

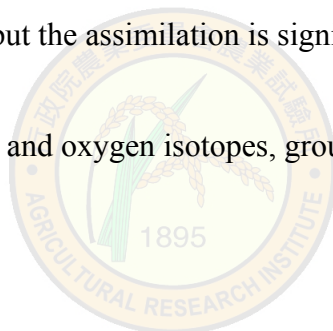
# Using Nitrogen and Oxygen Isotopes to Identify the Sources and Transformations of Nitrate in Groundwater: a Case Study of Groundwater in Nantou Agriculture Region, Taiwan

Tsung-Ren Peng<sup>1,2</sup>

## Abstract

This report integrated the concentration, and nitrogen and oxygen isotope compositions of groundwater's  $\text{NO}_3^-$  in agricultural and urban regions of Ming-Jian, Nantou to illustrate the situation of  $\text{NO}_3^-$  pollution and the  $\text{NO}_3^-$  sources and transformation. The results indicate that nearly 54 % of  $\text{NO}_3^-$  determinations exceeded the criterion of drinking water, especially in agricultural region. The polluted groundwater mainly source  $\text{NO}_3^-$  from soil nitrogen and chemical fertilizer. The results also indicate the denitrification/assimilation that will reduce the  $\text{NO}_3^-$  concentration is ambiguous in groundwater of agricultural region, but the assimilation is significant in urban groundwater.

**Keywords:**  $\text{NO}_3^-$  pollution, nitrogen and oxygen isotopes, groundwater, Nantou.



- 
1. Department of Soil and Environmental Sciences, National Chung Hsing University
  2. Corresponding author, E-mail: trpeng@dragon.nchu.edu.tw

# 利用氮氧同位素鑑別地下水中硝酸鹽之來源與轉化： 以南投農業區地下水為例

彭宗仁<sup>1,2</sup>

## 摘 要

本報告整理南投名間農作區與城鎮區地下水的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度及其氮、氧同位素組成，以說明此地區地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 污染狀況及探討地下水中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的來源及轉化。本報告區約有 54 % 水樣之 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度高於飲用水標準，主要發生在農作區內。由氮、氧同位素證據顯示，這些超標地下水中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 主要來自土壤有機物和化學肥料。同位素證據同時顯示農作區地下水中並未發生造成 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度降低之脫氮或同化作用；反之，城鎮區之地下水則很明顯曾受到同位素分化作用。

**關鍵詞：**NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 污染、氮氧同位素、地下水、南投

- 
1. 國立中興大學土壤環境科學系
  2. 通訊作者，電子郵件：trpeng@dragon.nchu.edu.tw

## 前言

一般作物生長需要的養分大部分是靠土壤肥力提供，不足部分再以肥料補充；但是，一般而言農民皆有施肥過多的情況。以台灣中部梨山地區為例，當地農友施用之複合肥料換算成三要素用量，約為推薦用量之 10 倍 (Lai, 1999)。為求較佳的收益，農業生產過程需投入肥料。農地對於營養鹽雖有涵容能力，但其承載能力有其限度。施肥超過土壤之負荷量，不僅會對地下水環境造成衝擊，如以受污染之地下水作為飲用水，則可能危害健康。以硝酸鹽 ( $\text{NO}_3^-$ ) 為例，飲用含高濃度  $\text{NO}_3^- (> 50 \text{ mg L}^{-1})$  的水會導致嬰兒出現「藍嬰症」(變性血色素病, Cyanosis, blue-tinged blood)，並引發膀胱癌、卵巢癌、胃癌及非霍金氏淋巴瘤等 (Comly, 1945; Feast *et al.*, 1998)。因此，各國均訂有相關標準，規定硝酸態氮 ( $\text{NO}_3^- \text{-N}$ ) 濃度應小於  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ，或硝酸鹽 ( $\text{NO}_3^-$ ) 濃度應小於  $45\sim 50 \text{ mg L}^{-1}$  (Oakes, 1991)。

本報告以南投名間地區為例，說明該地區地下水硝酸鹽現況；引用資料主要來自彭宗仁等 (2008a; 2008b) 之文獻內容。本報告地下水區分為以農為主之八卦山台地及位於貓羅溪流流域之城鎮區。八卦山台地為境內主要農作區，土質多為紅壤；因土壤呈酸性，因此種植作物以茶樹、鳳梨及生薑等耐酸作物為主。根據名間鄉八卦山台地地下水之水質監測調查分析 (Water Resources Agency, 2001)，地下水中的  $\text{NO}_3^-$  濃度在 2001 年調查時已超過飲用水水質標準。

由於不同來源的  $\text{NO}_3^-$  有不同的氮和氧同位素特徵值 ( $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ )，因此水體  $\text{NO}_3^-$  的穩定氮、氧同位素組成已廣泛提供有關地表水和地下水中  $\text{NO}_3^-$  可能的來源和轉變的資訊 (Cey *et al.*, 1999; Kendall and Caldwell, 1998; Silva *et al.*, 2000; Wassenaar, 1995)。因此，本報告主要藉由農業區與城鎮區地下水  $\text{NO}_3^-$  濃度之比較，以了解南投名間地下水受  $\text{NO}_3^-$  污染狀況；另一方面，藉由分析地下水中  $\text{NO}_3^-$  之氮、氧同位素組成，說明該區地下水中  $\text{NO}_3^-$  的可能來源與轉化作用。

## 材料與方法

### 地下水樣本

本報告採樣點主要分為農業區 (agricultural region) 及城鎮區 (urban region) 二區 (圖 1)。農業區地下水井位於八卦台地上，採樣點包括名松段 (Mj1)、新厝 (Mj2)、大坑 (Mj3)、新光 (Mj4)、大庄 (Mj5)、炭寮 (Mj6)、炭腳 (Mj7) 等 7 口公有及私人水井，井深 78 m~200 m。農業區主要種植鳳梨、茶樹、生薑等耐酸作物。城鎮區地下水採樣點包括新街 (Mj8)、萬丹

(Mj9)、新民-1 (Mj10)、新民-2 (Mj11)、雲天宮 (Mj12) 等 5 口公有及私人地下水井，井深約 30 m~120 m。此外，採樣點 Mj13 為雲天宮 (Mj12) 斜坡下方之湧泉。

### NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度分析

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 之濃度是以紫外光分光光度計法 (NIEA.W419.51A, Environmental Analysis Laboratory 2006) 測定。為排除氫氧根或碳酸根之干擾，在 50 mL 水樣加入 1 mL 的 1N HCl 試液；分別在波長 220 nm 與 275 nm 下，以紫外光分光光度計測定其淨吸光度，再與標準溶液之檢量線比較，求得水樣之 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 濃度。

### NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 氮、氧同位素組成分析

水樣中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 之萃取及其氮、氧同位素組成分析主要參照相關文獻 (Chang *et al.*, 1999; Silva *et al.*, 2000; Fan, 2005; Zhan, 2003)。簡言之：水樣通過陰離子交換管柱 (Bio-Rad AG<sup>®</sup> 1-X8) 以交換萃取水中之 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，使用 3N HCl 溶液淋洗管柱並收集濾液，濾液加入 Ag<sub>2</sub>O 產生 AgNO<sub>3</sub> 溶液，AgNO<sub>3</sub> 溶液加入 BaCl<sub>2</sub> 及活性碳以去除有機質，以真空冷凍乾燥法製備 AgNO<sub>3</sub> 粉末。

AgNO<sub>3</sub> 粉末分為二分，一分之 AgNO<sub>3</sub> 粉末利用元素分析儀 (element analyzer) 將 AgNO<sub>3</sub> 粉末轉換成 N<sub>2</sub>，再進入氣相質譜儀 (isotope ratio mass spectrometer, IRMS) 測定其氮同位素組成。另一分之 AgNO<sub>3</sub> 粉末置於石英管內並加入約 10 mg 的石墨粉末，並在真空條件下以氫氧焰封燒石英管。此含樣品之石英管在 850°C 高溫爐中反應產生 CO<sub>2</sub> 氣體，續以氣相質譜儀分析此 CO<sub>2</sub> 氣體的氧同位素組成。

