



تعیین منشا آلودگی نیترات در آبخوان دزفول - اندیمشک به کمک ایزوتوپهای ^{15}N و ^{18}O

کمال خدایی^۱، حسین محمدزاده^۱، حمیدرضا ناصری^۱، علی اکبر شهسواری^۱

۱- عضو هیئت علمی پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی

۲- عضو هیئت علمی دانشگاه فردوسی مشهد

۳- عضو هیئت علمی دانشگاه شهید بهشتی

khodaieik@yahoo.com

خلاصه

آب زیرزمینی اصلی ترین منبع آب شرب در اکثر شهرها و روستاهای ایران می باشد و آلودگی نیترات به عنوان یکی از شایع ترین آلودگی های آب زیرزمینی در ایران سلامت مردم را تهدید می کند. منشاء نیترات در آب زیرزمینی به طور عمده از مواد غیر آلی مانند کودهای شیمیایی و آلی مانند فضولات انسانی و حیوانی و مواد آلی موجود در خاک می باشد. اولین قدم در برنامه ریزی و اجرای طرح های جلوگیری، کاهش و کنترل آلودگی، شناسایی منشاء آلودگی است. این تحقیق با هدف شناسایی منشاء نیترات آب زیرزمینی انجام شده است. برای تعیین غلظت نیترات و اندازه گیری کاتیونها و آنیونهای دیگر ۱۰۲ نمونه آب زیرزمینی از چاه ها، ۴ نمونه آب از رودخانه و ۷ نمونه از زهکش آب زیرزمینی در اردیبهشت سال ۱۳۸۸ برداشت شده است. پارامترهای دما، هدایت الکتریکی و PH همزمان با نمونه برداری در محل اندازه گیری شده است. همچنین ۲۶ نمونه آب از منابع مختلف برای اندازه گیری نسبت ایزوتوپهای اکسیژن و نیتروژن مولکول نیترات جهت شناسایی منشاء نیترات مورد آنالیز قرار گرفته است. تحلیل نتایج آنالیز ایزوتوپی نشان می دهد که منشاء غالب نیترات آب زیرزمینی در دشت دزفول - اندیمشک مصرف کودهای شیمیایی است. در برخی از نمونه ها بویژه چاههایی که در شهرها و روستاها واقع شده اند اختلاط نیترات ناشی از چاههای جذبی (فضولات انسانی) با نیترات ناشی از کودهای شیمیایی مشاهده می شود. $\delta^{15}\text{N}$ با عمق آب زیرزمینی رابطه مستقیم نشان می دهد بدین معنی که با افزایش عمق بر میزان $\delta^{15}\text{N}$ افزوده می شود. در جهت جریان آب زیرزمینی از شمال به جنوب در چاههای عمیق غنی شدگی ^{15}N و ^{18}O در اثر نیترات زدایی توسط باکتریها مشاهده می شود.

کلمات کلیدی: منشاء نیترات، آب زیرزمینی، ایزوتوپ ^{15}N ، ایزوتوپ ^{18}O ، دزفول اندیمشک

۱. مقدمه

نیتروژن به صورتهای گوناگونی در طبیعت وجود دارد و توسط فرایندهای مختلفی از شکلی به شکل دیگر تبدیل می شود. حتی ساده ترین شکل زندگی هم نیتروژن را در ساختار سلولی استفاده می کند. به عنوان مثال جلبکها تقریباً دارای ترکیب شیمیایی $\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}(\text{S})$ هستند که نزدیک به میانگین ترکیب شیمیایی انسان است. تثبیت نیتروژن به گروههای آمینو قابل دسترس برای جانداران، نیازمند انرژی برای شکستن پیوند نیتروژن اتمسفری است. تثبیت نیتروژن توسط جلبکهای سبز آبی و باکتریها انجام می شود. بسیاری از گیاهان نیتروژن خود را از آمونیم خاک برای سنتز نیتروژن ارگانیک دریافت می کنند. همزمان با تجزیه بایومس، نیتروژن آلی دوباره به آمونیم تبدیل می شود که کامپوست و کود آلی بسیار خوبی تشکیل می دهد. کودهای تجاری اوره در آب به NH_4^+ تبدیل می شوند. در شرایط هوازای NH_4^+ اکسید شده و به نیترات (NO_3^-) تبدیل می شوند. نیترات پایدارترین شکل نیتروژن پس از نیتروژن N_2 گازی در اغلب آبهای زیرزمینی است. حذف آلودگی نیترات از آبهای زیرزمینی توسط واکنشهای بیولوژیکی (عمدتاً توسط باکتری *Thiobacillus denitrificans*) صورت می گیرد (Clark and Fritz, 1997). مقدار مجاز یون نیترات آب آشامیدنی بر اساس استاندارد سازمان جهانی بهداشت برابر ۵۰ میلی گرم بر لیتر می باشد. بالا بودن غلظت یون نیترات در منابع آب شرب باعث بروز بیماری متهموگلوبینما^۱ در نوزادان می گردد (Majumdar and Gupa, 2000). نیترات ابتدا به نیتريت احیا می شود و سپس نیتريت با هموگلوبین گلبولهای قرمز خون پیوند ایجاد می کند و باعث تشکیل متهموگلوبینما می شود که توانایی حمل اکسیژن را ندارد. بنابراین بدن با کمبود اکسیژن مواجه می شود. هنگامی که غلظت تا ۱۰ درصد افزایش یابد باعث ایجاد رنگ آبی پوست می شود و از این رو این بیماری به سندروم بچه آبی یا متهموگلوبینما معروف است. در شرایطی که غلظت ۴۵ تا ۶۵ درصد بیشتر شود منجر به مرگ می شود (Gray, 2008). در

¹ Methaemoglobinemia



بزرگسالان، نیترات در بدن به ترکیبی سرطان زا به نام نیتروزامین تبدیل شده و احتمال بروز سرطان های دستگاه گوارش و مثانه را افزایش می دهد. علاوه بر این، مقادیر بیش از حد مجاز نیترات در آب های آشامیدنی سبب ایجاد بیماری های گواتر، نقص مادرزادی، سرطان معده و متاگلوبین در انسان می گردد (Majmudar and Gupa, 2000). آلودگی نیترات از شایع ترین مشکلات در مناطقی است که آب های سطحی و زیرزمینی ارتباط هیدرولیکی با زمین های کشاورزی دارند. مناطقی که زهکش ها با غلظت زیاد نیترات آب زیرزمینی را زهکشی کرده و به طور مستقیم وارد رودخانه ها و دریاچه ها می کنند نگرانی های زیست محیطی جدی را به دنبال دارد.

