

國立臺灣大學工學院土木工程學系



博士論文

Department of Civil Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

河川高流量期磷負荷推估方法之研究

Estimation of Phosphorus Loading
in Rivers during High Flow Periods

劉紀宏

Jih-Hung Liu

指導教授：林正芳博士

Advisor: Cheng-Fang Lin, Ph.D.

中華民國 102 年 7 月

Jul. 2013


中文摘要



臺灣的水庫均有承受到營養鹽過盛引發藻類生長，而導致水庫優養化之隱憂，對於磷負荷量之控制成為了維持水庫水質的最重要課題，許多在濱水從事茶園或果園等的農業活動在水庫的上游集水區進行，其所產生的營養物包含磷都是典型會在高流量時期會沖刷進入河川的污染物，每年大有約 70~90%以上的磷在這個時期藉由河川流入水庫。暴雨對地面的沖擊常會造成土壤沖蝕而引發河川中之懸浮固體物濃度之暴增，而顆粒態磷也是在這個期間被沖刷進入河川，使得顆粒態磷的含量成了高流量期間河川中總磷之主要成份。

本研究於 2006 年在翡翠水庫上游鱸魚堀溪集水區上之大林橋為主要研究採樣地點，本研究對於水樣之吸脫附動力研究中，發現水質樣品在保存 16 個小時以後，其泥砂對於磷之吸、脫附作用可以達到平衡，而在高流量時期以拉格密爾等溫吸附模式可以得到較佳顆粒態磷之模擬成效，另外相關資料也用於推估 0609 暴雨及碧利斯颱風期間之高流量期間所產生之總磷負荷量佔了 2006 年全年總磷負荷量之 0.7%及 28.8%，可見高流量期間之總磷負荷量著實佔了全年總磷負荷量中很重要的一部分，另就整場暴雨期間之若以河川中之採樣資料做為採樣時河川全斷面之相關污染物濃度值時，需另外考量採樣點之選址，需可使污染物濃度在河川斷面中達到完全混合之狀態，否則推估方式將產生相當之誤差。

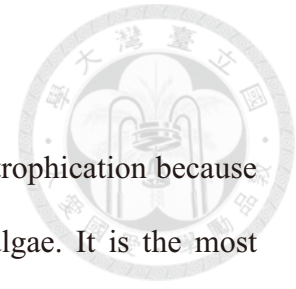
本研究另外於桑美颱風及珊珊颱風之高流量期間，在河川橫斷面以固定間距定出若干垂線進行污染物濃度之全斷面採樣以瞭解高流量期間河川全斷面污染物濃度之分佈情形，期研擬以更有效率的方式採樣，採得較具代表性之採樣資料，泥砂部分採用邱氏泥砂濃度分佈公式可獲得不錯之成果，而在溶解態磷部分，從擴散理論為基礎求得之無因次濃度剖線，依研究成果可知若假設河川中之主要污染源發生之機率落在全水深之機率均相等，則在水深之 $0.4\sim 0.6D$ 之範圍進行採樣，可以較易採得平均濃度之水質濃度資料；另外，在顆粒態磷濃度剖線部分，發現高流量時期河川中之懸浮固體物之泥砂顆粒粒徑多屬粉土或黏土質為主，其相較於一般之泥砂對於磷有更大的吸附量，在桑美及珊珊颱風中所採得之水質樣品，其比吸附量 $v (=X/m)$ 的範圍分別為 $79\sim 3,065$ mg P/kg SS 及 $67\sim 13,329$ mg P/kg SS，



此因高流量期間泥砂多屬於脫附狀態，而在實際應用時，若透過最小基礎濃度 C_0 與吸附係數 K_m 及 V_m 之相關性，則未來在應用上可減化許多為求取係數值之多餘採樣，可使磷之採樣更為有效率及經濟，綜合本研究之研究成果，可以高流量時期採樣及對於河川負荷量之推估，間接瞭解集水區之土地使用管理成效，相關成果也可以做為未來集水區土地使用管理之參考。

關鍵字：高流量期、總磷、磷負荷量、吸附、脫附、等溫吸附模式

Abstract



The reservoir in Taiwan almost subjected to the problem of eutrophication because of the surplus of nutrient result in the uncontrollable growth of algae. It is the most important topic to control the loading of phosphorus, in order to retain the good water quality of reservoir. Numerous agricultural activities, especially the production of tea or fruit in riparian areas, are conducted in watersheds in the upstream of reservoir. Nutrients from such activities, including phosphorus, are typically flushed into rivers during high flow period, when over 70 to 90 % of the yearly total amount of phosphorous enters reservoirs. Excessive or enhanced soil erosion from rainstorms can dramatically increase the river sediment load and the amount of particulate phosphorus flushed into rivers, at this time, the particulate phosphorus is the dominant form of phosphorus.

The study area Da-Lin bridge is located at the Daiyujay Creek watershed, which feeding the Feitsui Reservoir in Taiwan. First, the kinetic of adsorption/ desorption is found that after the water samples preserved over 16 hours the adsorption and desorption of the system approached equilibrium. During the high flow rate periods the Langmuir isotherm performed the best results of the others in the specific adsorption of phosphorus, furthermore, the amounts of TP transported through the river cross section during the June 9 rainstorm and Typhoon Bilis during duration T were accounted for roughly 0.7% and 28.8% of total TP loading during 2006, respectively. It shows that during the high flow rate periods which contributed the most amount of TP loading in a year. During high flow rates periods, the sampling data the of the river always regarded as the average concentration of the river section, which must be confirm first that the nutrient concentration is completely mixed at the sampling section or the estimation of

the method may make some error.

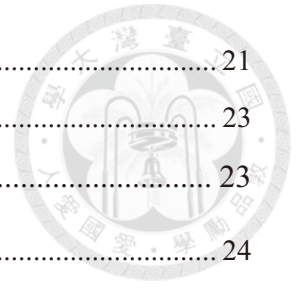
Besides, river section are classified into several subsections during typhoon Saomai and typhoon Shanshan and the sampling and simulation are executing by each subsection to identified a more efficiency method for more representative data. The Chiu's sediment concentration distribution formula performs the suspended solid concentration well. As mention to the dissolved phosphorus, the method is developed by the diffusion theory and then dimensionless concentration profile formula is obtained. According to the result, assume that the major source of the nutrient occurred at the depth of the river with the same opportunities. The results show that as the average concentration could easily pump at the depth between $0.4-0.6D$. In addition, as mention to the particulate phosphorus concentration profile, the results found that the most part of the suspended solid could classified as silt or clay, which used to adsorbed more particulate phosphorus than any others. The specific adsorption $\nu (=X/m)$ ranges of water samples in the typhoon Saomai and Shanshan are observed as 79-3,065 mg P/kg SS and 67-13,329 mg P/kg SS, respectively, which almost at the state of desorption. The usage of relation between basic concentration C_0 with adsorption coefficients K_m and V_m , which simplified the amount of sampling. So that the cost of sampling should be save and further makes the sampling of phosphorus becomes more efficiency and economic. To summarized the results of the research, which could found out the effect of management of land use in watershed by estimation of phosphorus loading during high flow periods and could also used as the references for the management of land use in watershed in future.

Keywords: high flow periods, total phosphorus, phosphorus loading, adsorption, desorption, adsorption isotherm..

目錄

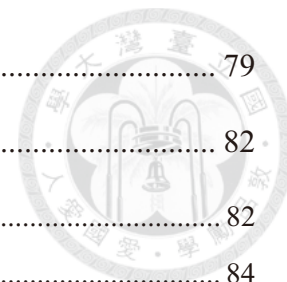


口試委員會審定書	i
謝誌.....	ii
中文摘要.....	iii
英文摘要(Abstract)	v
目錄.....	vii
圖目錄.....	xi
表目錄.....	xv
第一章、導論	1
1.1 前言	1
1.2 研究緣起與目的	3
1.3 研究內容與工作項目	4
第二章、文獻回顧	7
2.1 污染物傳輸研究	7
2.2 磷之循環及特性	9
2.3 磷吸脫附研究	10
2.4 河川污染物負荷量推估研究	12
第三章 研究地點及採樣分析方法	15
3.1 研究地點介紹	15
3.1.1 地理位置及氣候	15
3.1.2 集水區之使用現況.....	16
3.2 水質樣品之採集及保存	17
3.2.1 採樣方法	17
3.2.1.1 暴雨期河川水質採樣.....	18
3.2.1.2 河川時間序列採樣.....	20



3.2.1.3 河川橫斷面採樣.....	21
3.2.2 水樣保存方法.....	23
3.3 水質樣品之分析.....	23
3.3.1 懸浮固體物之檢測.....	24
3.3.2 水中磷之檢測.....	25
第四章 高流量時期河川中磷負荷量推估.....	27
4.1 河川磷的傳輸.....	27
4.2 磷的分類.....	29
4.3 等溫吸附模式.....	31
4.4 磷負荷量之推估方法.....	34
4.5 分析模擬結果.....	36
4.5.1 磷之吸/脫附動力.....	36
4.5.2 等溫吸附模式之應用.....	40
4.5.3 降雨期間與非降雨期間之污染物濃度比較.....	49
4.5.4 磷吸附量之探討.....	51
4.5.5 磷負荷量推估.....	53
4.5.6 降雨事件期間與平常時期磷負荷量之比較.....	57
4.5.7 模式應用之限制.....	57
第五章 高流量時期高效率採樣方法之研究.....	59
5.1 泥砂濃度分佈公式.....	59
5.1.1 基本泥砂濃度分佈理論.....	59
5.1.2 邱氏泥砂濃度分佈公式.....	62
5.2 溶解態磷之垂向分佈情形.....	66
5.2.1 基本擴散理論之介紹.....	67
5.2.2 污染物濃度之垂向分佈公式.....	70
5.2.3 河川中溶解態磷分佈公式.....	72
5.3 顆粒態磷之垂向分佈情形.....	78
5.3.1 顆粒態磷濃度剖線公式.....	78