質譜儀測定後以  $\delta^{15}\text{N}$  及  $\delta^{18}\text{O}$  代表標本之氮、氧同位素組成，單位以‰表示：

$$\delta = \left[ \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{std.}}}{R_{\text{std.}}} \right] \times 1000 \quad (1)$$

上式中， $\delta$  代表  $\delta^{15}\text{N}$  或  $\delta^{18}\text{O}$ ， $R_{\text{sample}}$  代表標本之  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  或  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比值， $R_{\text{std.}}$  代表標準品之  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  或  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比值。本報告使用台大地質科學系之質譜儀進行氮同位素組成分析，質譜儀型號為 Finnigan DELTA plus；氧同位素組成分析則使用中央研究院地球科學研究所之質譜儀，型號為 VG SIRA10。

## 結果

### NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度

由彭宗仁等 (2008a) 分析顯示，農業區地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的濃度平均值範圍為 43.9~225 mg L<sup>-1</sup>

(圖 2a)，平均值約  $111 \text{ mg L}^{-1}$ ；其中以大坑 (Mj3) 之濃度最高，平均值為  $225 \pm 9.3 \text{ mg L}^{-1}$  (範圍在  $202\sim 237 \text{ mg L}^{-1}$ )；最低為崁腳 (Mj7)，平均值為  $43.9 \pm 2.1 \text{ mg L}^{-1}$  (濃度範圍為  $40.8\sim 47.0 \text{ mg L}^{-1}$ )。農業區地下水  $\text{NO}_3^-$  濃度幾已超過飲用水水質標準，雖崁腳 (Mj7) 地下水  $\text{NO}_3^-$  濃度平均值雖未超過飲用水標準，但 2005 年 5 月之測值 ( $47 \text{ mg L}^{-1}$ ) 則超過標準。由於這些採樣井周圍種植大面積的鳳梨、茶樹及生薑；因此，地下水含過高之  $\text{NO}_3^-$  應與農業活動有密切關聯。根據農業區地下水  $\text{NO}_3^-$  濃度的月歷線圖顯示 (圖 2a)，大多數地下水之  $\text{NO}_3^-$  濃度並未有明顯之季節性變化，僅大庄 (Mj5) 於 2005 年 2 月、5 月及 6 月之  $\text{NO}_3^-$  濃度分別為 126, 125, 139  $\text{mg L}^{-1}$ ，較平均值  $162 \pm 23.6 \text{ mg L}^{-1}$  為低。

城鎮區地下水  $\text{NO}_3^-$  的濃度平均值範圍為  $6.02\sim 63.9 \text{ mg L}^{-1}$  (圖 2b)，平均值約  $27.2 \text{ mg L}^{-1}$ ；其中以萬丹 (Mj9) 採樣井濃度最高，平均值達  $63.9 \pm 4.7 \text{ mg L}^{-1}$  (範圍在  $54.8\sim 68.7 \text{ mg L}^{-1}$ )，已超過飲用水水質標準。整體而言，在 2004 年 6 月至 2005 年 9 月之分析期間，城鎮區地下水約有 54% 的地下水之  $\text{NO}_3^-$  濃度測定超過飲用水水質標準。

### $\text{NO}_3^-$ 之氮、氧同位素組成

由彭宗仁等 (2008b) 分析顯示，農作區地下水中  $\text{NO}_3^-$  之  $\delta^{15}\text{N}$  值範圍為  $3.7\sim 8.5 \text{ ‰}$  (圖 3)，以炭寮 (Mj6) 最重，平均值為  $6.8 \pm 1.2 \text{ ‰}$ ；新厝 (Mj2) 最輕，平均值為  $4.7 \pm 1.0 \text{ ‰}$ 。城鎮區地下水  $\text{NO}_3^-$  之  $\delta^{15}\text{N}$  值範圍為  $3.1\sim 11.0 \text{ ‰}$ ，以湧泉 (Mj13) 為最重，平均值為  $9.8 \pm 0.4 \text{ ‰}$ ；雲天宮 (Mj12) 次之，平均值為  $9.1 \pm 2.0 \text{ ‰}$ ，新街 (Mj08) 為最輕，平均值為  $4.3 \pm 1.6 \text{ ‰}$ 。新民-1 (Mj10) 與鄰近的新民-2 (Mj11) 兩者之差異並不大，平均值分別為  $4.5 \pm 0.8 \text{ ‰}$  及  $4.9 \pm 1.8 \text{ ‰}$ 。總體而言，農作區地下水其  $\delta^{15}\text{N}$  值呈現出旱季 (12 月及 3 月) 較重而雨季 (6 月及 9 月) 較輕的季節性差異現象，但城鎮區地下水  $\delta^{15}\text{N}$  值的季節性差異現象則不明顯。

本報告所有地下水各季  $\text{NO}_3^-$  之  $\delta^{18}\text{O}$  值與  $\delta^{15}\text{N}$  值之分布如圖 4 所示。農作區地下水  $\text{NO}_3^-$  之  $\delta^{18}\text{O}$  值範圍為  $-7.6$  至  $3.5 \text{ ‰}$ 。以平均值而言，炭寮 (Mj6) 之值最重，其平均值為  $-1.7 \pm 4.9 \text{ ‰}$ ；大庄 (Mj5) 最輕，平均值為  $-6.2 \pm 0.1 \text{ ‰}$ 。整體而言，農作區地下水  $\text{NO}_3^-$  之  $\delta^{18}\text{O}$  值，除大坑 (Mj3) 之雨、旱季節性差異較為明顯外，其餘地下水並不明顯。城鎮區地下水  $\text{NO}_3^-$  之  $\delta^{18}\text{O}$  值範圍為  $-7.3$  至  $7.6 \text{ ‰}$ 。以平均值而言，最輕者為新民-2 (Mj11)，平均值為  $-4.9 \pm 2.4 \text{ ‰}$ ；最重者為雲天宮 (Mj12)，平均值為  $0.1 \pm 5.7 \text{ ‰}$ 。整體而言，除新街 (Mj8) 及新民-1 (Mj10) 外，其餘各點地下水  $\text{NO}_3^-$  之  $\delta^{18}\text{O}$  值皆呈現出旱季較雨季為重的現象。

以整區而言，農作區地下水  $\text{NO}_3^-$  之  $\delta^{18}\text{O}$  值季節性差異並不明顯；而城鎮區則大都顯示出旱季較重、雨季較輕的現象。

## 討論

### NO<sub>3</sub> 污染的程度與分佈

由彭宗仁等 (2008a) 整理名間地區地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度平均值之等值線分布圖顯示 (圖 5)，高 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度之地下水分布在八卦山台地之農業區。另一方面，NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度似有隨高程之降低 (地下水之流向)，而向城鎮區遞減之趨勢。然而，在 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等值線 50 mg L<sup>-1</sup> 與 100 mg L<sup>-1</sup> 間之區域較無規律分佈 (圖 5)。

由圖 5 顯示，農業區地下水在向城鎮區流動過程中，可能同時受到面狀式與點狀式之污染源的影響。由於八卦山農業區地層以粗質地的礫石為主，缺乏較厚的阻水層，地下水上下流通未受限制。因此，地表的含氮物質隨著水流從地表縱向下滲至含水層後造成 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度上升，為面狀式污染源 (圖 5)。之後在往下游移動時，隨著水流移動距離增加，因為水力分散作用造成 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度逐漸降低；然而在部分下游地點發生點源污染，因此造成在下游處仍有點狀高 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度的現象 (圖 5)。

城鎮區為人口較為密集的区域，當地產生的家庭污水相對較多，因此，家庭污水可能未經適當處理即排入河川，進而污染地下水。例如，以本報告城鎮區而言，新民-1 (Mj10) 採樣井為私人抽水井供養殖鱒魚用，養殖業主要污染源主要來自養殖廢水及養殖飼料的排放，部分養殖業大量排放污水 (含池魚的排泄物以及大量未被吸收而溶入池盪的飼料)，易使污染物透過土壤及附近的河川而滲入地下水。

各採樣井地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度之季節性變異程度可由濃度平均值之變異係數 (coefficient of variation,  $CV = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$ ) 來指示。除雲天宮 (Mj12)、湧泉 (Mj13) 外，大部分採樣井地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度平均值之 CV 值皆在 20% 以下，顯示 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度之季節性變化不明顯，意指地下水之 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 有穩定的來源。同時，在研究期間，約有 54 % 城鎮區地下水之 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度測定超過飲用水水質標準，而在農業區之地下水幾乎皆已超過飲用水水質標準 (圖 2)。因此，南投名間地區之地下水受 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 污染之情況甚為明顯 (彭宗仁等，2008a)。

### NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 之可能來源

根據台灣一般常用肥料之  $\delta^{15}\text{N}$  特徵值 (彭宗仁等，2004)，各類化學肥料之  $\delta^{15}\text{N}$  值分佈範圍相近，如硫酸銨之  $\delta^{15}\text{N}$  平均值為  $-0.8 \pm 0.7 \%$ ，尿素之  $\delta^{15}\text{N}$  平均值為  $-0.8 \pm 0.3 \%$ ；而動物性糞肥如乾雞糞之  $\delta^{15}\text{N}$  平均值為  $17.5 \pm 0.3 \%$ ，此肥料之  $\delta^{15}\text{N}$  特徵值與國外文獻相符 (Kendall and Caldwell, 1998)。名間鄉農作區之旱田作物主要施肥以禽畜糞堆肥及化學肥料為

主。本報告所有地下水之  $\delta^{15}\text{N}$  值與相關氮源之特徵值範圍比較 (圖 3) (彭宗仁等, 2008b), 農作區地下水 (Mj1~Mj7) 其  $\delta^{15}\text{N}$  值範圍為 3.7 至 8.5 ‰, 主要分布在化學肥料與土壤氮源特徵值間, 但部分樣品似有受到動物排泄物源的影響而顯示出較重的  $\delta^{15}\text{N}$  值。

城鎮區地下水 (Mj8~Mj13), 其  $\delta^{15}\text{N}$  值範圍為 3.1 至 11.0 ‰ (圖 3); 在人口密度較高的新街、萬丹以及靠近濁水溪河岸的新民-1、新民-2 等四井地下水, 其  $\delta^{15}\text{N}$  範圍為 3.1 至 7.4 ‰, 其分布範圍與農作區地下水之情況類似。而雲天宮 (Mj12) 及湧泉 (Mj13) 兩者有較重之  $\delta^{15}\text{N}$  值, 分布範圍分別為 6.3 至 11 ‰與 9.4 至 10.2 ‰。以圖 3 之比對而言, 雲天宮地下水  $\text{NO}_3^-$  之來源與土壤氮源和動物排泄物源有關, 但似乎受到動物排泄物源的影響較大; 湧泉則顯示主要受到動物排泄源影響。

由地下水  $\text{NO}_3^-$  之氮、氧同位素組成分布與文獻特徵值比較顯示 (圖 4) (彭宗仁等, 2008b), 大部份地下水之  $\text{NO}_3^-$  為土壤有機氮、化學肥料或動物排泄物經硝化作用產生而來; 城鎮區雲天宮 (Mj12) 和湧泉 (Mj13) 水樣之  $\text{NO}_3^-$  與動物排泄物經硝化作用產生有關。

#### 地下水中 $\text{NO}_3^-$ 之轉化作用

地下水  $\text{NO}_3^-$  之濃度及氮氧同位素組成可能受到轉化作用影響。通常  $\text{NO}_3^-$  之轉化會造成同位素發生分化作用, 此同位素分化作用過程是以雷利方程式 (Rayleigh equation) 之指數曲線變化表示, 而  $\text{NO}_3^-$  之濃度與  $\delta^{15}\text{N}$  值之關係以下述關係式表之 (Kendall and Caldwell, 1998; Mariotti *et al.*, 1988) :

$$\delta^{15}\text{N} = \delta^{15}\text{N}_0 + \varepsilon \ln\text{NO}_3^- \quad (2)$$

上式中  $\delta^{15}\text{N}_0$  為初始之氮同位素組成;  $\text{NO}_3^-$  與  $\delta^{15}\text{N}$  分別代表在  $t$  時間之  $\text{NO}_3^-$  濃度及其氮同位素組成;  $\varepsilon$  為富集係數 (enrichment factor), 即  $\text{NO}_3^-$  之轉化作用造成氮同位素發生同位素分化作用, 導致反應前、後  $\text{NO}_3^-$  的  $\delta^{15}\text{N}$  值改變。

在水文系統中,  $\text{NO}_3^-$  之輸入主要為含氮物質經硝化作用或混合作用而進入,  $\text{NO}_3^-$  之輸出則是因藻類吸收  $\text{NO}_3^-$  的同化或  $\text{NO}_3^-$  的脫氮作用造成。所以, 相關  $\text{NO}_3^-$  轉化作用所造成同位素分化的現象與程度可藉由  $\ln\text{NO}_3^-$  與  $\delta^{15}\text{N}$  間之關係來了解 (Kendall and Caldwell, 1998; Mariotti *et al.*, 1988)。發生同化作用時, 因藻類會優先攝取  $^{14}\text{N}$  進入有機體, 造成水體中  $\text{NO}_3^-$  濃度會降低; 同時, 殘餘的  $\text{NO}_3^-$  會因富集  $^{15}\text{N}$  使得  $\delta^{15}\text{N}$  值變重 (Shear and DeBruyn, 1986)。脫氮作用為  $\text{NO}_3^-$  被還原成  $\text{N}_2$  的過程, 由於微生物會優先利用較輕 ( $^{14}\text{N}$ ) 之  $\text{NO}_3^-$  而產生具較輕  $\delta^{15}\text{N}$  特徵之  $\text{N}_2$  等氣體, 但造成  $\text{NO}_3^-$  濃度降低, 同時也使殘餘之  $\text{NO}_3^-$  具較重之  $\delta^{15}\text{N}$  值 (Knowles, 1982)。因此, 同化與脫氮作用皆會降低地下水  $\text{NO}_3^-$  濃度, 並使殘餘之  $\text{NO}_3^-$  具較重

之  $\delta^{15}\text{N}$  值。若發生同化或脫氮作用，則 (2) 式中之  $\varepsilon$  值則為小於零。

由彭宗仁等 (2008b) 分析顯示，農作區地下水  $\delta^{15}\text{N}$  與  $\ln\text{NO}_3^-$  之關係式為 (圖 6a)：

$$\delta^{15}\text{N} = 1.3 \ln\text{NO}_3^- - 0.4, R^2 = 0.29 \quad (3)$$

(3) 式中  $\varepsilon$  值為正值，且為中度相關 ( $r=0.54$ )。因此，農作區地下水並沒有受同化或脫氮作用的影響。

相對而言，城鎮區地下水  $\delta^{15}\text{N}$  與  $\ln\text{NO}_3^-$  之關係式為 (圖 6b)：

$$\delta^{15}\text{N} = -1.9 \ln\text{NO}_3^- + 11.9, R^2 = 0.46 \quad (4)$$

上式中  $\varepsilon$  值為負值，且為中度負相關 ( $r=-0.68$ )，顯示該區地下水受到同化作用或脫氮作用的影響，造成水體  $\text{NO}_3^-$  濃度降低而  $\delta^{15}\text{N}$  值變重。由於同化與脫氮作用皆會降低水體中  $\text{NO}_3^-$  濃度、並造成殘餘  $\text{NO}_3^-$  的  $\delta^{15}\text{N}$  值變重。為鑑別此二種輸出作用，則必須先了解同化與脫氮作用發生的條件。

一般水體發生脫氮作用的理想條件為：pH 值在 6.2 至 10.2；Eh 在 -200~665 mv；溫度範圍在 0~50°C；DO 濃度須小於 2 mg L<sup>-1</sup> (Thomasson *et al.*, 1991)。假設發生脫氮作用之 DO 濃度之上限值為 2 mg L<sup>-1</sup> (Gillham and Cherry, 1978; Karr *et al.*, 2001; Thomasson *et al.*, 1991)，本報告農作區地下水之 DO 濃度範圍在 3.5~7.3 mg L<sup>-1</sup> (圖 7)，是屬於較為曝氣的水體 (Mengis *et al.* 1999)。相較而言，城鎮區地下水之 DO 濃度，除湧泉 (Mj13) 較低外 (平均值為 1.4±0.5 mg L<sup>-1</sup>，圖 7)，其餘地下水之 DO 濃度皆大於 2 mg L<sup>-1</sup>，範圍在 2.9~7.0 mg L<sup>-1</sup>。圖 7 顯示除湧泉外，其餘地下水發生顯著脫氮作用的機會較小。此外，Kendall and Caldwell (1998) 指出，如果地下水發生脫氮作用，其  $\varepsilon$  值的分佈範圍在 -40 至 -5 ‰；Fukada *et al.* (2003, 2004) 指出脫氮作用時  $\varepsilon$  值約為 -13.6 ‰；而 Selier (2005) 指出發生脫氮作用時  $\varepsilon$  值為 -5.7 ‰。因此，由式 (4) 中之  $\varepsilon$  值顯示為 -1.9 ‰，說明城鎮區地下水並沒有發生顯著之脫氮作用。