تعیین منشا نیترات در آب های زیرزمینی اولین قدم در فرایند بهبود کیفیت و کاهش میزان نیترات در آب زیرزمینی است. فرادانی ایزوتوپ های پایدار نیتروژن در سیستم های آبی برای تعیین منشا نیترات مورد استفاده قرار می گیرد (Kreidler, 1979; Flips and Bonner, 1985; Kaplan and Magaritz, 1986; Wells and Krothe, 1989; Komor and Anderson, 1993; Feast et al., 1998; Chang et al., 2003; Kellman and Hillaire-Marcel, 2003; Jin et al., 2004; Choi et al., 2007). نیتروژن در ایزوتوپ پایدار دارد که ^{14}N دارای فرادانی بیشتری (۹۹/۶۴ درصد) نسبت به ^{15}N (۰/۳۶ درصد) می باشد. ایزوتوپها اتمهایی هستند که تعداد پروتون مساوی اما تعداد نوترون متفاوتی دارند. واژه "ایزوتوپ" ریشه یونانی (به مفهوم جاهای هماتند) دارد و نشان می دهد که ایزوتوپهای یک عنصر در جدول تناوبی موقعیت یکسانی را اشغال می کنند. تغییر در تعداد نوترونهای یک عنصر باعث تغییر در وزن اتمی آن می شود و بدین ترتیب جرم اتمی مولکولهایی که ایزوتوپهای مختلف یک عنصر در آن شرکت دارد می تواند متغیر باشد. وجود اختلاف در جرم مولکولها، سرعت واکنشها را تغییر می دهد که منجر به تفکیک ایزوتوپی می شود. ایزوتوپهای پایدار محیطی به صورت نسبت دو ایزوتوپ که فرادانی بیشتری دارند، بیان می شود. اندازه گیری نسبت ایزوتوپی مطلق بسیار مشکل بوده و در آزمایشگاههای مختلف به دلایل تکنیکی و دستگاهی ممکن است نتایج متفاوتی داشته باشد. به همین دلیل در آزمایشگاههای آنالیز ایزوتوپی، ایزوتوپهای پایدار را بر اساس نسبت ظاهری بیان می کنند که مقایسه نتایج آزمایشگاههای مختلف و در زمانهای مختلف مقدور باشد. در این روش، نسبت ایزوتوپی بر اساس یک مرجع استاندارد معلوم در همان دستگاه آنالیز بیان می شود. بنابراین غلظت های ایزوتوپی به صورت اختلاف بین نسبتهای اندازه گیری شده نمونه و مرجع به نسبت اندازه گیری شده مرجع بیان می شود که با نماد δ نشان داده می شود. بدلیل اینکه فرآیندهای تفکیک ایزوتوپی تغییرات بزرگی در غلظت های ایزوتوپی بوجود نمی آورند، مقادیر δ را به صورت قسمت در هزار (‰) بیان می کنند.

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{reference}}} - 1 \right) * 1000 \quad \text{‰VSMOW}$$

$^1\text{VSMOW}$ نام مرجع مورد استفاده است که در این مورد منظور، میانگین استاندارد آب اقیانوس است. به عنوان مثال در مورد اکسیژن، علامت منفی δ نشان دهنده تهی شدن نمونه از ایزوتوپ اکسیژن ۱۸ است و بر عکس، علامت مثبت نشان دهنده غنی شدگی نمونه از اکسیژن ۱۸ می باشد. استاندارد مرجع برای اکسیژن $^2\text{VSMOW}$ و $^3\text{VPDB}$ است. استاندارد مرجع برای نیتروژن، نیتروژن اتمسفر است.

اساس استفاده از ایزوتوپها برای تعیین منشا بر این اصل استوار است که نیترات از منشاها مختلف ترکیب ایزوتوپی متفاوتی دارد. ^{15}N کودهای شیمیایی نیترا ته نزدیک به ترکیب ایزوتوپی اتمسفر است در حالی که نیتروژن آلی خاک ^{15}N بیشتری دارد (۴ تا ۹ ‰) و فضولات حیوانی حاوی مقادیر قابل توجهی ^{15}N می باشند (بیشتر از ۹ ‰) (Heaton, 1986). حدود $\delta^{15}\text{N}$ برای کودهای شیمیایی بین ۲- تا ۲+ ‰، برای نیترات خاک طبیعی بین ۲+ تا ۸ ‰ و برای نیترات ناشی از فضولات انسانی و حیوانی از ۱۰+ تا ۲۰+ ‰ تغییر می کند (Iqbal et al., 1997). رفتار ناپایدار ^{15}N در نیترات اغلب به دلیل تفکیک ایزوتوپی جنبشی شیمیایی^۳ است. مولکولهای سبک تر تمایل بیشتری نسبت به مولکولهای دارای ایزوتوپ سنگین تر برای واکنش دارند (Mariotti et al., 1981). به این معنی که در حالت تعادل شیمیایی، ایزوتوپ سنگین تمایل دارد در شکلی که مولکول محکم ترین پیوند را دارد، تمرکز پیدا کند (Bigelisen, 1965). به عنوان مثال در فرایند تولید نیترات ایزوتوپهای سبک تر به طور ترجیحی در مولکول نیترات بیشتر مشارکت می کنند (Mariotti et al., 1981) در عوض در فرایند نیترات زدایی، نیترات باقیمانده از ایزوتوپ ^{15}N غنی تر می شود (Bryan et al., 1983). با این وجود تعیین اثر منابع بالقوه آلودگی تنها بر پایه ^{15}N بدلیل نوسانات فصلی نیترات در آبخوان های کم عمق آب زیرزمینی ناشی از تغییر فصلی فعالیت های کشاورزی (به عنوان مثال استفاده از انواع کود) و تغییرات میزان بارندگی پیچیده بوده و در مواقعی عملی نیست.

¹ - Vienna Standard Mean Ocean Water

² - vienna pee dee belemnite standard

³ - Chemical kinetic isotope fractionation



به همین دلیل داده‌های دراز مدت آنالیز ایزوتوپی مورد نیاز خواهد بود. لذا برای رفع این مشکل محققین از ایزوتوپ ^{18}O مولکول نیتراژ برای کمک به تعیین منشا نیتراژ و فرایند نیتراژ زدایی استفاده کرده‌اند (Amberger and Schmidt, 1987; Botcher et al., 1990; Kendall, 1998; Campbell et al., 2002; Chang et al., 2003).

آلودگی نیتراژ یکی از شایع‌ترین آلودگی‌های آب زیرزمینی در اکثر آبخوانهای ایران است. از طرفی بخش عمده‌ای از آب شرب شهرها و روستاها از آب زیرزمینی تامین می‌شود. بنابراین کنترل و کاهش آلودگی نیتراژ در آبخوانها برای ارتقا سلامت و بهداشت مردم از اهمیت زیادی برخوردار است. با توجه به اینکه اولین قدم در جهت ارائه راهکارهای کاهش آلودگی و بهبود کیفیت آب، شناسایی منشا آلودگی است لذا این تحقیق ضمن بررسی کیفیت آب زیرزمینی دشت دزفول- اندیمشک به بررسی منشا نیتراژ موجود در آب زیرزمینی آبخوان و زهکش‌های دشت می‌پردازد.

۲. موقعیت جغرافیایی، زمین شناسی و هیدروژئولوژی

محدوده مطالعاتی دزفول- اندیمشک با مساحتی حدود ۱۷۷۸ کیلومتر مربع و مختصات جغرافیایی 32° و 33° تا 32° و 33° عرض شمالی و 48° تا 47° و 48° طول شرقی در شمال- شمال غرب استان خوزستان واقع شده و مهمترین شهرهای آن دزفول، اندیمشک و شوش می‌باشد. شکل ۱ محدوده مورد مطالعه و موقعیت نقاط نمونه برداری را نشان می‌دهد.

زمین شناسی محدوده دشت دزفول و ارتفاعات پیرامون دشت نهشته‌های ترسیر تا عهد حاضر را شامل می‌شود که عمدتاً از سازندهای آجاجاری و کنگلومرای بختیاری تشکیل شده‌اند. سازند آجاجاری از نظر لیتولوژی شامل ماسه‌سنگ‌های آهک‌دار قهوه‌ای- خاکستری، رگه‌های گچ، مارن‌های قرمز و سیلتستون می‌باشد. سازند آجاجاری تقریباً در تمامی بخشهای محدوده، سازند بختیاری را احاطه کرده است. بخش لهری از نظر لیتولوژی شامل سیلتستون‌های هوازده نرم و گچ‌دار است که در آن لایه‌های مارن و ماسه‌سنگ و گچ نیز دیده می‌شود. سیمان بین دانه‌های رسوبات بخش لهری نسبتاً مست بوده و بویژه در برخی موارد میان‌لایه‌های ماسه‌ای دارای تخلخل خوبی است. سازند بختیاری از قله سنگ‌های آهکی و چرت‌های محلی تشکیل شده است که دارای سیمانی از آهک و گاهاً سیلیس می‌باشد.