5.4 總磷負荷量之推估	79
5.5 分析模擬結果	82
5.5.1 採樣執行方式之說明	82
5.5.2 泥砂濃度分佈公式之模擬結果	84
5.5.3 溶解態磷濃度分佈公式之模擬結果	87
5.5.4 顆粒態磷濃度分佈公式之模擬結果	97
5.5.5 總磷濃度分佈公式之模擬結果	105
5.5.6 負荷量推估之應用	107
5.5.6 模式之限制及綜合分析	109
第六章 結論與建議	115
6.1 結論	115
6.2 建議	117
參考書目	119





圖目錄



圖 3-1 研究採樣地點位置圖	15
圖 3-2 高流量時期採樣使用之貨車與懸吊設備	19
圖 3-3 水質採樣前設備之測試及準備情形	19
圖 3-4 桑美颱風期間現場水質採樣	20
圖 3-5 以中斷面法採取水樣示意圖	22
圖 3-6 水中磷檢測之分析流程圖	26
圖 4-1 磷在水體中傳輸循環示意圖(Maidment et al.,1993).....	28
圖 4-2 高流量時期河川磷的傳輸	28
圖 4-3 磷在水體中存在的形式(Thomann et al.,1987).....	30
圖 4-4 各種型態存在的磷在水體中之反應及循環情形(Chapra, 1997).....	31
圖 4-5 0609 暴雨期間流量、懸浮固體物及總磷濃度之時間歷程變化.....	38
圖 4-6 碧利斯颱風期間流量、懸浮固體物及總磷濃度之時間歷程變化.....	39
圖 4-7 兩降雨事件水質樣品在採樣後保存不同時距分析總磷、顆粒態磷及溶解態 磷濃度之變化情形	40
圖 4-8 0609 暴雨期間水質樣品於採樣後分別保存 5 及 14 小時後分析之資料用以求 取等溫吸附模式之係數圖	42
圖 4-9 碧利斯颱風期間水質樣品於採樣後分別保存 4 及 16 小時後分析之資料用以 求取等溫吸附模式之係數圖	43
圖 4-10 0609 暴雨事件利用各種吸附模式模擬顆粒態磷濃度與實測值之比較結果	44
圖 4-11 0609 暴雨事件利用各種吸附模式模擬總磷濃度與實測值之比較結果.....	45
圖 4-12 碧利斯颱風事件利用各種吸附模式模擬顆粒態磷濃度與實測值之比較結 果	46
圖 4-13 碧利斯颱風事件利用各種吸附模式模擬總磷濃度與實測值之比較結果..	47
圖 4-14 各種吸附模式模擬比吸附量與溶解態磷結果與實測值之比較圖.....	49
圖 4-15 兩降雨事件懸浮固體物、顆粒態磷、溶解態磷濃度及比吸附量之時間歷程 變化	53

圖 4-16 在不同流量狀態下利用流量與總磷負荷量之線性關係圖.....	54
圖 5-1 河川泥砂負荷分佈示意圖.....	60
圖 5-2 邱氏泥砂濃度分佈公式參數示意圖.....	63
圖 5-3 理論剪應力分佈圖(Chiu et al., 2000).....	64
圖 5-4 $M-\Phi$ 關係圖.....	66
圖 5-5 高斯函數之分佈圖.....	69
圖 5-6 污染物傳輸垂向之座標系定義.....	72
圖 5-7 保守性點源污染物傳輸之鏡面效應示意圖.....	74
圖 5-8 考量水平面及河床底之兩鏡面效應所疊加而成之濃度剖線示意圖.....	76
圖 5-9 水平面及河床底邊界之無限虛點源所產生之鏡面效應疊加而成之濃度剖線 示意圖.....	77
圖 5-10 桑美颱風大林橋下方河川斷面之泥砂濃度分佈模擬曲線.....	85
圖 5-11 桑美颱風大林橋下方河川斷面之泥砂濃度分佈模擬曲線.....	86
圖 5-12 桑美颱風大林橋下方河川斷面之溶解態磷濃度分佈模擬曲線.....	87
圖 5-13 珊珊颱風大林橋下方河川斷面之溶解態磷濃度分佈模擬曲線.....	89
圖 5-14 以 $\sigma' = 0.3$ 為例針對不同之主要污染源在水深不同的位置時, k 值對於溶解 態磷濃度剖線之影響.....	91
圖 5-15 溶解態磷濃度在不同參數條件下之無因次濃度分佈曲線.....	92
圖 5-16 無因次擴散雲團尺度對與平均濃度產生位置之關係圖(一).....	93
圖 5-17 無因次擴散雲團尺度對與平均濃度產生位置之關係圖(二).....	93
圖 5-18 不同 k 值及無因次擴散雲團尺度條件下無因次濃度剖線對於水深之積分 值.....	95
圖 5-19 無因次擴散雲團尺度條件下無因次濃度剖線對於水深之積分 值.....	97
圖 5-20 桑美颱風大林橋下方河川斷面之顆粒態磷濃度分佈模擬曲線.....	101
圖 5-21 珊珊颱風大林橋下方河川斷面之顆粒態磷濃度分佈模擬曲線.....	102
圖 5-22 C_0 與 $ K_m $ 間之迴歸關係圖.....	104
圖 5-23 K_m 與 v_m 間之迴歸關係圖.....	104
圖 5-24 桑美颱風大林橋下方河川斷面之總磷濃度分佈模擬曲線.....	105

圖 5-25 珊珊颱風大林橋下方河川斷面之總磷濃度分佈模擬曲線..... 106

圖 5-26 無因次擴散雲團尺度對與平均濃度產生位置之關係圖.....112





表目錄



表 3-1 鯉魚堀溪集水區自 2006 年 4 月至 2007 年 3 月之水質採樣資料.....	17
表 3-2 水質項目保存方法及需水量.....	23
表 3-3 水質項目檢驗方法.....	24
表 4-1 兩降雨事件利用各種等溫吸附模式並以線性迴歸求取係數之結果整理....	41
表 4-2 暴雨期污染物之濃度分析比較表.....	50
表 4-3 流量尖峰段及退水段平均污染量比較表.....	52
表 4-4 利用各種不同之等溫吸附模式模擬計算兩降雨事件之總磷負荷量.....	56
表 4-5 降雨事件全程歷時 T 期間總磷自全河川斷面輸出之負荷量.....	56
表 5-1 高斯函數值及雲團範圍內所包含之質量百分比.....	69
表 5-2 桑美颱風溶解態磷濃度剖線公式之參數.....	88
表 5-3 珊珊颱風溶解態磷濃度剖線公式之參數.....	89
表 5-4 不同 k 值下對於無因次濃度剖線對於無因次水深之積分值.....	95
表 5-5 無因次溶解態磷濃度剖線每單位深度之積分值.....	96
表 5-6 美國農業部(USDA)土壤粒徑分類.....	99
表 5-7 桑美颱風期間河川全斷面污染物平均濃度之計算結果.....	107
表 5-8 珊珊颱風期間河川全斷面污染物平均濃度之計算結果.....	108
表 5-9 桑美颱風期間河川全斷面污染物負荷量之計算結果.....	108
表 5-10 珊珊颱風期間河川全斷面污染物負荷量之計算結果.....	109
表 5-11 不同降雨事件之平均污染物濃度比較情形.....	110
表 5-12 不同降雨事件比吸附量之比較情形.....	110



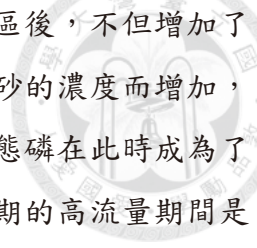
第一章、導論



1.1 前言

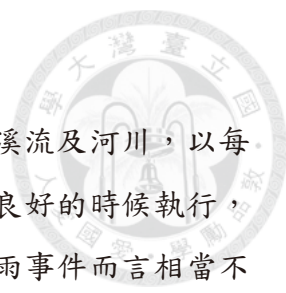
臺灣是一個海島國家其氣候屬於亞熱帶氣候之型態，降雨在時間及空間上亟為不均，加上本島地形有三分之二的土地都是山坡峻嶺，因此水資源的保存大都經由在山谷興建水庫來達成。近幾年來臺灣人口不斷地增加，生活品質亦不斷提升，水資源的缺乏及對於用水品質的要求，促使管理機關對於水庫上游集水區河川水質之管理更為重視，而隨著時代的演替，民眾對於環境及生態的意識也逐漸高漲，在山谷興建水庫對於週遭環境所產生的重大衝擊，已不被這個時代所允許，因此以興建水庫來保存水資源的時代已經過去了，臺灣本島目前大約有 39 座水庫，如何能在既存的水庫中，運用有效率的集水區管理，將既有的水庫及其集水區藉由更佳的管理以達到其最佳功能及效用，以確保水庫水量及水質之維持能達到用水需求及水體之水質標準，已是一個非常重要的課題及任務。在水庫水質的維持方面，以水庫優養化之控制為最重要，造成水庫優養化的因子很多，但是可歸納出其主要的因子是水體中氮、磷的量，其兩者間存在之比例也掌控了生物生長所需養份的關鍵源頭，而自然界中磷的存在量相較於氮的存在量又相對地較少，也因此磷總是成為一個抑制水庫優養化的重要因子，而水庫中磷的來源大都是由人類的活動或水庫集水區上游的沖蝕及淋濾作用所產生，先經由漫地流及沖蝕溝攜出，然後經由溪流傳輸進入水庫，因此可以瞭解到限制磷從上游集水區的輸出是非常重要的控制源頭。