當發生脫氮作用時，微生物將  $\text{NO}_3^-$  中的 N 轉變成  $\text{N}_2$ ，並生成具較輕  $\delta^{15}\text{N}$  值的氮氣，則殘餘的  $\text{NO}_3^-$  會較富集  $^{15}\text{N}$  (較重之  $\delta^{15}\text{N}$  值)；在此同時，也將  $\text{NO}_3^-$  中的 O 原子，轉變成其他的含氧化合物，亦使殘餘的  $\text{NO}_3^-$  亦會較富集  $^{18}\text{O}$  (Aravena and Robertson, 1998; Böttcher *et al.*, 1990; Mariotti *et al.*, 1988; Smith *et al.*, 1991)。因此，脫氮作用會同步富集的氮、氧同位素會組成，並形成一約  $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O} \cong 1.3 \sim 2.1$  的線性關係 (Devito *et al.*, 2000; Fukada *et al.*, 2003, 2004; Mariotti *et al.*, 1982; Mengis *et al.*, 1999)；因此，亦可由此線性關係來評估地下水中是否發生脫氮作用 (Cey *et al.*, 1999; Mosier and Schimel, 1993; Wassenaar, 1995)。而由圖 8 顯示 (彭宗仁等, 2008b)，城鎮區地下水  $\text{NO}_3^-$  之氮、氧同位素組成約呈 1:1 的線性關係 ( $\delta^{18}\text{O} = 0.92 \times$



$\delta^{15}\text{N} - 9.2$ )；所以，城鎮區地下水似乎未發生明顯之脫氮作用。

由水生植物(藻類)對 $\text{NO}_3^-$ 吸收的同化作用所造成之同位素分化結果顯示其 $\epsilon$ 值範圍在-27至0‰(Kendall and Caldwell, 1998; Kohl and Shear, 1980; Shear and DeBruyn, 1986)，而式(4)中的 $\epsilon$ 值為-1.9。因此，由圖7顯示在城鎮區地下水， $\text{NO}_3^-$ 濃度降低伴隨著 $\delta^{15}\text{N}$ 值變重的現象。應是與水生植物對 $\text{NO}_3^-$ 吸收之同化作用有關(彭宗仁等，2008b)。

## 結論

由本報告地下水 $\text{NO}_3^-$ 之濃度整理顯示，名間地區農作區地下水皆已超過飲用水水質標準且季節性變化不大，應是受到長期農業活動的影響。由氮、氧同位素組成數據顯示，名間地區地下水 $\text{NO}_3^-$ 主要來自不同氮源經硝化作用所產生之硝酸鹽。其中，農作區受污染的地下水之 $\text{NO}_3^-$ 主要源自土壤有機氮、化學肥料，但沒有受到相關 $\text{NO}_3^-$ 轉化作用所影響。城鎮區地下水 $\text{NO}_3^-$ 的來源主要為土壤有機氮、動物排泄物，但其 $\text{NO}_3^-$ 濃度多未超過標準值，此現象應與該區發生顯著之同化作用而降低其 $\text{NO}_3^-$ 濃度有關。

## 引用文獻

- 彭宗仁、詹婉君、林毓雯、劉黔蘭。2004。由氮同位素評估南投地區河水中 $\text{NO}_3^-$ 之來源及轉化。土壤與環境 7：167-182。
- 彭宗仁、董奇轟、陳琦玲、范家華、朱馥良、林毓雯、劉滄琴。2008a。南投名間農作區與城鎮區地下水水質特徵比較。中華水土保持學報 39：241-253。
- 彭宗仁、董奇轟、陳琦玲、汪中和。2008b。南投名間地下水 $\text{NO}_3^-$ 之來源與轉化。台灣農學會報 9：305-325。
- Aravena, R. and W.D. Robertson. 1998. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Ground Water* 36: 975-982.
- Böttcher, J., O. Strelbel, S. Voerkelius, and H.L. Schmidt. 1990. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *J. Hydrol.* 114: 413-252.
- Cey, E.E., D.L. Rudolph, R. Aravena, and G. Parkin. 1999. Role of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario. *J.*

- Contam. Hydrol. 37: 45-67.
- Chang, C.C.Y., J. Langston, M. Riggs, D.H. Campbell, S.R. Silva, and C. Kendall. 1999. A method for nitrate collection for  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  analysis from waters with low nitrate concentration. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 56: 1856-1864.
- Comly, H.H. 1945. Cyanosis in infants caused by nitrates in well water. *J. Am. Med. Assoc.* 129: 112-116.
- Devito, K.J., D. Fitzgerald, A.R. Hill, and R. Aravena. 2000. Nitrate dynamics in relation to lithology and hydrologic flow path in a river riparian zone. *J. Environ. Qual.* 29: 1075-1084.
- Environmental Analysis Laboratory. 2006. Standard Method for the Examination of Water. Environmental Analysis Laboratory, EPA, Executive Yuan, R.O.C.(In Chinese)
- Fan, C.H. 2005. Hydrochemical and isotopic ( $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in nitrate) studies of waters in Li-Shan agricultural area. Department of Soil and Environmental Sciences National Chung-Hsing University. Master thesis, Taichung. 142 pp.(In Chinese with English abstract)
- Feast, N.A., K.M. Hiscock, P.F. Dennis, and J.N. Andrews. 1998. Nitrogen isotope hydrochemistry and denitrification within the Chalk aquifer system of north Norfolk, UK. *J. Hydrol.* 211: 233-252.
- Fukada, T., K.M. Hiscock, and P.F. Dennis. 2004. A dual-isotope approach to the nitrogen hydrochemistry of an urban aquifer. *Appl. Geochem.* 19: 709-719.
- Fukada, T., K.M. Hiscock, P.F. Dennis, and T. Grischek. 2003. A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. *Water Res.* 37: 3070-3078.
- Gillham, R.W. and J.A. Cherry. 1978. Field evidence of denitrification in shallow groundwater flow system. *Water Pollut. Res. Can.* 13: 53-71.
- Karr, J.D., W.J. Showers, J.W. Gilliam, and A.S. Andres. 2001. Tracing nitrate transport and environment impact from intensive swine farming using delta N-15. *J. Environ. Qual.* 30: 1163-1175.
- Kendall, C. and E.A. Caldwell. 1998. *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Amsterdam: Elsevier, Amsterdam. 839 pp.
- Knowles, R. 1982. Denitrification. *Microbiol. Rev.* 46: 43-70.
- Kohl, D.H. and G. Shearer. 1980. Isotopic fractionation associated with symbiotic  $\text{N}_2$  fixation and uptake of  $\text{NO}_3^-$  by plants. *Plant Physiol.* 66: 51-56.
- Lai, W.L. 1999. The rotation system of low-temperature vegetables and green manure in Li-Shan area. *Monthly Agriculture Information of Taichung District* 3:3.(In Chinese)