عمق آب زیرزمینی در قسمت‌های شمالی دشت بیش از بقیه نقاط دشت بوده و از حدود ۸۸ متر در شمال غربی منطقه حوالی دو کوه ۳ متر در قسمت‌های جنوبی حوالی هفت تپه متغیر است. در بیش از ۶۰ درصد گستره دشت عمق آب زیرزمینی کمتر از ۱۰ متر می‌باشد. به طور کلی می‌توان گفت که رودخانه دز و ارتفاعات کنگلومرای شمال دشت از منابع تغذیه کننده آب‌های زیرزمینی منطقه هستند و جهت جریان آب زیرزمینی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. جهت کلی جریان از شمال به سمت جنوب دشت می‌باشد و بدلیل بالا آمدگی سنگ کف در محدوده تاقدیس سردارآباد خردجی زیرزمینی برای آبهای زیرزمینی وجود ندارد و آب زیرزمینی به رودخانه‌ها و زهکش‌ها تخلیه می‌شود.

۳. مواد و روش تحقیق

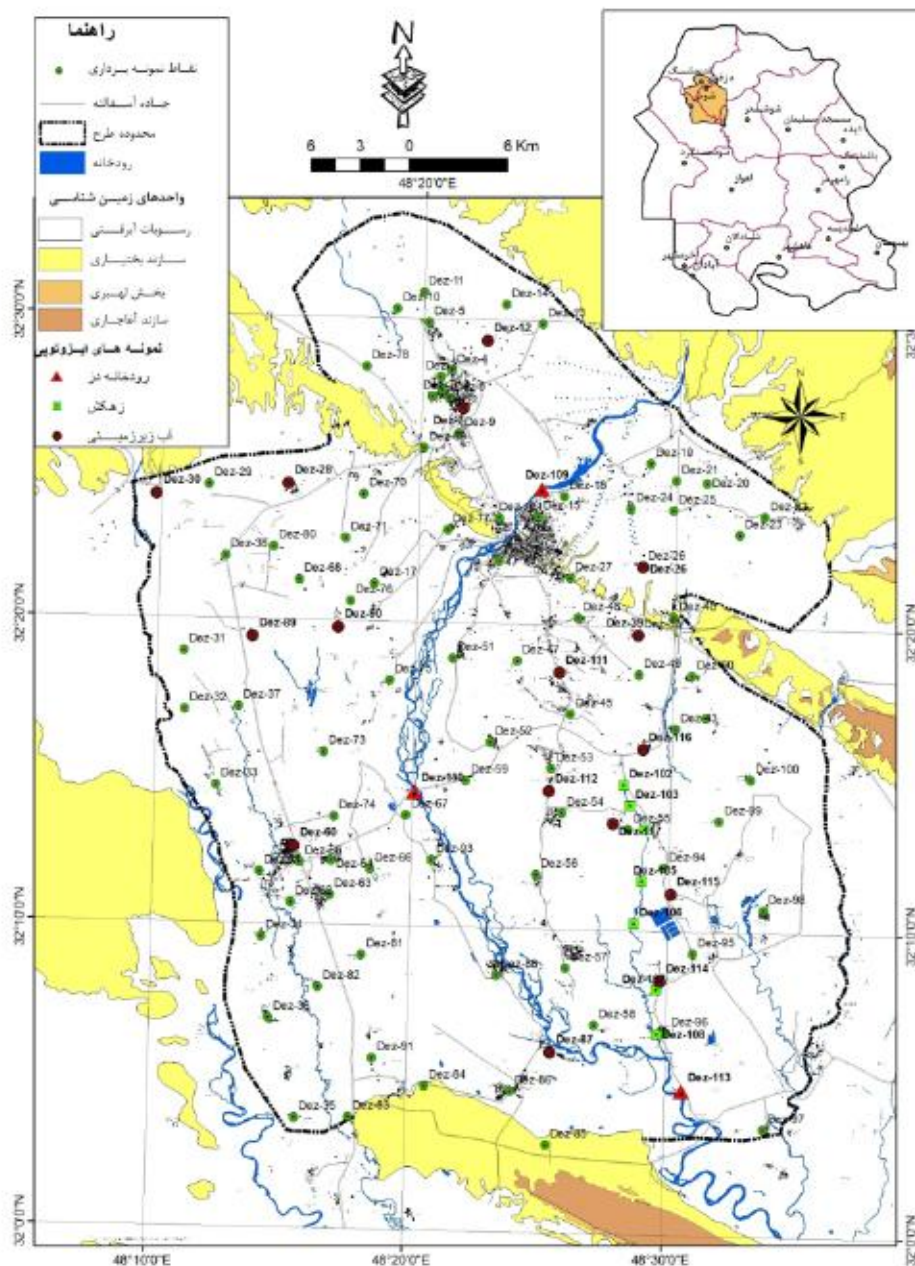
برای آنالیز شیمیایی آب در مجموع ۱۰۲ نمونه آب زیرزمینی، ۳ نمونه از آب رودخانه دز (ابتدا، میانه و انتهای رودخانه)، ۷ نمونه از زهکش عجیرب برای آنالیز آتیونها و کاتیونها در اردیبهشت ماه سال ۱۳۸۸ برداشت شد. موقعیت نقاط نمونه برداری در شکل ۲ نشان داده شده است. تمام نمونه‌های رودخانه و زهکش و ۱۶ نمونه از آب زیرزمینی (شکل ۲) برای آنالیز ایزوتوپی پایدار نیتروژن و اکسیژن مولکول نیتراژ به آزمایشگاه ایزوتوپی دانشگاه Cornell ایالات متحده آمریکا ارسال شد. پارامترهای هدایت الکتریکی، PH، دما و اکسیژن محلول (DO) به صورت درجا همزمان با نمونه برداری با استفاده از دستگاه Multi 350i WTW (Germany) اندازه‌گیری شده است. نمونه‌ها بلافاصله و در دمای کمتر از چهار درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان کمتر از ۱۵ ساعت برای آماده‌سازی و برای آنالیز به آزمایشگاه منتقل گردید. نمونه‌های ایزوتوپی در دمای کمتر از چهار درجه سانتی‌گراد و در مدت سه روز به آزمایشگاه ارسال شد.

۴. نتایج و بحث

۴-۱. غلظت نیتراژ در آب زیرزمینی آبخوان دزفول- اندیمشک

نیتراژ موجود در آب زیرزمینی از منابع مختلفی می‌تواند باشد. نقشه تغییرات غلظت نیتراژ در آب زیرزمینی دشت دزفول- اندیمشک در شکل ۴ ارائه شده است. بیشترین غلظت نیتراژ در محدوده شهر اندیمشک مشاهده می‌شود. در شمال غرب و شمال شرق دشت غلظت نیتراژ بیش از حد مجاز شرب (۴۵ میلی‌گرم بر لیتر) است. با توجه به اینکه تمام آب شرب شهرها و روستاها از آب زیرزمینی تامین می‌شود، لذا خطرات جدی سلامت مردم را در مناطقی که نیتراژ بیش از حد مجاز است تهدید می‌کند. روند کلی تغییرات غلظت نیتراژ کاهش غلظت نیتراژ را از شمال به جنوب نشان می‌دهد. این در حالی است که تقریباً شرایط کاربری اراضی در کل دشت یکسان است. با توجه به تغییرات غلظت نیتراژ و کاربری اراضی می‌توان با اطمینان بیان کرد که دانه‌بندی رسوبات و شرایط هیدروژئولوژیکی نقش تعیین کننده‌ای در توزیع غلظت نیتراژ دارند. در مناطق شمالی دشت آبخوان از