臺灣的水庫由於營養物的大量的輸入造成藻類的生長最後導致優養化，營養源頓時成為了污染源。臺灣水庫均位在高海拔地區，高海拔地區之氣候也是種植茶業之最佳環境，也因此臺灣茶揚名中外，但相對而言，若在集水區之森林、山坡地、農田或溪流週邊大量的種植茶樹或從事其它農業活動，其所產生的營養物(包括磷)，在暴雨期會被雨水沖刷後隨之進入溪流，最後藉由溪流傳輸流入水庫，而此期間所輸入的磷佔了全年輸入水庫磷總量的 70~90%。磷因為其獨特的特性使然，其有強烈吸附在泥砂顆粒的傾向，平時因為集水區之農業活動所需之施肥或農藥的噴灑將使大量的營養物殘留在土壤裡，一旦發生降雨事件，雨滴對於土層



之沖擊相當劇烈，相對地這些吸附過量磷的土壤被沖蝕出集水區後，不但增加了溪流中的泥砂負荷量，其中泥砂所吸附的顆粒態磷亦會隨著泥砂的濃度而增加，一併攜帶進入水庫。而當流量及泥砂濃度均很大的時候，顆粒態磷在此時成為了磷存在溪流中的主要型式，但是流量及泥砂濃度之量測在暴雨期的高流量期間是相當難執行的任務，也因此增加了監測河川中磷輸出量推估的困難度。目前已有許多的研究都著重在削減集水區非點源污染(NPSP)的最佳管理作業(BMPs)等措施來控制集水區營養物(諸如：磷、氮、碳等)等的輸出。然而各種方式的抑制措施均需要甫以大量之採樣以驗證相關措施執行後，對水庫營養物負荷量之削減量，方能瞭解其執行之成效。

以臺灣目前執行之例行性水質採樣，多以每季或每月執行一次，因此實際之採樣資料多以平常時期之資料為主，鮮少有暴雨期之採樣資料，使得絕大多數總磷之負荷量無法掌握，更惶論探討集水區治理之成效，其原因大都是因為採樣後尚需進行水質樣品之保存及分析，其相對成本亦較高，若採樣頻率過於密集恐排擠政府機關其它治理預算之額度，然而在颱風、暴雨高流量期之採樣危險性極高，人員之安全性極難掌握，因此對於高流量期之採樣總是敬而遠之，在此同時却也失去了瞭解平常集水區治理之成效及高流量期總磷負荷量急劇增加對於水庫優養化之實際影響，更不用提及檢討或優化治理策略。對此本研究特別在河川高流量期間進行水質之時間序列採樣及分析，另外對於採樣後磷之吸脫附動力亦進行探討，再將分析結果用於推估降雨期間之負荷量，並與平時之採樣結果進行一系列的比較及探討，另外一方面本研究更克服天候因素，罕見於以往冒險於颱風期間進行污染物濃度之全斷面採樣，藉由瞭解高流量期間河川全斷面污染物濃度之分佈情形，可真正推估颱風時期的河川總磷通量，另外探討其相關水質參數間之相關性，以提高未來採樣之效率為目的，研擬出高流量期間高效率量測溶解態磷及顆粒態磷濃度之採樣及推估方法，以做為未來對於高流量期進行負荷量推估執行採樣策略之擬定參考，藉由本研究提出之採樣方式建議，可降低高流量期間採樣之次數，但仍可使其結果仍可以達到相當之準確性，可提高流量期間採樣之效率及降低採樣之成本。



1.2 研究緣起與目的

以目前所廣泛執行之採樣頻率，大都在主要、次要或重點溪流及河川，以每季或每月一次之頻率進行水質採樣，而且水質採樣大多在天氣良好的時候執行，因此就目前所能獲得之採樣資料相較於全年可能發生的眾多降雨事件而言相當不成比例，因所能獲得之水質資訊過於稀少亦無法完整描述一整年因為各個降雨事件對於河川甚至對水庫所造成之影響，而磷從河川的輸出大多是因為降雨事件對於集水區之沖蝕所產生，本研就是為了一別過去大都只在低流量期進行採樣，無法瞭解實際一場降雨事件對於河川水質所造成之影響及其所代表之重要性。

平常累積在集水區的營養物磷，都會吸附在土壤的顆粒上，而當暴雨來時，土壤顆粒會從集水區被地面逕流所磨刮攜帶出來，嗣後被攜入河川，這種型態的磷被稱為顆粒態磷(particulate phosphorus, PP)，另外當磷是經由集水區中之地層傳輸，或經由淋溶及泥砂脫附作用而進入河川型態的磷則稱為溶解態磷(dissolved phosphorus, DP)，而溶解及沖蝕均是可以在集水區中移動磷的傳輸型態，此外顆粒態磷及溶解態磷之總含量，即總磷(total phosphorus, TP)，亦代表了平常集水區本身或人為活動所導致之結果。

本研究在第一部份中嘗試在翡翠水庫上游鱸魚堀溪集水區最下游之大林橋，就 2006 年之兩場暴雨事件，分別是 6 月 9 日的暴雨及碧利斯颱風的兩事件的過程中以等時間間距之頻率進行整場暴雨之全程採樣，並將採取之水質資料用以推估此兩場暴雨所產生之總磷負荷量，並與全年低流量期採樣所推估出之總磷負荷量進行相關比較，以瞭解因為降雨事件所衍生之泥砂及總磷濃度之變化，以確知降雨事件高流量時期之負荷量對於集水區河川之影響程度。本研究並在進行水質分析時，特別將總磷區分為顆粒態磷及溶解態磷(由於顆粒態磷與溶解態磷間之區分不易，因此通常定義可以通過 0.45- μm 網目之濾膜者為溶解態磷，而無法通過 0.45- μm 網目之濾膜者為顆粒態磷)，先對於水質樣品於採樣後保存不同時間間距後進行分析至到溶解態磷及顆粒態磷濃度達到平衡為止，以瞭解高流量時期溶解態磷及顆粒態磷達到平衡所需要的時間，以確保未來高流量時期水質樣品分析之時機及水質分析成果之一致性；另一方面顆粒態磷在河川高流量時期，其佔總磷濃度比例之多寡，亦可以在本研究中獲得。除此之外，可以求得在不同溶解態磷濃

度之條件下泥砂對於顆粒態磷之比吸附量關係，此吸附關係套用在適用之等溫吸附模式下，可以做為未來推估顆粒態磷乃至總磷負荷量時之重要參考。

因為目前河川水質之採樣，絕大部份是在河川的水表面採取水樣，但是磷從河川的輸出大多是在降雨事件時期降雨對於集水區之沖蝕所產生，其河川流量之水深亦較平常時期之河川流量之水深高出許多，其河川之流況亦較為複雜，營養物在其中的傳輸及擴散亦有別於平時河川流況較屬於穩態情況，因此若僅在河川之表面進行採樣恐無法得到較具代表性之水質資料，本研究的第二部份即對於此種情形欲提出改進方式，嘗試在 2006 年之桑美颱風及珊珊颱風期間，在前述相同地點大林橋進行採樣，其採樣方式為在河道之橫斷面以等間距劃分若干垂線(即將河道斷面分割為數個子斷面)進行河道全斷面之垂線採樣，採樣之項目有懸浮固體物濃度、溶解態磷濃度、顆粒態磷濃度及總磷濃度等項目，並利用各自不同之濃度分佈公式進行模擬分析，以真正瞭解高流量期間河川中上述數種營養物在河道斷面之分佈情形，本研究並嘗試探求高流量期河川水質採樣時可採得較具代表性水樣之取樣點，以期在高流量期惡劣之採樣環境下仍然可以有效率地採得具有代表性之水質資料，並藉由相關水質參數之間之相關性建立迴歸關係，未來即可以利用泥砂及溶解態磷濃度之採樣成果，用以推估顆粒態磷濃度，進而推求總磷之負荷量。本研究所提出之方法可以在高流量期間有效降低採樣之次數，但仍然維持採樣及負荷量推估成果之準確性，另外一方面更可以降低採樣之成本，以增加高流量採樣之可執行性，其成果亦可以做為未來集水區治理及監測河川總磷負荷量之重要參考。

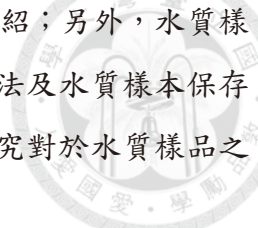
1.3 研究內容與工作項目

本論文主要分為六個章節，每一章所涵蓋的內容大致摘要如下：

第一章是導論，針對本研究前言、研究緣起與目的及研究內容及工作項目做一概要性之闡述。

第二章是文獻回顧，針對污染物傳輸研究、磷之循環及特性、磷吸脫附研究及河川污染物負荷量推估研究等之相關文獻做一完整性的回顧。

第三章是研究地點及採樣分析方法，主要是針對研究地點介紹，針對擇定採樣地



點之地理位置、氣候及集水區之使用現況，作一概要性之介紹；另外，水質樣品之採樣及保存，則對於本研究所進行之現場採樣其採樣方法及水質樣本保存之方法進行說明；最後，水質樣品之分析，則在於說明本研究對於水質樣品之水質項目分析所採用之方法進行介紹。