- Mariotti, A., A. Landreau, and B. Simon. 1988.  $^{15}\text{N}$  isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 52: 1869-1878.
- Mariotti, A., J.C. Germon, and A. Leclerc. 1982. Nitrogen isotope fractionation associated with the  $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}$  step of denitrification in soils. *Can. J. Soil Sci.* 62: 227-241.
- Mengis, M., S.L. Schiff, M. Harris, M.C. English, R. Aravena, R.J. Elgood, and A. MacLean. 1999. Multiple geochemical and isotope approaches for assessing ground water  $\text{NO}_3^-$  elimination in a riparian zone. *Ground Water* 6: 448-457.
- Mosier, A.R. and D.S. Schimel. 1993. Nitrification and denitrification. p.181-208. *in: Nitrogen Isotope Techniques.*(Knowels R. and T. H. Blackburn eds.) Academic Press, San Diego.
- Oakes, D. 1991. Nitrate in water. p.33-58. *in: Nitrate and Nitrite in Food and Water.* (Hill, M. J., ed) Ellis Horwood.
- Seiler, R.L. 2005. Combined use of  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  of nitrate and  $^{11}\text{B}$  to evaluate nitrate contamination in groundwater. *Appl. Geochem.* 20: 1626-1636.
- Shear, J.A. and E.R. DeBruyn. 1986. Phytoplankton productivity responses to direct addition of sulfuric and nitric acids to the waters of a double-basin lake. *Water, Air, Soil Pollu.* 30: 695-702.
- Silva, S.R., C. Kendall, D.H. Wilkison, A.C. Ziegler, C.C.Y. Chang, and R.J. Avanzino. 2000. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *J. Hydrol.* 228: 22-36.
- Smith, R.L., B.L. Howes, and J.H. Duff. 1991. Denitrification in nitrate-contaminated groundwater: occurrence in steep vertical geochemical gradients. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 55: 1815-1825.
- Thomasson, A.J., J. Bouma, and H. Leith. 1991. Soil and Groundwater Research Report. II. Nitrate in Soils. EUR13501 Office for Official Publication of the European Communities, Luxembourg. 544 pp.
- Wassenaar, L.I. 1995. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  in  $\text{NO}_3^-$ . *Appl. Geochem.* 10: 391-405.
- Water Resources Agency, Ministry of Economic Affairs. 2001. Groundwater quality by the Taiwan groundwater monitoring network. (3/5). Water Resources Agency, Ministry of Economic Affairs. 69.(In Chinese)
- Zhan, W.J. 2003. Characteristic studies of hydrochemical and nitrogen isotope of surface water in

Nantou area. Department of Soil and Environmental Sciences National Chung-Hsing University, Master thesis, Taichung. 96 pp.(In Chinese with English abstract)

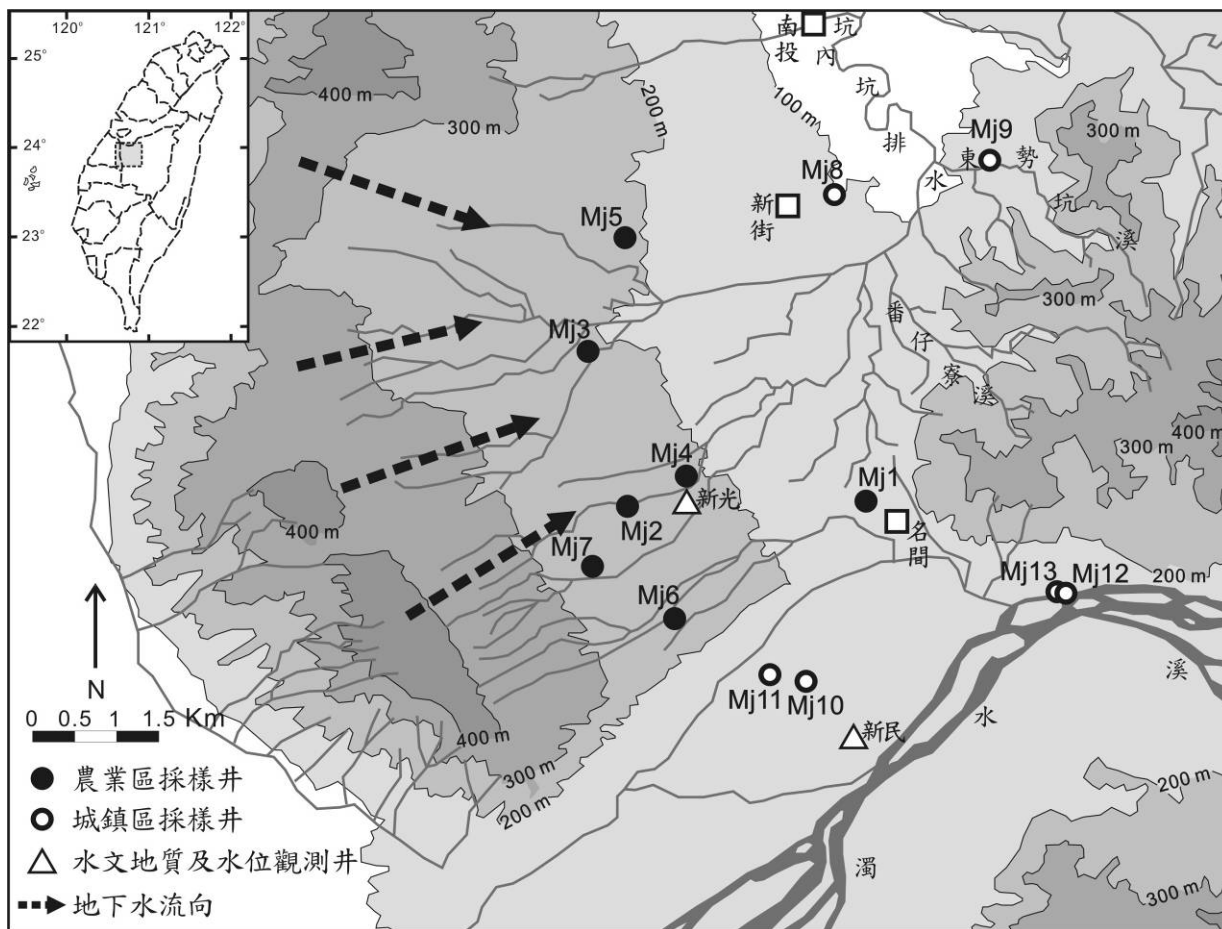


圖 1. 名間地區地形圖及本報告採樣井位置圖。摘自彭宗仁等(2008a)。

Fig. 1. Map showing the topography of Ming-Jian area and the localities of sampling wells of this study.