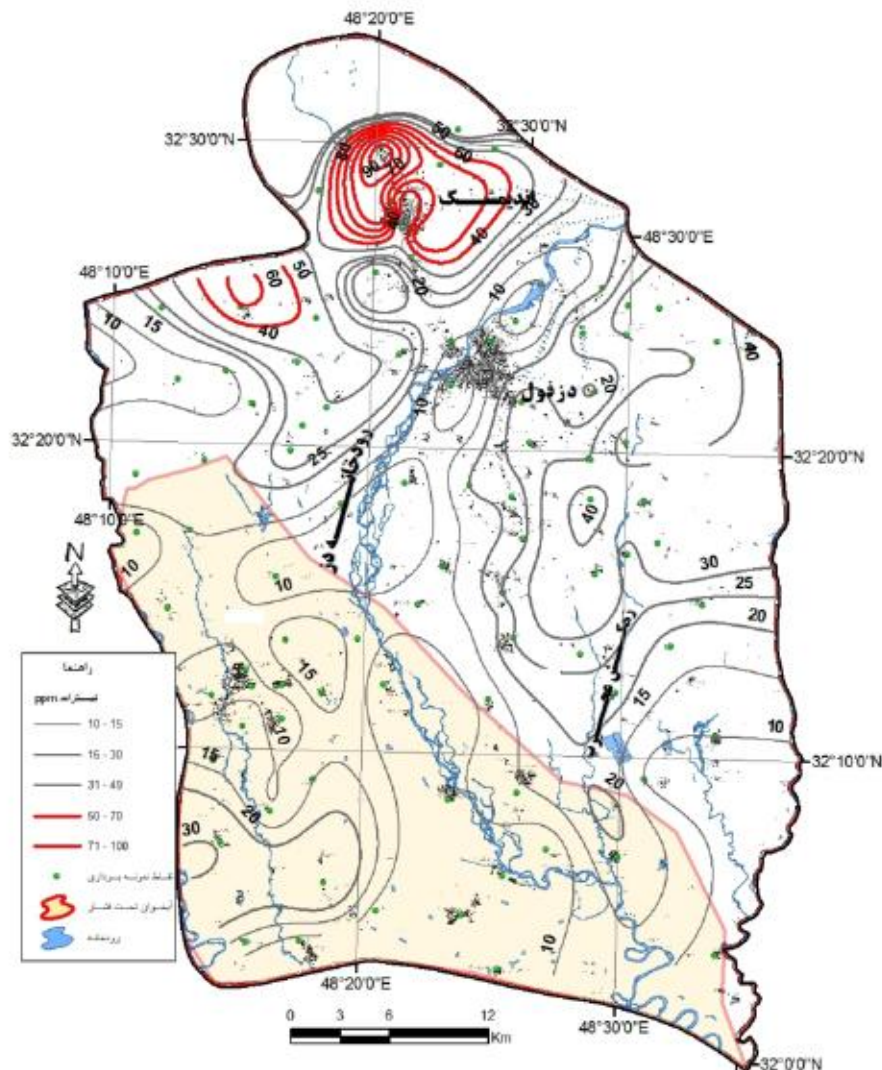
رسوبات دانه درشت شن و ماسه تشکیل شده و نفوذ پذیری در این رسوبات بسیار بالا است. نفوذ پذیری زیاد رسوبات زمان ماندگاری نیترات در زون غیراشباع را کاهش داده و نیترات موجود در خاک بدون اینکه فرصت استفاده کامل توسط گیاهان و نیترات زدایی توسط باکتریها فراهم شود، توسط جریانات عمودی آب در زون غیر اشباع شسته شده و در مدت زمان کوتاهی به آب زیرزمینی منتقل می‌شود. افزایش غلظت نیترات در محدوده شهرهایی مثل اندیمشک در شمال غربی دشت احتمالا بدلیل نفوذ نیترات به آب زیرزمینی از چاههای جذبی است.



شکل ۱- محدوده مورد مطالعه و نقاط نمونه برداری

غلظت نیترات در چاههای پیرامون رودخانه در حدود ۱۰ میلی گرم در لیتر است که با دور شدن از رودخانه بر غلظت نیترات افزوده می‌شود. نیترات موجود در آب رودخانه در ابتدای ورود به دشت ۵ میلی گرم بر لیتر است. در اوسط رودخانه در محدوده دشت نیترات آب رودخانه به ۹ و در خردجی

دشت به ۱۳ میلی گرم در لیتر می رسد. رودخانه دز در بخش قابل توجهی از مسیر خود نقش تغذیه کننده دارد و کم بودن غلظت نیترات در جاهای پیرامون رودخانه با نقش تغذیه کننده آن مرتبط است.



شکل ۴- نقشه هم غلظت نیترات دشت دز فول-اند، یمشک (غلظت نیترات بر حسب میلی گرم بر لیتر است)

نقشه هم ارزش غلظت نیترات روند کاهشی از شمال به جنوب نشان می دهد و در نیمه جنوبی دشت غلظت نیترات تا ۱۰ میلی گرم بر لیتر می رسد. در قسمتهای جنوبی دشت نفوذ نیترات از سطح زمین به لایه تحت فشار عملا امکان پذیر نیست و نیترات موجود در این جاهها احتمالا مربوط به قسمت شمالی دشت است. هم چنین در قسمتهایی از آبخوان که غلظت نیترات کم است عمق برخورد به آب زیرزمینی کم بوده و زهکش های متعدد و بزرگی شکل گرفته است. بخش قابل توجهی از نیترات موجود در آب زیرزمینی در این قسمتها از طریق زهکش ها تخلیه می شود.

غلظت نیترات در زهکش عجیرب از ۵ تا ۲۸ میلی گرم بر لیتر تغییر می کند و از نظر غلظت خیلی نزدیک به جاههای کم عمق مجاور زهکش می باشد. غلظت نیترات در خروجی زهکش عجیرب به رودخانه دز ۱۶ میلی گرم بر لیتر است. با فرض این رقم به عنوان میانگین غلظت سالانه نیترات و دبی میانگین سالانه ۹ متر مکعب بر ثانیه زهکش عجیرب، مقدار کل نیترات تخلیه شده از زهکش عجیرب به رودخانه دز را ۴/۵ میلیون تن در سال می توان برآورد کرد. طبیعی است که این حجم نیترات اکوسیستم منطقه را تحت تاثیر قرار می دهد.