第四章是高流量時期河川中磷負荷量推估，本章則針對河川中磷的傳輸情形及磷在水體中存在型式之分類予以說明；另外對於本研究所採用之等溫吸附模式進行介紹，接著將實測泥砂濃度與等溫吸附模式結合所發展磷負荷量推估方法進行介紹，最後將上述之方法實際應用在 2006 年 6 月 9 日之暴雨事件及 2006 年 7 月中旬間之碧利斯颱風之兩降雨事件，並與平時未發生降雨事件時河川中總磷負荷量之狀況進行分析及比較，以說明高流量期磷負荷量掌握及控制之重要性，也實際說明本研究之方法可以有效應用在高流量時期之磷負荷量推估。

第五章是高流量時期高效率採樣方法之研究，首先引入由美國匹茲堡大學邱照琳教授所發展之泥砂分佈公式，隨後再將河川縱斷面溶解態磷濃度之分佈公式予以確定，最後再將等溫吸附模式代入溶解態磷及泥砂濃度之分佈公式，即可以求得顆粒態磷濃度之分佈公式，最後將上述方法實際應用在 2006 年 8 月上旬桑美颱風及 2006 年 9 月中旬珊珊颱風之兩降雨事件中，並加以分析及探討出高效率之量測方法，以及如何實際應用在未來採樣之執行上。

第六章則針對本研究提出結論與建議，以做為未來應用及發展之參考。



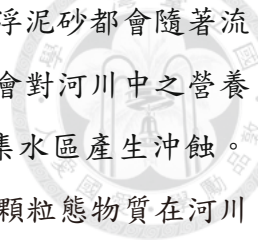


第二章、文獻回顧

本研究的重點在於溶解態磷(DP)、顆粒態磷(PP)及總磷(TP)負荷量推估方法之研究，但是採樣及推估之方法，在都必須先瞭解各營養物在河川水體中之傳輸方式及其循環機理才能發展出符合物理現象之推估方法，而本研究主要著眼在高流量期間之採樣及負荷量之推估，因此這都需要針對針對污染物傳輸、磷之循環及特性、磷之吸、脫附及河川污染物負荷量推估等研究進行回顧，本章即針對前述之研究進行文獻回顧。

2.1 污染物傳輸研究

植物所賴以生長的營養物若排入水體，可以提供水中生物生長所需之營養，但是若排放過量造則會造成成水中生物的過度生長，而使得水質惡化，原來的營養物就會變成污染物，而必需對於其排放量加以控制，但是污染物之種類很多，而每一種污染物都有其特性，傳輸之型態亦有所不同，因此瞭解污染物之傳輸方式實為為掌握水體水質之重要關鍵。Di Toro et al. 在 1982 年將毒性物質在水體中的傳輸現象分為水柱層及底泥層，並分別求解此兩層中在恆定狀況下的毒性物質濃度。O'Connor 在 1988 年分別針對不同情況(無入流、水庫湖泊及河川三種情況)發展出不同的毒性物質模式，且應用於河川 (Flint River) 上。另外 Reddy et al. 在 1996 年的研究中發現溪流中的泥砂潛在吸附磷的能力，然而高流量率以及水與泥砂間短暫的接觸時間則將阻礙這個過程。Hatch et al.於 1999 年及 Bowes et al.於 2005 年的研究中假設河川的側向輸入是很小的條件下，河川中磷濃度的同化率 (assimilation rates)，取決於水柱中總磷的濃度與磷主要來源(primary source)距離間的一階衰減關係之函數來推估。但是河川在暴雨期時流量之變化極大，而暴雨時期流量與磷的濃度關係顯現出一個遲滯的效應，而此遲滯效應在水文歷程線的上肢及下肢的過程中其相同流量時磷的濃度均不相同；另外，Bowes et al.在 2008 年的研究中指出營養物的濃度與河川的流量被明確地證明出具有高度的相關性，但是這是從統計學的觀點，而排除營養物傳輸的物理機制。不過當著眼於河川中傳輸的物理機制時，仍然有許多研究探討營養物傳輸與河川高流量間之關係。或許營養物與流量間有比例的關係，但是整個事件的過程中此關係不會持續維持。就



像集水區的初始沖刷發生時，由集水區沖刷出來的營養物及懸浮泥砂都會隨著流量的增加而增加，但是在經過一段時間之後高流量的體積可能會對河川中之營養物濃度產生稀釋作用，然而這也取決於高流量是否持續有對集水區產生沖蝕。Lesack et al. 在 1980 年 7 月至 1981 年 6 月期間，針對溶解態及顆粒態物質在河川中之傳輸與流量之變化進行研究，並以西非洲的 Gambia River 為例，其研究中對於顆粒態磷(PP)濃度與流量之關係曲線中，其濃度之變化呈現一個順時鐘趨勢的遲滯迴圈現象，顯示顆粒態磷濃度與流量間並非是一完全正比關係。由此可知，在暴雨期間，河川水流中的營養物濃度是很複雜的，而且其影響可能由集水區之沖刷、集水區之坡度、降雨的強度及泥砂的吸附狀況等因素所組成，因此營養物濃度和高流量率勢必不會完全地遵守著彼此間的比例關係。

本研究中主要是著重在農業活動所產生的非點源污染，就像肥料及農藥的施用增加了逕流中污染物磷的濃度，隨著周遭環境的不同，諸如氮、磷伴隨懸浮固體物的濃度均有不同程度之增加。過量的氮及磷會導致水中生物的過度生長最終導致水庫的優養化造成水質上的不可逆影響，而磷也是造成臺灣水庫優養化的一個主要污染物成份之一。降低水庫優養化的最好方法就是必須減少水庫集水區上游磷的輸出。Beauchemin et al. 在 1996 年的研究中，顯示出高動物密度地區之土壤比低動物密度或森林地區之土壤更傾向於在水中溶濾出較多的磷。Kronvang 於 1992 年及 Correll 於 1998 年的研究中均發現當人類的各種活動所產生的磷進入湖庫，往往是造成藻類瞬間大量生長，水質優養化原因。

在 Pionke et al. 於 1996 年的研究中指出磷自集水區中有從事農業耕作地區的輸出量，主要是取決於暴雨期間的長短。大約 70% 水相磷(water-phase phosphorus) 之輸出是佔所有暴雨期流量有監測時間的 10%。既然暴雨期支配了磷的輸出，因此若可以控制這些集水區中這時期易受到降雨影響而啟動之磷輸出，其實這也提供了控制易被藻類吸收的磷輸出集水區之最佳機會。而郭振泰等於 2000 年的研究中指出，在臺灣國內的水庫泥砂和磷營養鹽等多在暴雨期大量由集水區輸出進入水庫。由以上之文獻回顧中瞭解，人類活動支配了磷的主要來源，磷在暴雨期之傳輸現象受到相當多因素的影響，且其傳輸在濃度與與流量間有一遲滯之關係，不易由一般之統計迴歸關係來推估求得，有必要再予以深入之研究。

2.2 磷之循環及特性

本研究之污染物以磷為主要標的，自然界存在的磷，大都是由泥砂吸附含磷礦物及動、植物體自身分解或排泄產生有機磷，集水區磷的來源尚包含人活動所形成的點源及非點源污染，以上各種磷來源可以懸浮態或溶解態磷的型式進入地表水體，而 Abrams and Jarrell 於 1995 年，針對 Tualatin River 流域的高地及低地等不同位置之土壤進行採樣其中發現 Tualatin River 流域有 50% 以上的土壤是集水區內潛在非點源磷的來源，同時也顯示出天然土壤所含的磷是一個潛在非點源污染磷的來源之一。另一方面，Kronvang 於 1992 的研究中指出與泥砂有關非點源磷之傳輸最為重要，基於上游沖蝕和下游泥砂間的關係，可以決定出顆粒態磷之來源，也就是說河川中顆粒態磷的傳輸對於磷的輸出來說扮演著很重要的角色；Lesack et al. 於 1980 年 7 月至 1981 年 6 月期間，針對溶解態及顆粒態物質在河川中之傳輸與流量之變化進行研究，並以西非洲的 Gambia River 為例，在其研究期間溶解態磷及顆粒態磷之間是呈現均勻分配，但是在其研究期間的 1 月至 6 月顆粒態磷之分配比例有比溶解態磷之比例來的高的趨勢。而對於磷輸出量的研究中，Sharpley and Syers 於 1979 年的研究對於集水區磷輸出的情形，分別就地面、地層、地下水逕流和溪流排水系統等不同型式，對集水區內 20 公頃的牧草地監測了 3 年。在 1977 年間的監測結果，溪槽中河溪泥砂的沖蝕及重新懸浮對於河溪流量中磷的傳輸佔了很重要的成分，分別為顆粒態磷 86%、總磷 77% 及泥砂 74%。Unsitalo et al. 於 2000 年對河川中磷分佈的研究中，指出溶解反應性磷(Dissolved reactive phosphorus, 簡稱 DRP)是唯一不受到逕流水中懸浮固體物之濃度所影響的營養源，任何有利於沖蝕控制的措施，即會降低顆粒態磷中可脫附磷的量(desorbable particulate P)，而當顆粒態磷佔了總磷的絕大部分時，則河川中的懸浮固體物濃度將是必須要被考量的因子。

