources and Environment*, 2002, 12(2): 96-100.
- [14] Boettcher J, Strebel O, Voerkelius S, et al. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer [J]. *J Hydrol*, 1990, 114: 413-424.
- [15] Bremner J M. Isotope-ratio analysis of nitrogen in

- nitrogen-15 tracer investigations [A]. In: Black C A, ed. Methods of soil analysis [C]. Agronomy, 1965. 256—1286.
- [16] Bremner J M, Edwards A P. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils; I. apparatus and procedure for distillation and determination of ammonium [J]. Soil Sci Am Proc, 1965, 29: 504—507.
- [17] 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: 526—529.
- [18] Velinsky D J, Cifuentes L A, Pennock J R, et al. Determination of the isotope composition of NH_4^+ -nitrogen at the abundance level from estuarine waters [J]. Marine Chem, 1989, 26: 351—361.
- [19] MacKown C T, Brooks P D, Smith M S. Diffusion of nitrogen-15 Kjeldahl digests for isotope analysis [J]. Soil Sci Soc Am J, 1987, 51: 87—90.
- [20] Sigman D M, Altabet M A, Michener R, et al. Natural abundance-level measurement of the nitrogen isotopic composition of oceanic nitrate: an adaptation of the ammonia diffusion method [J]. Marine Chem, 1997, 57: 227—242.
- [21] Gartin Jr C T. Nitrogen isotope composition of ammonium and nitrate in bulk precipitation and forest throughfall [J]. Int J Environ Anal Chem, 1992, 47: 33—45.
- [22] Downs M R, Michener R H, Fry B, et al. Routine measurement of dissolved inorganic ^{15}N in precipitation and streamwater [J]. Environment Monitoring and Assessment, 1999, 55: 211—220.
- [23] Revesz K, Bohlke J K, Yoshinari T. Determination of $\delta(^{18}\text{O})$ and $\delta(^{15}\text{N})$ in nitrate [J]. Anal Chem, 1997, 69: 4375—4380.
- [24] Silva S R, Kendall C, Wilkison D H, et al. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios [J]. J Hydrol, 2000, 228: 22—26.
- [25] Silva S R, Kendall C, Chang C C. A new method of preparing dissolved nitrate for oxygen isotopic analysis [J]. Isotope Geosci, (1995b, submitted).

New Way in NO_3^- -N Contamination Study of Water Environment: Correlative Method of ^{15}N & ^{18}O

ZHOU Ai-guo, CHEN Yin-zhuo, CAI He-sheng, LIU Cun-fu, YANG Yan

(Department of Environment & Hydrogeology, Engineering Faculty, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstracts: During the last 40 years, nitrate has become one of the most common groundwater contaminants. In this paper, the nitrogen isotope ratios in NO_3^- have been analyzed by a new sealed-tube combustion technique using CaO for quantitative removal of CO_2 and water. Oxygen isotope analysis in NO_3^- was conducted by using new sealed-tube combustion technique of $\text{AgNO}_3 + \text{C}$. Extensive NO_3^- -N contamination of drinking water in Lin and Anyang district to a level above drinking water limits is a major problem. It is found that the rate of death of esophagus cancer is proportional to the excessive content of NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ and nitrosamine in drinking water. The study data of $\delta(^{15}\text{N})$ and $\delta(^{18}\text{O})$ show that NO_3^- in drinking water was predominantly derived from manure and fertilizer in this region. The $\delta(^{18}\text{O})$ of groundwater NO_3^- indicated conclusively that no significant denitrification was found in this area. Conversely, the aerobic nitrification pathway from NH_4^+ to NO_3^- results in one third of the oxygen in the NO_3^- derived from air and two thirds derived from water.

Key words: $\delta(^{15}\text{N})$ and $\delta(^{18}\text{O})$ in NO_3^- ; NO_3^- -N contamination; esophagus cancer.