۴-۲. نتایج آنالیز ایزوتوبی

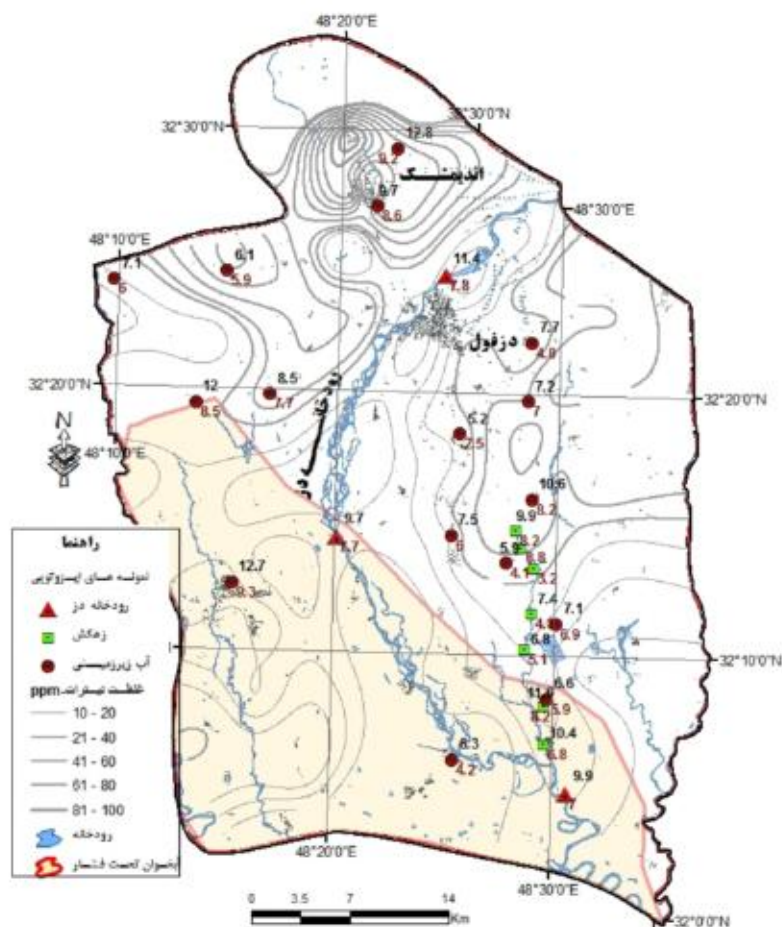


نتایج آنالیز ایزوتوپی در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج آنالیز بیانگر δ مثبت و غنی شدگی ایزوتوهای ^{18}O و ^{15}N است. شکل ۵ میزان $\delta^{15}\text{N}$ و $\delta^{18}\text{O}$ را در نقاط نمونه برداری ایزوتوپی نشان می دهد. با توجه به عمق چاههای آب غنی شدگی نسبی ^{15}N و ^{18}O نسبت به عمق در نمونه های آب زیرزمینی مشاهده می شود (شکل ۶). با توجه به اینکه برداشت از آب زیرزمینی در دشت دزفول- اندیمشک کم است و عمده خروجی آب زیرزمینی از طریق زهکشی توسط رودخانه ها و زهکش ها صورت می گیرد، احتمالاً بخش های سطحی آبخوان تجدیدشونده تر از آبهای عمقی است و نیتراژ موجود در آبهای عمیق بیشتر تحت تاثیر فرایند نیتراژ زدایی قرار گرفته اند. آب رودخانه در ابتدای ورود به دشت غنی شدگی ^{15}N را برای نشان می دهد، در میانه های مسیر و در خروجی دشت میزان غنی شدگی به دلیل تبادل با آب زیرزمینی به حدود ۹٪ می رسد. در زهکش عجرب ده نمونه ابتدایی (Dez-102 و Dez-103) به ترتیب ۹/۹ و ۱۱/۷٪ غنی شدگی ^{15}N را نشان می دهند که ترکیب ایزوتوپی نزدیک به نمونه چاه بالادست (Dez-116) می باشد. سه نمونه بعدی میزان غنی شدگی کمتر و نزدیک به چاههای کم عمق مجاور نشان می دهند. نمونه های Dez-107 و Dez-108 که در قسمت انتهایی زهکش عجرب قرار دارند غنی شدگی حدود ۱۱٪ را برای ^{15}N نشان می دهند در حالی که چاه مجاور نمونه Dez-107 غنی شدگی کمتری را نشان می دهد. این مسئله احتمالاً بدلیل تخلیه فضولات حیوانی در حاشیه زهکش در آن منطقه و تاثیر آن بر میزان غنی شدگی و یا بیانگر فرایند نیتراژ زدایی میکروبی است.

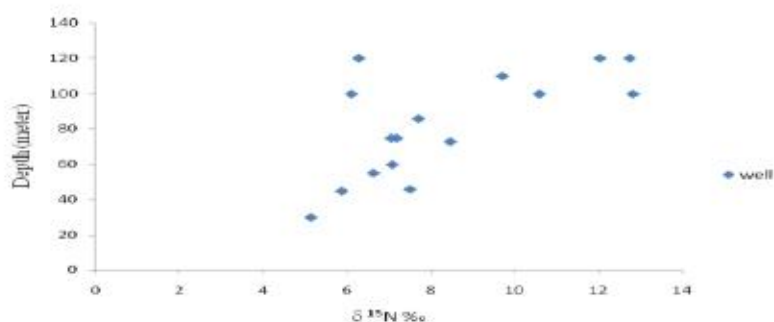
جدول ۲- نتایج آنالیز ایزوتوپی ^{15}N و ^{18}O

Sample ID	Normalized	Normalized $\delta^{18}\text{O}$	NO_3 (ppm)
DEZ-102	9.9	8.2	5.0
DEZ-103	11.7	8.8	28.0
DEZ-104	6.3	3.2	25.0
DEZ-105	7.4	4.8	22.0
DEZ-106	6.8	5.1	19.0
DEZ-107	11.6	8.2	16.0
DEZ-108	10.4	6.8	16.0
DEZ-109	11.4	7.8	5.0
DEZ-110	9.7	7.7	13.0
DEZ-111	9.9	7.0	10.0
DEZ-112	5.2	2.5	23.0
DEZ-113	7.5	6.0	21.0
DEZ-114	6.6	5.9	21.0
DEZ-115	7.1	6.9	18.0
DEZ-116	10.6	8.2	39.0
DEZ-117	5.9	4.1	18.0
DEZ-12	12.8	9.2	65.0
DEZ-26	7.7	4.8	20.0
DEZ-28	6.1	5.9	59.0
DEZ-30	7.1	6.0	14.0
DEZ-39	7.2	7.0	31.0
DEZ-60	12.7	9.3	9.0
DEZ-7	9.7	8.6	63.0
DEZ-87	6.3	4.2	7.0
DEZ-89	12.0	8.5	24.0
DEZ-90	8.5	7.7	33.0

توزیع ایزوتوهای نیتروژن را که در نیتراژ آب های زیرزمینی مشاهده می کنیم، می توان بر اساس اصول واکنشهای تبدیلی نیتروژن تفسیر کرد. ترکیب ایزوتوپی نیتروژن هوا ($\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$) به عنوان استاندارد مرجع پذیرفته شده است. تفکیک ایزوتوپی در فرآیند تثبیت نیتروژن بسیار جزئی بوده و باعث تهی شدگی ^{15}N در حد ۱ تا ۵ در هزار می باشد. کارخانجات کودهای اوره که از نیتروژن اتمسفری استفاده می کنند، تفکیک ایزوتوپی چندانی را ایجاد نمی کنند. تفکیک ایزوتوپی ^{15}N از طریق زنجیره غذایی به سطح تغذیه ارگانسیم ها بستگی دارد. در جلبکها و سایر تولید کننده های اولیه که مقادیر ^{15}N پایین است، در مصرف کننده های بعدی زنجیره غذایی تا بیش از ۱۰٪ افزایش پیدا می کند. واکنشهای کاتابولیکی اسیدهای آمینه (نیتروژن ارگانیک) در خاک و جانداران، تولید NH_4 می کند که تقریباً فقیر از ^{15}N است. در عوض فضولات جانداران غنی شدگی نسبتاً زیاد ^{15}N را نشان می دهند. تبدیل NH_4 به نیتراژ نیز تفکیک ایزوتوپی را بیشتر کرده و باعث تهی شدگی ایزوتوپ ^{15}N تا ۱۰٪ می شود (Clark and Fritz, 1997).