在泥砂的吸脫附方面，Green et al. 於 1978 年曾研究 Maumee River 流域的懸浮泥砂之吸附-脫附間的特性，顯示出泥砂之吸附是可逆的，當泥砂周遭磷的濃度比磷的平衡濃度(Equilibrium P Concentration, EPC)要來的低時，此時磷會從泥砂釋放出來，而且當其環境的狀態諸如 pH 值或者其氧化還原勢能改變時，磷也可能會釋放。另外，Wang et al. 於 2003 年的研究中利用模式模擬水庫底層泥砂，其沈積


泥砂與水的交界面上磷釋放之預測，所使用之模式聚焦在沈積泥砂與水的交界面裡活性較高的沈積泥砂，而此研究最後也證明了，底層泥砂是可以進行吸附跟脫附的作用，其在水體中的角色可以是磷的供應者或吸收者。

在營養物的控制因子方面，Redfield et al.於 1963 年的研究中認為磷也是水生物的營養鹽之一，在適當的光照與水溫條件下，藻類攝取磷以進行光合作用繁殖，藻類分子式中，C/N/P 莫耳比例為 106:16:1(重量比為 41:7.2:1)，簡稱為 Redfield ratio。Healey and Hendzel 於 1980 年及 Hecky et al.於 1993 年的研究中，指出若水中 N/P 重量比高於 7，則藻類生長的限制因子(limiting factor)為磷。在大多數湖泊及水庫中，限制磷對藻類生長比限制氮更有效，而 Chapra 在其 1997 年的水質模擬專書中指出，水生植物在從水體中吸收無機營養物其各成份在計量上呈現一個比例關係，而在氮與磷的比值上其 N:P 的比值在水中小於 7.2 時，則水體中之氮為水中生物的限制因子，反之則磷為限制因子。除此之外，磷元素的一個特質就是它可以比氮元素更強烈的吸附在顆粒態的泥砂上，而且其並未有以氣體存在的型態。

由以上的文獻回顧中，瞭解到集水區中天然土壤也是磷的來源之一，在控制優養化的因子中，以控制磷較為有效，而河川中溶解態磷與懸浮固體物濃度的關係並不大，但是泥砂是屬於吸附或脫附的狀態却又取決於溶解態磷濃度的影響，而集水區磷的輸出取決於懸浮固體物濃度所佔的比例，若河川中泥砂的比例偏高時，則顆粒態磷此時即更顯重要。

2.3 磷吸脫附研究

有關磷的吸、脫附行為研究中，Morrissey and Grismer 於 1999 年的研究中，用長時間尺度的吸脫附動力實驗以較客觀、真實的角度去瞭解慢吸脫附行為的真相，以丙酮、苯與甲苯氣相擴散吸附於高嶺石、伊萊石與蒙特石此三種黏土礦物中進行連續式吸脫附實驗。Pan et al.於 2002 年的研究中以尼羅河(Nile)為例，研究磷的吸、脫附行為，在其研究中顯示尼羅河至東地中海(East Mediterranean Sea)間水體中的顆粒態物質(particulate matter, PM)，會隨著所在的不同水體(表面海水、深層海水及河川水)而成為磷的供給(脫附)或吸收(吸附)者的雙重角色，其完全取決於比濃度(Specific Concentration)，比濃度是水相磷濃度 C 與磷平衡零濃度(zero



equilibrium P concentration, EPC_0)的比值 $\lambda(=C/EPC_0)$ ，其中 EPC_0 被定義為等溫吸附模式曲線與水相濃度軸交叉的溶解態濃度值。當 $\lambda > 1$ 時，此時 $C > EPC_0$ 顆粒態物質是呈現吸附的狀態；反之當 $\lambda < 1$ 時，則呈現脫附的狀態。Liu et al.於 2002 年的研究中，對於揚子江(即長江)河口與海岸潮汐淺灘區域範圍進行採樣並在實驗室中分析及探討正磷酸鹽($PO_4\text{-P}$)的吸附情形，在其研究中指出磷吸附在泥砂的過程大約發生在 0-10 小時內，然後就達到動態平衡，這個實驗中發現最大的吸附速率大約發生在 0-0.5 小時內，而視地域性的差異範圍大約在每小時 10.40–56.40 mg/kg。吸附的速率很明顯受到泥砂中細小顆粒($< 63 \mu\text{m}$)泥砂濃度之影響。等溫吸附曲線符合修正拉格密爾方程式，其吸附容量的範圍大約在 26.32 至 204.08 mg/kg。另外實驗的結果顯示出溫度、pH 值、鹽度都是很重要影響磷吸附的環境因子，而在磷吸附的變化是呈現 V 型的曲線。在 pH 值在 7-8 之間磷的吸附量是較低的；在低鹽度地區，磷吸附的量隨著鹽度的增加而明顯增加，但在鹽度超過千分之五之後有些微減少的傾向；而溫度也是一個影響吸附的重要因子，在其實驗中磷的吸附是與溫度呈線性關係。Harter 於 1968 年、Williams et al.於 1970 年及 Ku et al.於 1978 年的研究中，發現泥砂對於負荷量的影響，會隨著季節而在氧化還原勢能、pH 值及溫度更替等的條件下決定泥砂吸附平衡的控制關係。該更替也解釋了泥砂可以同時是來源(source)及抑制(sink)的不同角色。大部份的研究會聚焦於磷在厭氧狀態下的釋放。為了決定磷在氧厭在狀態下的行為，大部分早期的研究採用拉格密爾平衡方程式(Langmuir equilibrium equation)或者扶倫得里奇方程式(Freundlich equation)可以合理地以數學的方式描述氧化還原、pH 值及溫度對於泥砂吸附平衡的影響。

有關於泥砂吸附之研究中，Nash and Halliwell 於 2000 年的研究中，指出溶解與沖蝕的過程都可以傳輸及移動磷，沖蝕被定義為無法通過 $0.45\text{-}\mu\text{m}$ 濾網篩選的泥砂其物理性之傳輸；溶解則是溶解在水中的磷或者是依附在膠體材質可以通過 $0.45\text{-}\mu\text{m}$ 濾網篩選的磷之傳輸過程。生物標記是可被用來提高當前集水區內追蹤來源磷的方法，而識別出水中磷的來源是建立集水區整治改善策略所不可或缺的途徑。Karickhoff and Brown 於 1978 年的研究發現吸附係數與粒徑組成有很大的關係，即吸附係數為不同顆粒吸附作用的總體表現；而 Miller et al.於 1982 年及 Dong et al.於 1983 年的研究中，將集水區磷輸出量與人為開發面積及黏土含量關係推導出迴

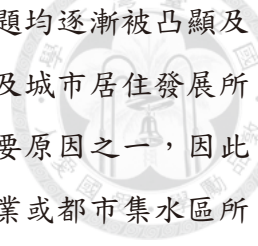
歸經驗式。該理論基礎認為小顆粒黏土具有吸附較多磷的能力；Gale et al.於 1994 年的研究以濕地作為滯留磷的一種方式，於研究中利用線性、扶倫得里奇和拉格密爾三種等溫吸附模式，分別以不同的濕地條件，包括在生物厭氧和非厭氧狀態下、人工濕地和天然濕地於不同的 pH 值條件下土壤對於磷的吸附情形，實驗結果發現扶倫得里奇等溫吸附模式相對於其它兩者具有較高的適用性。

由以上的研究中，可知水體中的泥砂可以同時為磷的供應者或吸收者，其完全取決於泥砂本身之顆粒大小及其所在之水體環境所決定。

2.4 河川污染物負荷量推估研究

有關河川污染負荷量研究，Warwick 於 1997 年的研究中，以 WASP5 對 Nevadad Carson River 做水質模擬，並探討非點源負荷量對河川的影響。Savenko 於 1999 年的研究中，曾對世界上重要河川輸出的懸浮固體與磷負荷量進行統計，發現平均的磷含量是 $1000\mu\text{g P/g SS}$ 。Furumai and Ohgaki 於 1989 年的研究中，指出在大部份的尖峰流量時，磷的濃度著地隨著流量的增加而增加。排水系統內磷的年負荷量基本是由重大的流量事件中可流動磷在表土中之存在量所決定。負荷量的推估必須建立在所有流量事件的密集採樣之基礎上，而且必須排除對於推估可能產生的顯著不確定性因素才能達成。為了促進不同研究間之比較，負荷量之推估必須總是包含信賴區間。

Fulweiler and Nixon 於 2005 年進行各種氮、磷不同型式之負荷量研究，其研究地點主要是由在集水區內分佈森林及低人口密度(80 people/km^2)的 Pawcatuck River 流域(764 km^2)接入淺河口 Narragansett Bay 為例，此研究中對於氮及磷的各種存在型式進行量測也在一年間的 80 多次在潮汐影響下量測河口懸浮固體物之濃度，並推估年負荷量，每年所輸出總氮中，溶解無機氮型式(NO_3^-)約佔了 83%，其餘是有機氮的型式，而顆粒態氮則佔了所有輸出的 17%；磷的輸出則主要由顆粒態型式為主，佔了全年輸出量的 67%、溶解態無機磷貢獻了 30%而溶解態有機磷則佔了 8%。這其中總氮與河川流量有強烈的迴歸關係，不足的資料可以利用線性內插的方式以河川流量來推估氮的濃度及年輸出量，但是磷就沒有這樣的行為特性，而其輸出量則必須從集水區來估算。