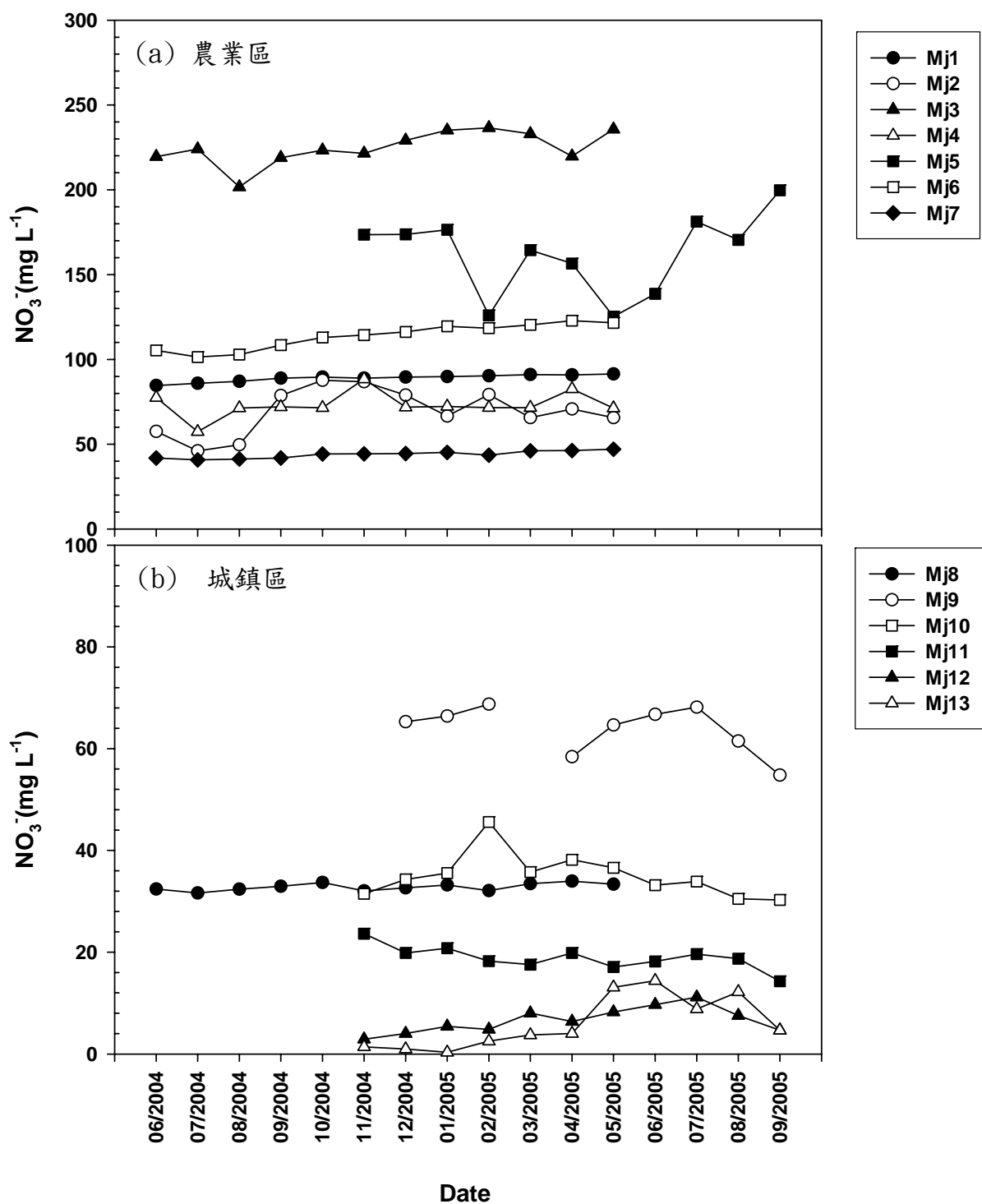


圖 2. 各採樣井地下水之 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度各月變化圖。摘自彭宗仁等(2008a)。

Fig. 2. Monthly variation of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration in respective groundwaters.

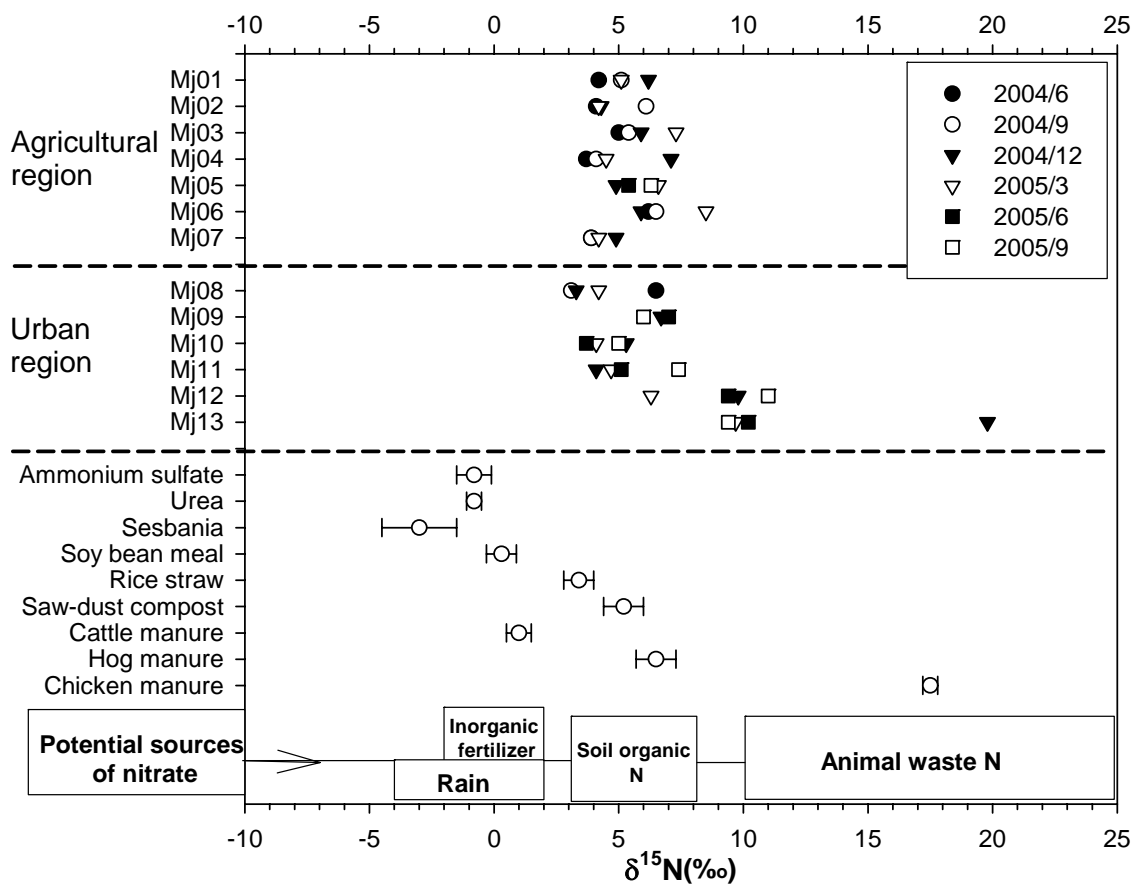


圖 3. 本報告各水體中  $\text{NO}_3^-$  之  $\delta^{15}\text{N}$  特徵值分布。摘自彭宗仁等(2008b)。

Fig. 3. Distribution of  $\delta^{15}\text{N}$  of water  $\text{NO}_3^-$  in this study.

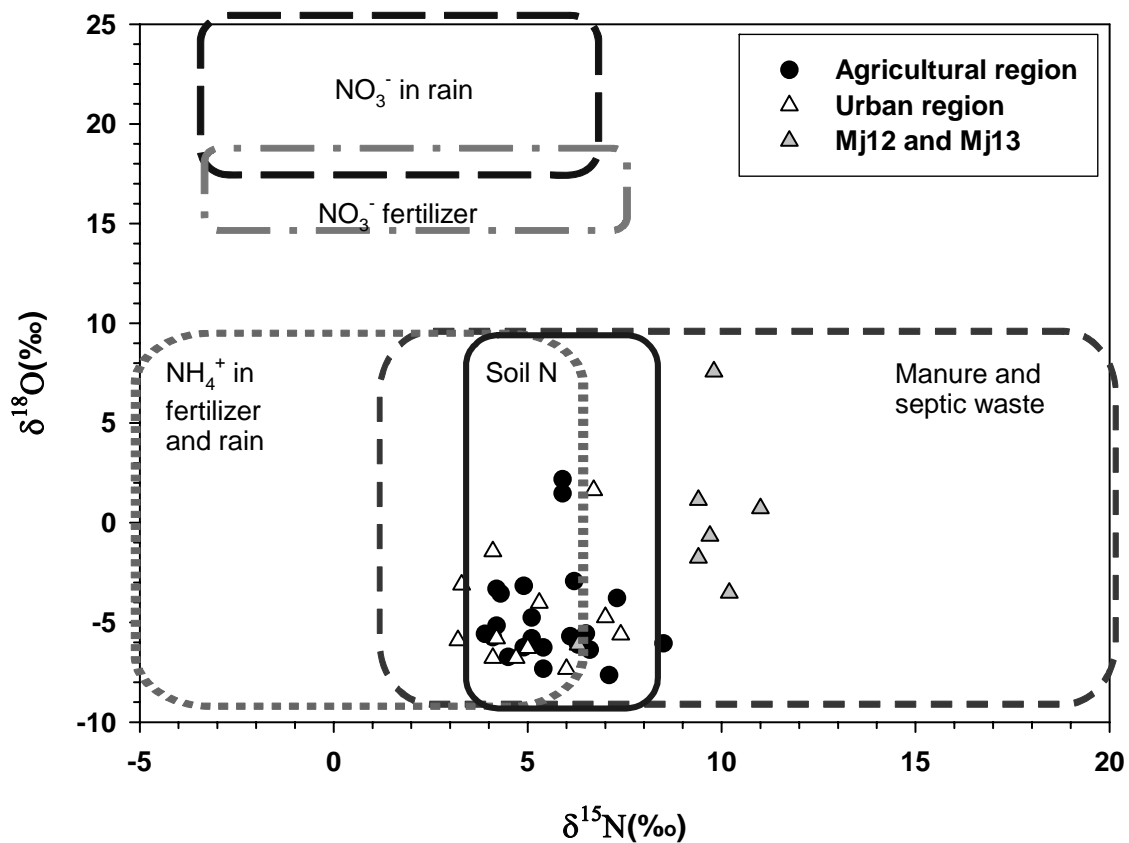


圖 4. 本報告各水體  $\text{NO}_3^-$  之氮、氧同位素組成分布圖。摘自彭宗仁等(2008b)。

Fig. 4. Plot of  $\delta^{15}\text{N}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  of water  $\text{NO}_3^-$  in this study.