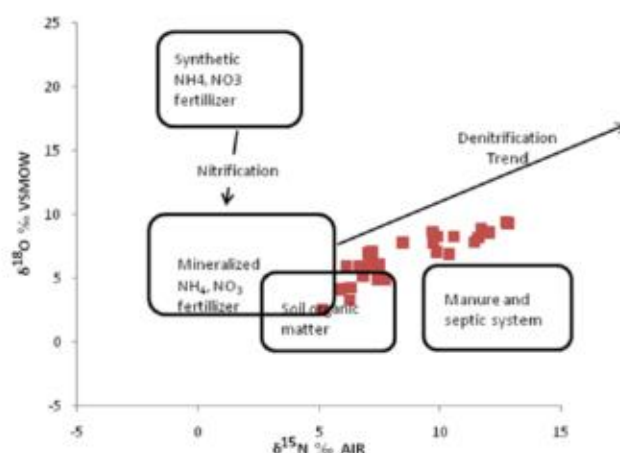
شکل ۵- میزان $\delta^{18}\text{O}$ و $\delta^{15}\text{N}$ نمونه‌های دشت دزفول اردبمشک، مقادیر $\delta^{15}\text{N}$ با رنگ مشکی و مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ با رنگ قرمز نوشته شده است.



شکل ۶- مقادیر $\delta^{15}\text{N}$ را در مقایسه عمق چاه نشان می‌دهد، هر قدر عمق چاه بیشتر می‌شود میزان شنی شدگی نیز افزایش می‌یابد

ایزوتوپ ^{18}O مربوط به مولکول نترات (NO_3^-)، به عنوان ابزار کمکی جهت تعیین منشأ نترات مورد استفاده قرار می‌گیرد. بررسی‌های تجربی نشان داده است که در نترات ناشی از فعالیت‌های بیولوژیکی فقط یکی از اتمهای اکسیژن از اتمسفر دریافت شده و دو اتم دیگر از آب وارد مولکول نترات می‌شود که به طور قابل ملاحظه‌ای تهی از ایزوتوپ ^{18}O است. ولی در نترات حاصل از کودهای شیمیایی که از اکسیژن هوا استفاده می‌کنند، تفکیک ایزوتوپی چندانی صورت نمی‌گیرد. چون اکسیژن مورد استفاده در مولکول نترات از دو منبع مختلف تامین می‌شود بنابراین دارای ترکیب ایزوتوپی

مقایسه‌ای بوده و در تعیین منشا نیترات می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد (شکل ۷). نیترات آب‌های زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه از سه منشا عمده کودهای کشاورزی، پساب شهری (چاههای جذبی) و مواد آلی خاک ناشی می‌شود. با توجه به شکل ۷ در صورتی که نسبت ایزوتوپی اکسیژن کمتر از ۶ و نسبت ایزوتوپی نیتروژن بین ۴ تا ۸ باشد منشا نیترات به مواد آلی خاک مربوط می‌شود ولی اگر نسبت ایزوتوپی نیتروژن بیش از ۱۰ باشد به پساب و فضولات انسانی و حیوانی مربوط می‌شود. در صورتی که نسبت ایزوتوپی نیتروژن کمتر از ۶ باشد منشا نیترات به کودهای شیمیایی مربوط می‌شود (لازم به ذکر است که طبق نمودار فوق مواد آلی خاک و کودهای شیمیایی مقداری همپوشانی نیز نشان می‌دهند) و اگر نسبت ایزوتوپی نیتروژن و اکسیژن با هم غنی شدگی نشان بدهند و دارای همبستگی نیز باشند، نشان دهنده فرآیند نیترات زدایی طبیعی از آب زیرزمینی توسط باکتریها می‌باشد. در این حالت با توجه به پراکنش نقاط در راستای خط همبستگی و فاصله از محورهای افقی و عمودی می‌توان به منشا اولیه نیترات پی برد. با پیاده کردن نتایج نمونه‌های دشت دزفول - اندیمشک بر روی نمودار (شکل ۷) مشاهده می‌شود که نمونه‌ها در راستای خط نیترات زدایی قرار گرفته اند ولی مقداری جابجایی به سمت پایین نشان می‌دهد. با توجه به اینکه مقدار $\delta^{18}\text{O}$ مولکول نیترات مطابق با $\delta^{18}\text{O}$ آب زیرزمینی منطقه تغییر می‌کند لذا به نظر می‌رسد مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ برای محدوده‌های پیشنهادی منشاءهای مختلف نیترات در دشت دزفول - اندیمشک مقداری کمتر از مقادیر نشان داده شده در نمودار باشد. در این صورت می‌توان نتیجه گرفت که منشاء اصلی نیترات آب زیرزمینی در دشت دزفول - اندیمشک کودهای شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی هستند که در برخی از نمونه‌ها در اثر نیترات زدایی توسط باکتریها، غنی شدگی همزمان ^{15}N و ^{18}O مشاهده می‌شود. هم چنین قرار گرفتن برخی از نقاط زیر خط روند نیترات زدایی نشان دهنده اختلاط نیترات ناشی از کودهای شیمیایی را با نیترات ناشی از فضولات انسانی و حیوانی می‌باشد.

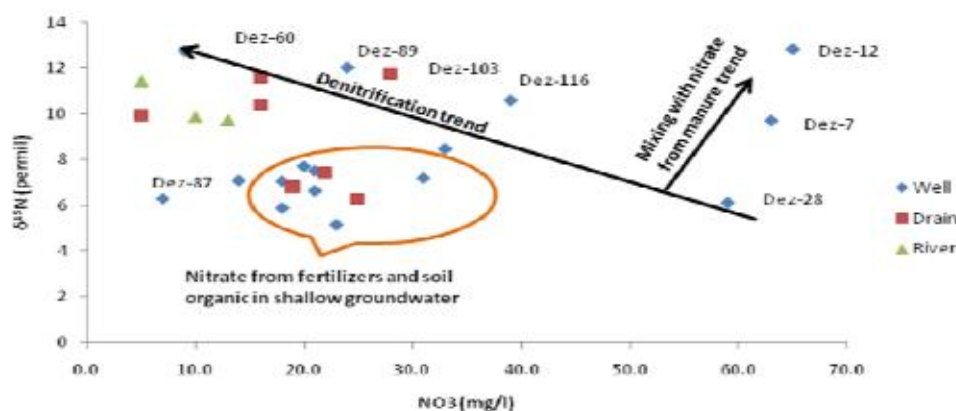


شکل ۷- ترکیب ایزوتوپی منابع مختلف نیترات و موقعیت نقاط نمونه‌های ایزوتوپی دشت دزفول - اندیمشک را نشان می‌دهد. مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ برای نیترات مطابق با $\delta^{18}\text{O}$ آب زیرزمینی محل تغییر می‌کند (Clark and Fritz, 1997)

بایستی به این نکته توجه شود که اکثر چاههای انتخاب شده برای نمونه‌برداری آب زیرزمینی چاههای شرب شهرها و روستاها می‌باشد که عمدتاً در محدوده شهر یا روستا واقع شده‌اند. از طرفی تا زمان نمونه‌برداری در تمام شهرها و روستاهای منطقه، سیستم چاههای جذبی برای دفع فضولات انسانی مورد استفاده قرار می‌گرفت. پیشتر نیز بیان شد که کاربری غالب کشاورزی که در تمام فصول سال زمین‌ها زیر کشت هستند. با این توضیحات و با توجه به نمودار نسبت‌های ایزوتوپی ^{15}N و ^{18}O می‌توان چنین استنباط کرد که نیترات ناشی از مصرف کودهای شیمیایی به عنوان زمینه در تمام نمونه‌ها وجود دارد که در چاههای کم عمق اندکی اختلاط با نیترات ناشی از مواد ارگانیک خاک مشاهده می‌شود. ولی برخی از چاهها بویژه مناطقی که غلظت نیترات بالایی دارند اختلاط نیترات ناشی از مصرف کودهای شیمیایی با نیترات ناشی از فضولات انسانی شهرها مشاهده می‌شود. برای درک بهتر این موضوع غلظت نیترات در مقابل $\delta^{15}\text{N}$ ترسیم شده است (شکل ۸). برای تفسیر نمودار از دو نمونه شاخص استفاده شده است. نمونه Dez-28 در موقعیتی قرار دارد که رسوبات بسیار دانه‌درشت و لایه خاک عمدتاً از شن، ماسه و قلوه سنگ تشکیل شده و در پیرامون و بالادست چاه بجز کشاورزی کاربری دیگری مشاهده نمی‌شود. ترکیب ایزوتوپی $\delta^{18}\text{O}$ و $\delta^{15}\text{N}$ این نمونه بیانگر این است که منشا نیترات از کودهای کشاورزی است. از طرفی چاه Dez-60 یکی از چاههای شرب شهر شوش است که در لایه تحت فشار آبخوان حفر شده و لایه بالایی در چاه، اسکرین گذاری شده است. لذا آب ورودی به چاه از لایه تحت فشار می‌باشد که بر اساس شواهد هیدروژئولوژیکی یا قسمت‌های شمالی دشت (یعنی محدوده نمونه Dez-28) در ارتباط است. چون از میانه‌های دشت به سمت جنوب، لایه پایینی آبخوان حالت تحت فشار دارد لذا نیترات تولید شده در سطح (چه از منشا کشاورزی و