過去的幾十年，地面水體包含水庫、湖泊及海岸優養化問題均逐漸被凸顯及關心，目前點源污染已逐漸被防治，但是許多農業活動的演替及城市居住發展所產生的非點源污染已取而代之逐漸被視為造成水質優養化的主要原因之一，因此為了評估農業活動的更迭及管理措施對於地面水體之影響，農業或都市集水區所產生之流量、泥砂輸出量及營養物的負荷量的監測及量化是必要的，Gikas et al.於2006年利用美國農業部(USDA)所展 SWAT 模式在北希臘的一個山嶺/農業俱存其面積 1,349 km² 的集水區，利用 1998 年 5 月至 2000 年 1 月在集水區 9 個主要支流的採樣站之資料，模擬其水文歷線、泥砂、硝酸鹽及總磷之濃度歷線並經過模式之檢定、驗證，最後將三個治理策略應用於模式，模擬實際對於排出於地中海負荷量削減之成效。郭振泰等，於 2006 年的研究中，利用 CE-QUAL-RIV1 推估了翡翠水庫上游負荷量顯示汛期高流量期間所帶來的總磷負荷量約佔全年總磷負荷量之 80%-90%，並推估 2006 年全年由北勢溪出前進入翡翠水庫之總磷量約為 33.43 噸。



第三章 研究地點及採樣分析方法



3.1 研究地點介紹

翡翠水庫(Feitsui Reservoir)係臺灣的北部的的主要水庫之一，可以提供大台北地區每日約 630 萬民眾之民生用水，而本研究地點係位於其第二大支流鱧魚堀溪(Daiyujay Creek)集水區，採樣地點則位於該溪流銜接入北勢溪(Peishi Creek)主流前上游之大林橋(Da-Lin Bridge)。

3.1.1 地理位置及氣候

本研係位於北勢河流域上游翡翠水庫集水區內，翡翠水庫的集水區總面積約 303 平方公里，其中大致可以分為七個主要的支流，水庫上游的北勢河流域包含火燒樟溪、後坑子溪、金瓜寮溪、鱧魚堀溪及灣潭溪等支流，而本研究主要是以鱧魚堀溪為主，鱧魚堀溪之集水區約 50 平方公里，是翡翠水庫上游的第二大集水區，約佔翡翠水庫集水區總面積的 17%，水質採樣地點大林橋則位於支流鱧魚堀溪主流上，距與北勢溪匯流處上游約 600 公尺，且於不受翡翠水庫迴水之影響，其地理位置位於鱧魚堀溪較平直段，且位於鱧魚堀溪下游最末端之位置，在此採樣可掌握整個鱧魚堀溪集水區污染負荷量之情形。

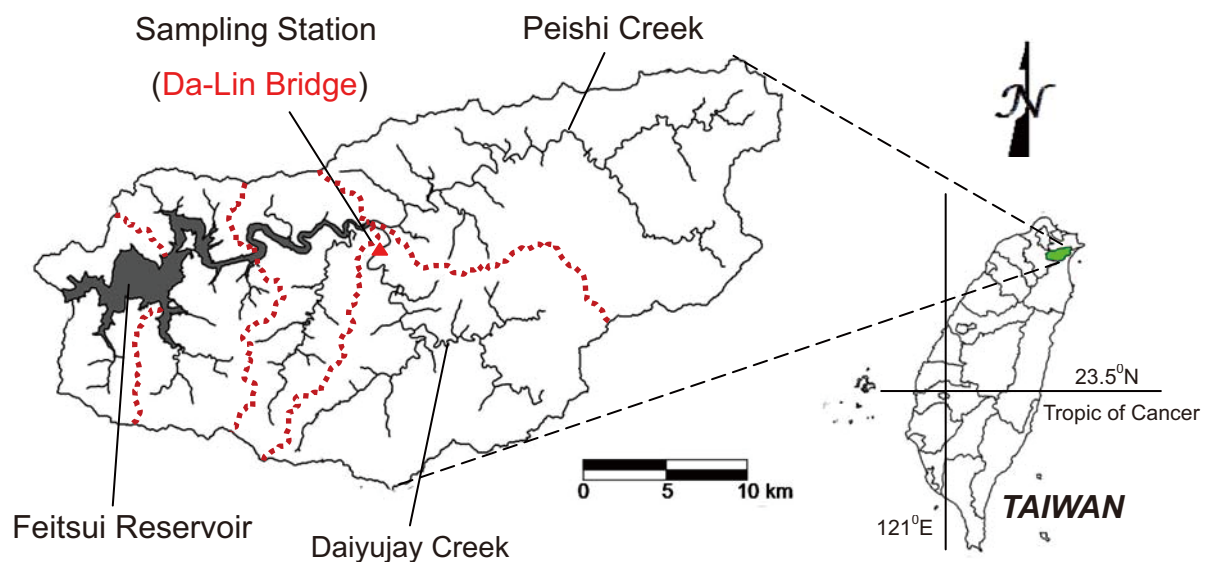


圖 3-1 研究採樣地點位置圖

臺灣的氣候主要是副熱帶季風氣候，冬季盛行東北季風潮濕多雨，夏季盛行之西南氣流，夏季盛行之西南氣流，因受雪山山脈之阻隔，對本區影響較小。本地區十月至一月間冷氣團從中國大陸地區南下到臺灣，造成大部份的天數均處於降雨的型態，而在夏季期間，此研究區域則受到颱風及暴雨的影響，常帶來可觀的豪雨。然而八月至十一月可稱為本研究地區之主要雨季。自 2002 年至 2011 年期間此地區之年降雨量平均為 3,405 公厘；然而此區之降雨就逐年之分佈型態而言，並非為均勻分佈之型態，主要是受上所述之季節性變化及颱風侵襲之不可預知的氣候型態所牽動。

3.1.2 集水區之使用現況

翡翠水庫上游之集水區有 85.9%的比例幾乎是森林，而農業、居住地及草地面積之分佈則分別佔集水區的 6.6%、1.1%及 2.6%。集水區內許多的茶園、菜園及稻田均分佈座落於河川及水庫之濱水地區，同時由於臺灣的副熱帶氣候，此地區的稻作每年可以收成兩次。也由於人為之活動在此地區頻繁的發生，因此對於農耕所必要使用的肥料及殺蟲劑之用量以及人為活動所產生之生活廢水，均不易獲得有效的控制。

北宜高速公路的開通後，臺北市到宜蘭縣之旅程時間也隨之大幅的減少了，其中對於此區地帶來無數的遊客旅次，相對的對於此地區的人口也有相對的提升，而翡翠水庫集水區的人口數在 2006 年時大約有 8,890 人，然而經由觀光客在假日產生的遊客數每日大約可以增加 3,000-5,000 人，在暑假期間超過 1,000 人數會留在當地過夜遊憩。先不考慮氣候的因素，遊客經過或停留在坪林地區觀光的人數均對於北勢溪及鱸魚堀溪產生相當數量的氮及磷負荷量。

自從北宜高速公路開通之後相關的水質監測持續的有在進行，從 2006 年 4 月至 2007 年 3 月此期間一年間之監測數據中，溶氧(DO)、懸浮固體物(SS)、總磷(TP)及氨氮(NH₃-N)的濃度大約分別為 7.9、3.39、0.017 及 0.033 mg/L。鱸魚堀溪的水質的控制則必須以這些監測資料為基礎來進行。

表3-1 鯉魚堀溪集水區自2006年4月至2007年3月之水質採樣資料

Year	Mon.	DO (mg/L)	SS (mg/L)	TP (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)
2006	Apr.	6.3	3.23	0.014	0.050
	May	7.0	2.68	0.016	0.035
	Jun.	8.0	7.38	0.015	0.033
	Jul.	6.9	3.50	0.064	0.040
	Aug.	7.9	2.35	0.018	0.038
	Sep.	7.9	6.90	0.012	0.033
	Oct.	8.5	2.60	0.011	0.042
	Nov.	8.4	3.15	0.014	0.035
	Dec.	8.9	2.10	0.012	0.024
2007	Jan.	8.7	1.65	0.012	0.020
	Feb.	8.4	2.55	0.010	0.025
	Mar.	8.4	2.60	0.011	0.023
Average		7.9	3.39	0.017	0.033

資料來源：整理自交通部臺灣區國道新建工程局網站

3.2 水質樣品之採集及保存

本研究主要之採樣作業均是在暴雨期間之高流量時期進行，因此不論是惡劣的氣候還是高漲的水位對於採樣均造成極大之考驗，另外由於採樣持續的時間均為整場暴雨之高流量期間，因此對於體力上的負荷及水質樣品之保存均是極大之考驗，因此本研究採樣的方式亦採用了有別於以往不同的方式來進行。

3.2.1 採樣方法

本研究之採樣主要分為兩個部分，第一個部分為高流量期間之時間序列採樣，主要目的是要採集整場暴雨之高流量期間之河川污染物濃度之時間序列變化；第二個部分是高流量期間污染物濃度在河道橫斷面之分佈情形。暴雨來臨有時是很迅速的，因此為了確保暴雨期間所有水位漲退過程的水質樣品均能夠掌握得到，

因此本研究在平時基流期即需將所有之採樣器材備妥，另外必須隨時追蹤翡翠水庫上游集水區之即時氣象資訊，以確保在獲知降雨訊息時能及時到達採樣地點並立即執行採樣，以確保整場暴雨之高流量期間之水質樣品均不予遺漏。