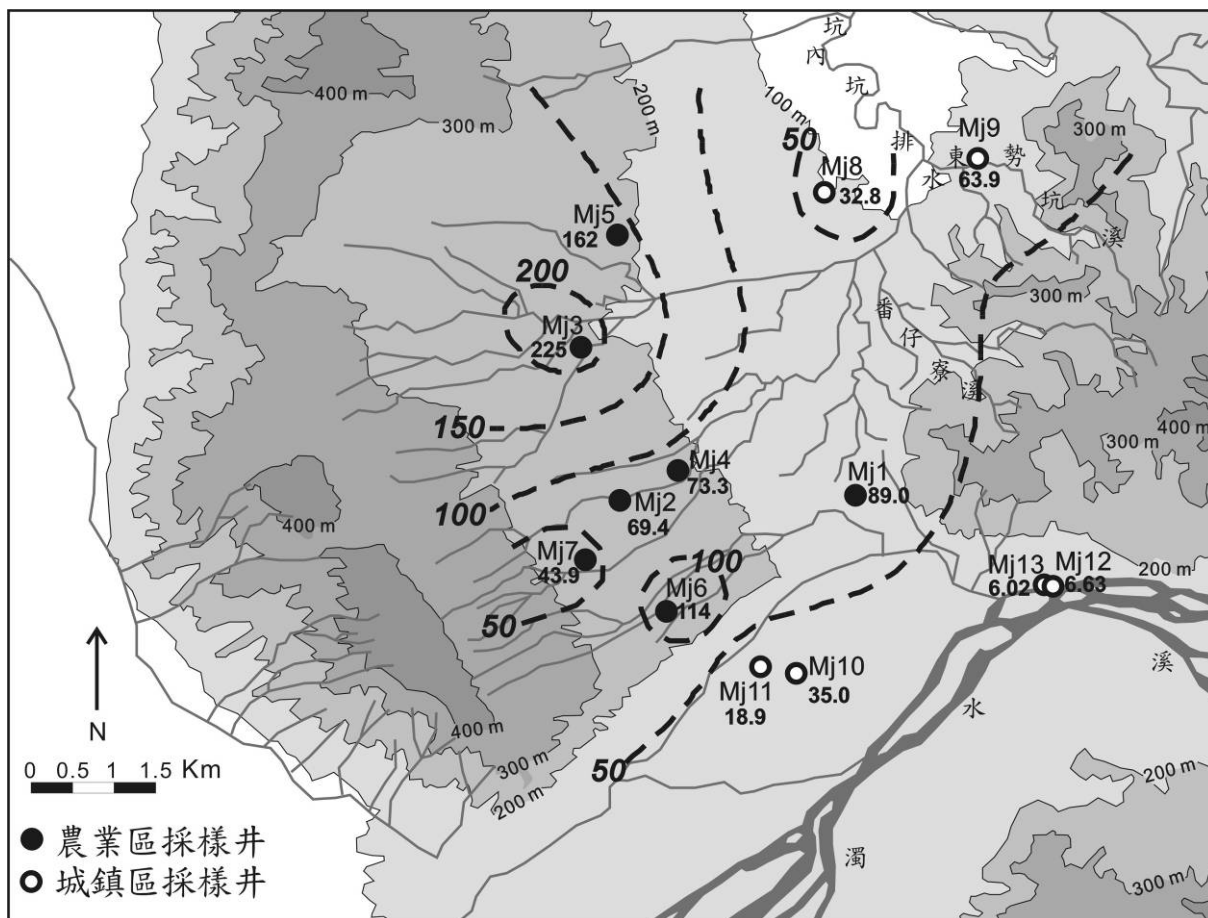


圖 5. 名間地區地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度 (mg L<sup>-1</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 分布變化圖。摘自彭宗仁等(2008a)。

Fig. 5. The NO<sub>3</sub><sup>-</sup> contour map of groundwater in Ming-Jian area. (Unit in mg L<sup>-1</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

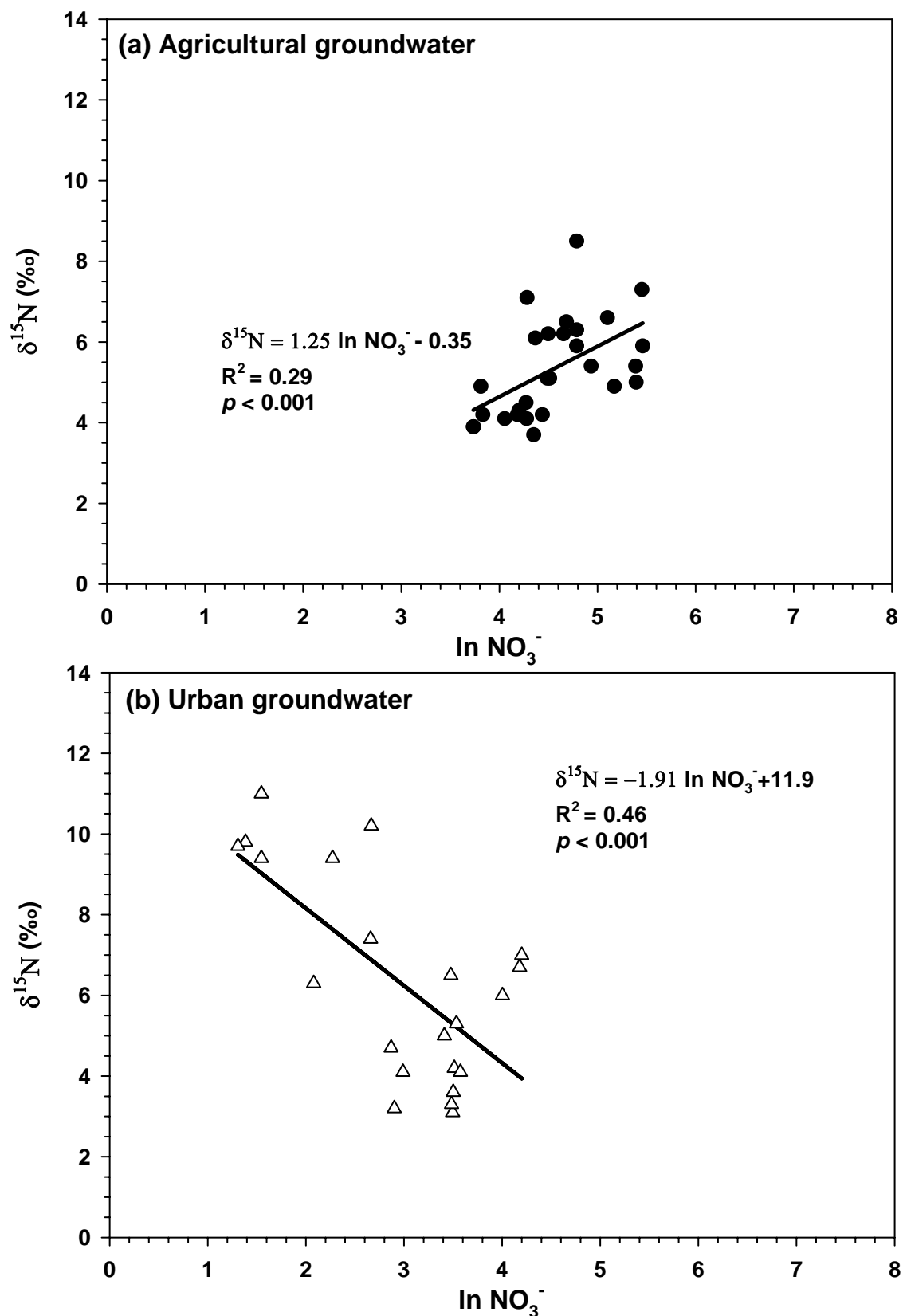


圖 6. 本報告地下水中  $\text{NO}_3^-$  之  $\delta^{15}\text{N}$  與  $\ln\text{NO}_3^-$  之關係圖。摘自彭宗仁等(2008b)。

Fig. 6. The relation between  $\ln\text{NO}_3^-$  and  $\delta^{15}\text{N}$  of water  $\text{NO}_3^-$  in this study.