چه از منشا فضولات انسانی و حیوانی) امکان نفوذ به لایه تحت فشار آبخوان را ندارد لذا می توان پذیرفت که نیترات موجود در چاه Dez-60 از مناطق شمالی دشت منشا می گیرد ولی به لحاظ ایزوتوپی از ایزوتوهای سنگین غنی تر شده است. این غنی شدگی به احتمال زیاد ناشی از فرایند نیترات زدایی توسط باکتریها است زیرا که هم به لحاظ تئوری غنی شدگی هم زمان ایزوتوهای سنگین اکسیژن و نیتروژن صورت گرفته است و هم غلظت نیترات بسیار کم است که می تواند ناشی از کاهش آن توسط فرایند نیترات زدایی باشد. هم چنین مطالعات نشان داده است که رابطه معکوس بین غلظت نیترات و مقدار $\delta^{15}N$ می تواند شهادی بر نیترات زدایی میکروبی باشد (Toda et al., 2002; Choi et al., 2003). بنابراین در نمودار غلظت نیترات در مقابل $\delta^{15}N$ با ترسیم خطی از نمونه Dez-28 به سمت نمونه Dez-60 روند فرایند نیترات زدایی را می توان مشخص کرد. نمونه هایی که بالای این خط افتاده اند اختلاط نیترات ناشی از چاه های جذبی شهری و روستایی را با نیترات ناشی از مصرف کودهای شیمیایی نشان می دهد. در شکل ۸ نمونه Dez-7، Dez-12، Dez-116 شاخص های خوبی در جهت تایید این مطلب می باشند. نقشه هم غلظت نیترات نیز نشان می دهد در محدوده شهر اندیمشک که نمونه های Dez-7 و Dez-12 قرار دارند غلظت نیترات افزایش یافته که می تواند در اثر اضافه شدن نیترات ناشی از چاه های جذبی به نیترات ناشی از مصرف کودهای شیمیایی باشد. نمونه Dez-116 از چاه شرب شهرک عدالت، نمونه Dez-103 از زهکش عجیرب پایین دست نمونه Dez-116 و نمونه Dez-89 از مجاور دامداری شرکت کشت و صنعت شهید بهشتی برداشت شده است که به نظر می رسد تا حدودی اختلاط نیترات را نشان می دهند. نمونه های چاه های کم عمق و برخی از نمونه های برداشت شده از زهکش عجیرب با توجه به نتایج تحقیقات پیشین در محدوده نیترات ناشی از کودهای شیمیایی با اختلاط جزئی نیترات مواد ارگانیک خاک قرار می گیرند.



شکل ۸ - غلظت نیترات را در مقابل $\delta^{15}N$ نشان می دهد. برای توضیحات بیشتر به متن مراجعه شود.

با توجه به گسترش شبکه آبیاری در سطح منطقه طرح، عمق آب زیرزمینی در بیش از دو سوم سطح منطقه کمتر از ۱۰ متر است. کاهش عمق سطح آب زیرزمینی و یا به عبارتی نزدیکی سطح آب زیرزمینی به سطح زمین در آب و هوای گرم و خشک خوزستان باعث تبخیر آب زیرزمینی تا عمق حدود ۳ و در مواردی ۵ متر می شود. افزایش شوری خاک و کاهش میزان حاصل خیزی از پیامدهای تبخیر از آب زیرزمینی است. بنابراین برای پایین نگه داشتن سطح آب زیرزمینی زهکش های متعددی در سطح دشت وجود دارد که بزرگترین آنها زهکش عجیرب است. فرض اولیه این بوده است که بخش اعظم نیترات موجود در زهکش عجیرب از آب های زیرزمینی ناشی می شود. بنابراین برای آزمون این فرض نیز از ایزوتوهای اکسیژن و نیتروژن استفاده شده است. نمونه هایی که از زهکش عجیرب برای آنالیز انتخاب شده بودند، از نظر نسبت های ایزوتوپی تشابهات زیادی با نمونه هایی از آب زیرزمینی چاه هایی که در مسیر جریان آب زیرزمینی به زهکش برداشت شده اند، نشان می دهند. قرار گرفتن نمونه های برداشت شده از زهکش در راستای خط نیترات زدایی، گویای این مسئله است که نیترات موجود در زهکش ناشی از آب زیرزمینی است. زیرا که فرایند نیترات زدایی در آب های سطحی کند بوده و زمان ماندگاری آب در زهکش آنقدر نیست که نیترات زدایی در طول مسیر حرکت آب در زهکش انجام شود. نسبت ایزوتوپی در نمونه های برداشت شده از زهکش نیز به عنوان شهادی بر این ادعا می باشد زیرا که نسبت ایزوتوپی در نمونه آب زهکش، بسته به اینکه آب زیرزمینی وارد شده به زهکش چه مسیری را طی کرده و نیترات زدایی با توجه به منشا نیترات چقدر انجام شده است، تغییرات نشان می دهد. به عنوان مثال نمونه های dez103 و dez102 که در ابتدای زهکش برداشت شده اند، غنی شدگی بیشتری نشان می دهند و به احتمال زیاد بیانگر نیترات زدایی در آب زیرزمینی در مسیری نسبتاً طولانی است که در این منطقه، آب زیرزمینی از طریق زهکش به آب سطحی راه پیدا می کند.



نتیجه گیری

آبخوان دزفول - اندیمشک در قسمتهای شمالی از رسوبات دانه درشت تشکیل شده و بتدریج به سمت جنوب دشت رسوبات دانه ریزتر شده و در بخشهای جنوبی آبخوان تحت فشار شکل گرفته است. لذا نفوذ نترات از منابع مختلف به آب زیرزمینی در بخشهای شمالی دشت با سهولت بیشتری نسبت به جنوب دشت صورت میگیرد. به همین دلیل غلظت نترات در آب زیرزمینی در شمال-شمال غرب دشت (محدوده شهر اندیمشک) بیشتر از سایر قسمت‌های دشت بوده و از حد مجاز شرب مطابق با استاندارد سازمان جهانی بهداشت (۵۰ میلی گرم بر لیتر) فراتر رفته است. روند کلی تغییرات غلظت نترات از شمال به سمت جنوب کاهش نشان می‌دهد زیرا که در قسمتهای جنوبی دشت نفوذ نترات از سطح زمین به لایه تحت فشار عملاً امکان‌پذیر نیست و نترات موجود در این چاهها احتمالاً مربوط به قسمت شمالی دشت است. هم‌چنین در قسمتهایی از آبخوان که غلظت نترات کم است عمق برخورد به آب زیرزمینی کم بوده و زهکش‌های متعدد و بزرگی شکل گرفته است. بخش قابل توجهی از نترات موجود در آب زیرزمینی در این قسمتها از طریق زهکش‌ها تخلیه می‌شود. غلظت نترات در آب رودخانه دز در ابتدای ورود به دشت حدود ۵ میلی گرم بر لیتر است که در طول مسیر بویژه بعد از ورود آب زهکش‌ها تا ۱۳ میلی گرم بر لیتر در خروجی دشت تغییر می‌کند. کم بودن غلظت نترات در رودخانه باعث شده است که چاههای نزدیک به رودخانه نترات کمتری داشته باشند و تا حدودی محدوده‌هایی از آبخوان که تحت تاثیر تغذیه از رودخانه قرار گرفته‌اند از روی نقشه هم غلظت نترات قابل تشخیص است. در نیمه جنوبی دشت به دلیل بالا بودن سطح آب زیرزمینی زهکش‌های متعددی شکل گرفته است که مقدار قابل توجهی نترات از آب زیرزمینی به رودخانه دز منتقل می‌کنند.