3.2.1.1 暴雨期河川水質採樣

暴雨之高流量期間，其水位較平常時期之水位為高，且因水位上漲時間及上漲速度掌握不易，因此水樣之採取不易以靠近或濱水之方式取得，因此本研究採樣選址擇定在有橫跨橋梁的地點，以遠離河道之橋上作業方式為主，本研究以一台 3.5 噸的貨車，並加以改裝配置一懸吊設備，如圖 3-2，以便懸吊載重達約 300 磅且符合 USGS 規格之鉛魚，採樣均由橋上懸垂至河川進行，並藉由貨車之重量及機械吊臂之作業，可以增加作業之穩定性，因高流量期間河川之流速均比平常高出許多，若由人力操作採樣設備恐因作業期間過長造成人員之體力無法負荷，同時可降低高流量期採樣之不確定性因素，以確保採樣之作業順利。

水質採樣之方式，主要是應用鉛魚之重量，並將取樣水管固定在鉛魚上，如圖 3-3，如此一來可以利用吊車上之懸吊系統設定欲抽水取樣之位置及定點，並輔之以小型抽水機取樣，水樣可以直接在橋上獲得，本研究實際以吊車吊掛小型抽水機及利用水管固定於鉛魚定點取樣之操作情形，如圖 3-4。



圖 3-2 高流量時期採樣使用之貨車與懸吊設備



圖 3-3 水質採樣前設備之測試及準備情形



圖 3-4 桑美颱風期間現場水質採樣

3.2.1.2 河川時間序列採樣

本研究主要著重在高流量時期，在臺灣雨季來臨及颱風侵襲發生時間之變化性相當大，並無一定之規律性，然而確是水資源之主要來源，本研究主要即在採集高流量時期之水質資料以彌補一般僅在平常時期採樣所短缺之資訊，本研究最主要的不同就在於高流量期間之採樣，其水質之資料亦是目前的相關研究裡最缺乏的一部份，因為高流量時期流量之變化相當的劇烈，其水量及水質在每分鐘及每小時間之變化量均相當大，但宥於採樣仍無法以連續性地來進行，其必需耗費相當大的成本，且實際在暴雨期採樣時，因河川之流速相當快，對於採樣設備及作業人員均有相當大的風險，因此本研究所執行的採樣基於以上之考量，採用了兩種不同的時間間距，分別採用了 15 分鐘及 1 小時的時間間距來進行採樣，主要是係考量暴雨期之時間較短，通常歷時最長也不超過一日，因此必須縮短採樣時間間距，方能有效掌握暴雨期之水質變化情形，最後決定採用 15 分鐘之時間間距來進行採樣；但是在颱風期間，其歷時最短可能一日，最長也可能到達三、四日

甚至更長，因此考量人力體能及採樣安全所能負擔之限制條件，最後採 1 小時之時間間距來進行採樣。

此部分採樣主要採集整場暴雨之高流量期間河川污染物濃度之時間序列變化情形，因此是以定點、定時間間距之方式來採樣。本研究即在鱧魚堀溪本流之大林橋以定點且定時間間距之方式在河川之中點採集水質樣品，其採樣時間為整場暴雨高流量期河川水位之漲退過程，每組採樣完成時即立即在現場依水質樣品之保存方法予以保存。

3.2.1.3 河川橫斷面採樣

以往在進行流速的量測時，若將河道垂直區分為若干個子斷面時，在各子斷面間決定河道垂線平均流速之方法有(1)一點法；(2)二點法；(3)三點法；流速面積法等幾種常見之方法。首先由上述等各方法求得子斷面的平均流速，再以平均流速資料乘以河道子斷面面積，即可求得各子斷面之流量；其河道之流量即為其子斷面流量的總和。

本研究為瞭解磷濃度於高流量期在全河道斷面之分佈情形，因此參採流量之量測方式，在河道之橫向距離採每 5 公尺之間隔區分一子斷面，而將河道區分為若干個子斷面，並在每個子斷面中點的垂線上，依水深之深淺不同，以等間距多點量測之方式，分別以抽水設備在各垂線上抽取一點到五點不等之水樣，其方式等同於流速之測定方式，唯一不同在於非量測流速而是抽取水樣進行分析，以此相較於以往更為密集之採樣方式，以實際瞭解溶解態磷、顆粒態磷及總磷濃度在河川垂線各縱斷面之分佈情形，另外更進一步可以瞭解於高流量期間在河道全斷面之分佈情形，如圖 3-5。

另外為了在測得河道全斷面污染物濃度之同時，亦可以由所測得之資料推算得全河道斷面之溶解態磷、顆粒態磷及總磷之總磷荷量，因此本研究採中斷面法 (Mid-section method) 推算負荷量。渠道斷面由數個子斷面所組成，因此需推估各子斷面之污染物平均濃度 \bar{C}_n 及子斷面斷面積 a_n 以推求各子斷面之負荷量 l_n ，如(3-1)式所示：



$$l_n = \bar{C}_n \cdot \bar{u}_n \cdot a_n = \bar{C}_n \cdot q_n \quad (3-1)$$

其中：

l_n = 子断面負荷量(g/s)；

\bar{C}_n = 平均濃度(mg/L)；

\bar{u}_n = 平均流速(m/s)；

a_n = 子斷面積(m²)；

q_n = 子断面流量(m³/s)。

另外，河川全断面之總負荷量 L 即為各子断面負荷量 l_n 之總和，如(3-2)式所示。

$$L = \sum_{n=1}^n l_n = \sum_{n=1}^n \bar{C}_n \cdot q_n \quad (3-2)$$

其中：

L = 全断面總負荷量(g/s)；

l_n = 子断面負荷量(g/s)；

\bar{C}_n = 子断面平均濃度(mg/L)；

q_n = 子断面流量(m³/s)。

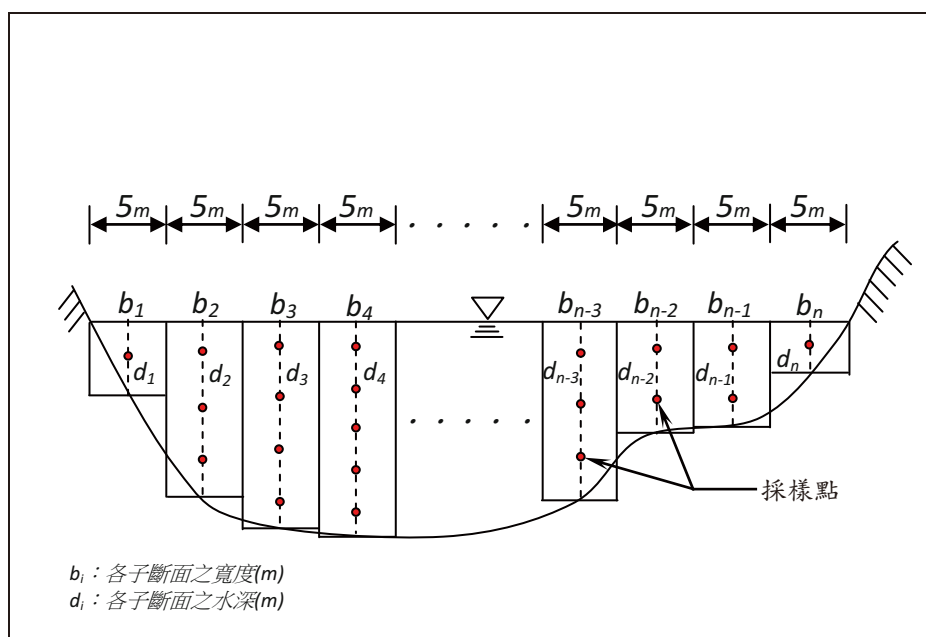


圖 3-5 以中斷面法採取水樣示意圖



3.2.2 水樣保存方法

水樣會因化學或生物性質而隨著時間有所有變化，故採樣與檢驗間隔的時間不宜太長，如間隔時間較短，所得之結果與實際情況差異較小。但因暴雨採樣經常需要一段時間進行的過程，在水質採樣的過程中及運送到分析之前則需以適當方法保存水樣延緩其產生變化，一般保存方法有 *pH* 控制、冷藏或添加試劑等。本研究則是使用 *pH* 控制和冷藏二項保存方法，其保存方法是根據環境保護署公告「水質檢測方法總則」(NIEA W102.51C)進行樣品保存。

本研究將著重在河川水體水質項目的懸浮固體量(SS)、總磷(TP)及顆粒態磷(PP)及溶解態磷(DP)等項目，以作為建立高效率河川污染物負荷量推估方法時所需之數據資料，而針對本研究所檢測之水質項目，列出使用的需水量和保存方法如表 3-2 所示。

表3-2 水質項目保存方法及需水量

檢驗項目	水樣需要量 (mL)	容器	保存方法	保存期限
懸浮固體	500	抗酸性之玻璃或塑膠瓶	暗處，4℃ 冷藏	7天
總磷	100	以 1+1 熱鹽酸洗淨之玻璃瓶	加硫酸使水樣 <i>pH</i> < 2，暗處，4℃ 冷藏	7 天（若為檢測正磷酸鹽，則無須添加硫酸，且須於 48 小時內進行檢測）
磷酸鹽	100	以 1+1 硝酸洗淨之玻璃瓶	用濃硫酸將樣品酸化至 <i>pH</i> 值為 1.5 至 2.0，並於 4℃ 下貯存	48小時

資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所(網址：<http://www.niea.gov.tw/>)