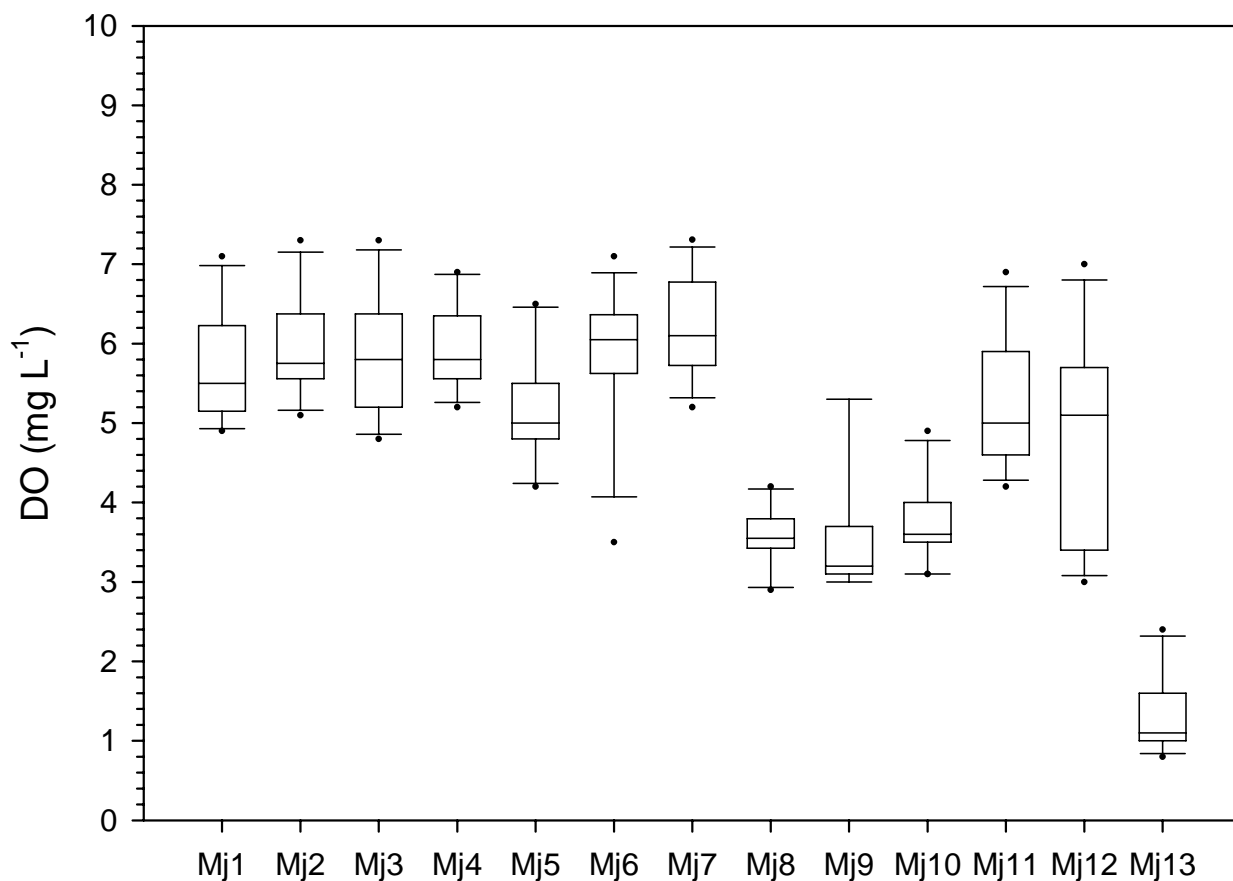


圖 7. 各採樣井地下水之 DO 濃度盒形圖

Fig. 7. Boxplot of the DO concentration of groundwaters during the studied period.

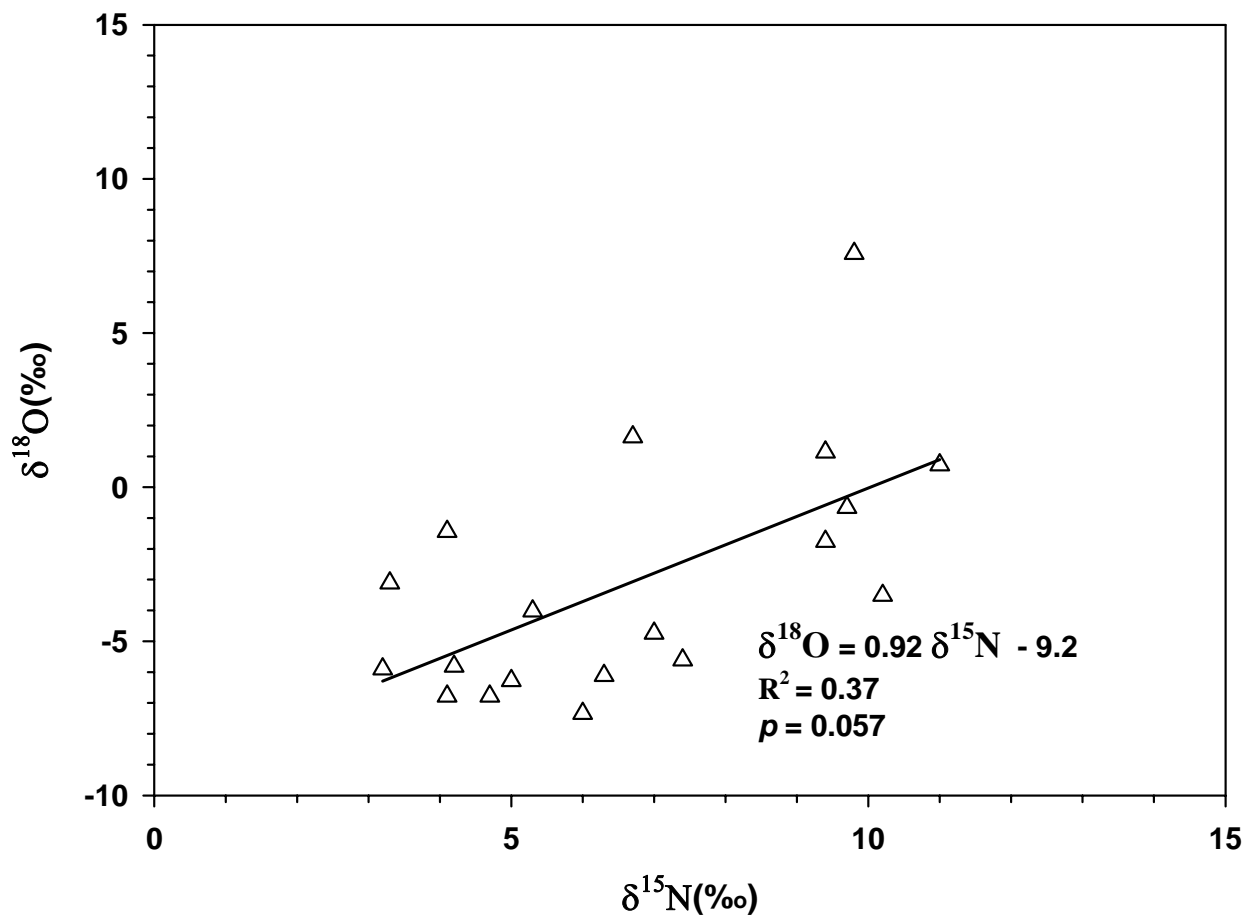


圖 8. 城鎮區地下水  $\text{NO}_3^-$  之氮、氧同位素組成分布圖。摘自彭宗仁等(2008b)。

Fig. 8. Plot showing the relation between  $\ln\text{NO}_3^-$  and  $\delta^{15}\text{N}$  of groundwater  $\text{NO}_3^-$  in urban region.