مقادیر $\delta^{15}\text{N}$ و $\delta^{18}\text{O}$ در تمام نمونه‌ها مثبت است که نشان‌دهنده غنی‌شدگی نسبت استاندارد مرجع می‌باشد. مقدار $\delta^{15}\text{N}$ با افزایش عمق آب زیرزمینی بیشتر می‌شود. آبهای کم عمق تجدید شونده‌تر از آبهای عمیق هستند، لذا نترات زدایی در آبهای عمیق بیشتر بوده و باعث غنی‌شدگی بیشتر ^{15}N می‌شود. نمودار $\delta^{15}\text{N}$ در مقابل $\delta^{18}\text{O}$ نشان می‌دهد که منشاء غالب نترات در آب زیرزمینی دشت دزفول-اندیمشک مصرف کودهای شیمیایی در کشاورزی است. غنی‌شدگی هم‌زمان ^{15}N و ^{18}O در برخی از نمونه‌ها بیانگر فرایند نترات زدایی توسط باکتریها است. هم‌چنین قرار گرفتن برخی از نمونه‌ها در زیر خط روند نترات زدایی، نشان از اختلاط نترات ناشی از فضولات انسانی و حیوانی با نترات ناشی از کودهای شیمیایی است. نمودار غلظت نترات در مقابل $\delta^{15}\text{N}$ اختلاط نترات از منابع مختلف را به نحو بهتری نشان می‌دهد. چاههایی که در محدوده‌ها شهرها قرار دارند اختلاط نترات ناشی از چاههای جذبی و کودهای شیمیایی را نشان می‌دهند. منشاء نترات در چاههای کم عمق از کودهای شیمیایی کشاورزی و نترات حاصل از مواد ارگانیک خاک است. نسبت‌های ایزوتوپی نمونه‌های زهکش عجیب تشابهات زیادی با نمونه‌هایی از آب زیرزمینی چاههایی که در مسیر جریان آب زیرزمینی به زهکش برداشت شده‌اند، نشان می‌دهند. قرار گرفتن نمونه‌های برداشت شده از زهکش در راستای خط نترات زدایی، گویای این مسئله است که نترات موجود در زهکش ناشی از آب زیرزمینی است. زیرا که فرایند نترات زدایی در آب‌های سطحی کند بوده و زمان ماندگاری آب در زهکش آنقدر نیست که نترات زدایی در طول مسیر حرکت آب در زهکش انجام شود.

منابع

- Amberger, A. and Schmidt, H.L., 1987. Natürliche isotopegehalte von nitrate als indikatoren für dessen herkunft. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2699-2705.
- Bigeleisen, J., 1965. Chemistry of isotopes. *Science*, 147(3657), 463-471
- Böttcher, J., Strelbel, O., Voerkelius, S. and Schmidt, H.L., 1990. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *Journal of Hydrology*, 114, 413-424.
- Bryan, B.A., Shearer, G., Skeeters, J.L. and Kohl, D.H., 1983. Variable expression of the nitrogen isotope effect associated with denitrification of nitrate. *Journal of Biological Chemistry*, 258, 8613-8617.
- Campbell, D.H., Kendall, C., Chang, C.C.Y., Silva, S.R. and Tonnessen, K.A., 2002. Pathways for nitrate release from an alpine watershed: Determination using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$. *Water Resources Research*, 38 (5), 1052.
- Chang, C.C.Y., Kendall, C., Silva, S.R., Battaglin, W.A. and Campbell, D.H., 2003. Nitrate stable isotopes: tools for determining nitrate sources among different land uses in the Mississippi River Basin. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 59, 1874-1885.



- Choi, W.J., Han, G. H., Lee, S.M., Lee, G.T., Yoon, K.S., Choi, S.M. and Ro, H.M., 2007. Impact of land-use types on nitrate concentration and $\delta^{15}\text{N}$ in unconfined groundwater in rural areas of Korea. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 120, 259-268
- Choi, W.J., Lee, S.M., Ro, H.M., 2003. Evaluation of contamination sources of groundwater NO_3^- using nitrogen isotope data: a review. *Geosciences Journal*, 7, 81-87.
- Clark, I. and Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC
- Feast, N.A., Hiscock, K.M., Dennis, P.F. and Andrews, J.N., 1998. Nitrogen isotope hydrochemistry and denitrification within the Chalk aquifer system of north Norfolk, UK. *Journal of Hydrology*, 211, 233-252.
- Flipse, Jr., W.J., Bonner, F.T., 1985. Nitrogen-isotope ratios of nitrate in ground water under fertilized fields, Long Island, New York. *Ground Water*, 23, 59-67.
- Gray, N. F., 2008. *Drinking Water Quality*. Cambridge University Press, Second Edition.
- Heaton, T.H.E., 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review. *Chemical Geology*, 59, 87-102.
- Iqbal, M.Z., Krothe, N.C., Spalding, R.F., 1997. Nitrogen isotope indicators of seasonal source variability to groundwater. *Environmental Geology*, 32, 210-218.
- Jin, Z., Chen, Y., Wang, F. and Ogura, N., 2004. Detection of nitrate sources in urban groundwater by isotopic and chemical indicators, Hangzhou City, China. *Environmental Geology*, 45, 1017-1024.
- Kaplan, N., Magaritz, M., 1986. A nitrogen-isotope study of the sources of nitrate contamination in groundwater of the Pleistocene coastal plain aquifer, Israel. *Water Resources Research*, 20, 131-155.
- Kellman, L.M., Hillaire-Marcel, C., 2003. Evaluation of nitrogen isotopes as indicators of nitrate contamination sources in an agricultural watershed. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 95, 87-102.
- Komor, S.C., Anderson Jr., H.W., 1993. Nitrogen isotope as indicator of nitrate sources in Minnesota sand-plain aquifers. *Ground Water*, 31, 260-270.
- Kreitler, C.W., 1979. Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas. *Journal of Hydrology*, 42, 147-170.
- Majumdar, D. and Gupta, N., 2000. Nitrate pollution of ground water and associated human health disorders. *Indian Journal of Environmental Health*, 42 (1), 28-39.
- Mariotti, A., Germon, J.C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, A. and Tardieux, P., 1981. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant Soil*, 62, 423-430.
- Toda, H., Mochizuki, Y., Kawanishi, T. and Kawashima, H., 2002. Denitrification in shallow groundwater in a coastal agricultural area in Japan. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 63, 167-173.
- Wells, E.R. and Krothe, N.C., 1989. Seasonal fluctuation in $\delta^{15}\text{N}$ of groundwater nitrate in a mantled karst aquifer due to macropore transport of fertilizer-derived nitrate. *Journal of Hydrology*, 112, 191-201.
- Kendall, C. 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchment in Isotope tracers in catchment hydrology. Edited by C. Kendall and J.J. McDonnell. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, pp. 534-569