3.3 水質樣品之分析

本研究之採樣主要是分析懸浮固體(SS)、總磷(TP)、顆粒態磷(PP)及溶解態磷(DP)，所有的樣品將被區分為三個部分，第一部分是既有之樣品，第二及第三部分則依是否可以通過 0.45- μm 網目之濾膜來區分，可通過者為第二部分，其餘為第

三部分。懸浮固體及總磷之分析是利用第一部分既有採得之樣本來檢測獲得，而溶解態磷則是由第二部分的樣品來檢測得，第三部份則屬不可通過 0.45- μm 濾膜，其屬於顆粒態磷濃度(C_p)部分，則可以減化用第一部分求得之總磷濃度(C_T)減去溶解態磷之濃度(C_d)來求得。水質檢驗方面則依照行政院環境保護署最新頒佈的水質標準檢測方法，進行水質項目分析和檢驗，如表 3-3。

表3-3 水質項目檢驗方法

水質分析項目	檢驗方法
懸浮固體(SS)	水中總溶解固體及懸浮固體檢測方法-103°C~105°C 乾燥 NIEA W210.56A
磷(總磷TP、溶解態磷DP、顆粒態磷PP)	水中磷檢測方法-分光光度計/維生素丙法 NIEA W427.53B

資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所(網址：<http://www.niea.gov.tw/>)

3.3.1 懸浮固體物之檢測

濾膜在實驗實施前必須先予以準備，將濾膜皺面朝上鋪於過濾裝置上，打開抽氣裝置，連續各以 20 mL 試劑水沖洗 3 次，繼續抽氣至除去所有之水分，將濾膜取下置於圓盤上，移入烘箱中以 103~105°C 烘乾 1 小時，再將之取出移入乾燥器中冷卻，待其恆重後加以稱重，然後將攪拌均勻之水樣以此已知重量之濾膜過濾，再將濾膜移入 103~105°C 烘箱中乾燥至恆重，其所增加之重量即為懸浮固體重。其懸浮固體之計算關係式，以(3-3)式表示。

$$SS = \frac{(C - D) \times 1000}{V} \quad (3-3)$$

其中：

C = 懸浮固體及濾膜重 (g)；

D = 濾膜重 (g)；

V = 樣品體積 (L)。

3.3.2 水中磷之檢測

水中總磷之檢測，分析之第一步，必須將水樣以硫酸、過硫酸鹽消化處理，使其中之磷轉變為正磷酸鹽之形式存在後，第二步驟則再加入鉬酸銨(ammonium molybdate)、酒石酸銻鉀(antimony potassium tartrate)，使其與正磷酸鹽作用生成一雜多酸-磷鉬酸(phosphomolybdic acid)，經維生素丙(ascorbic acid)還原為藍色複合物鉬藍(molybdenum blue)，以分光光度計(spectrophotometer)於波長 880nm 處測其吸光度定量之。在此試驗，因為只有正磷酸鹽可以產生藍色反應，因此水樣如未經消化處理，所測得僅為正磷酸鹽之含量。如要藉由吸光度定出磷的濃度，必須先建置檢量線，檢量線的建置是分別精取 0.00、5.00、10.00、20.00、30.00 及 50.00 mL 磷標準溶液(I)(即 $C=0.5 \text{ mg/L}$)或磷標準溶液(II)(即 $C=0.05 \text{ mg/L}$)或其他適合濃度之磷溶液稀釋至 50.0 mL，依水樣相同之步驟操作，讀取 880 nm 之吸光度(absorbance)，繪製磷含量(μg)-吸光度之檢量線，即可藉由檢量線定出磷的濃度，本研究水質分析之流程，如圖 3-6。

溶解態磷濃度同樣也是用上述檢測總磷的方式求得，唯一的不同是在於水質樣品是否有先通過 0.45- μm 濾膜過濾，有經過濾膜過濾過的水樣，所檢測得的即是溶解態磷的濃度，另外顆粒態磷濃度則是用總磷濃度減去溶解態磷濃度求得。如(3-4)式所示。

$$C_p = C_T - C_d \quad (3-4)$$

其中：

C_T = 總磷濃度(mg/L)；

C_p = 顆粒態磷濃度(mg/L)；

C_d = 溶解態磷濃度(mg/L)。

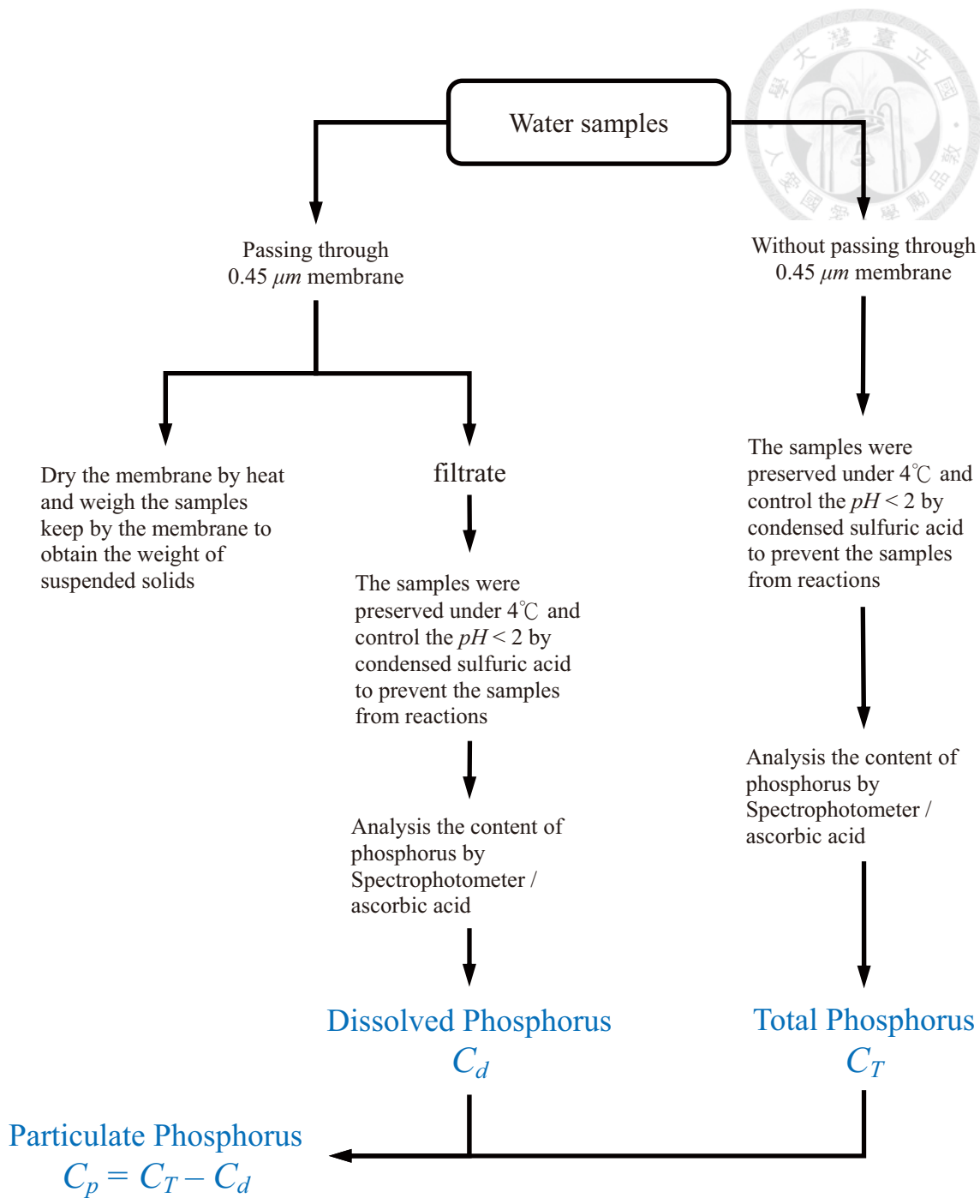


圖 3-6 水中磷檢測之分析流程圖

第四章 高流量時期河川中磷負荷量推估

磷是所有生命不可獲缺的元素，這意謂著欲管理管水體優養的情形，則水體中(例如：水庫或湖泊)營養物的總量必須加以控制，直到水中生物的數量得到抑制為止，因此水體上游的河川水質就顯得非常的重要。本研究中磷是水質優養管理的主要營養物，所以建立磷在河川中負荷量推估的方法，以充分了解河川中磷負荷量的變化情形，才有辦法對磷的輸出做進一步的控制。本章先對於磷的基本分類及傳輸機制進行介紹，而後將重點著重在於了解高流量期間懸浮固體物、溶解態磷、顆粒態磷及總磷濃度之變化情形，並引入等溫吸附模式建立溶解態磷濃度與泥砂吸附量的關係，後續若測得溶解態磷濃度及懸浮固體物濃度即可利用此建立之關係用以推估顆粒態磷濃度，並進而應用於高流量期磷負荷量的推估。

4.1 河川磷的傳輸

磷在開放或封閉水體中的傳輸的過程，其來源依區域可分為外部負荷(external loading)及內部負荷(internal loading)二部份，外部負荷泛指由點源污染(工廠及污水處理廠等)及非點源污染(土壤沖蝕、降雨及地下水等)所產生之磷匯集進入水體系統之部分；內部負荷則是磷滯留在水體內部的沈積泥砂裡進而傳輸進入水體者。磷在水體中傳輸循環示意圖，如圖 4-1 所示。

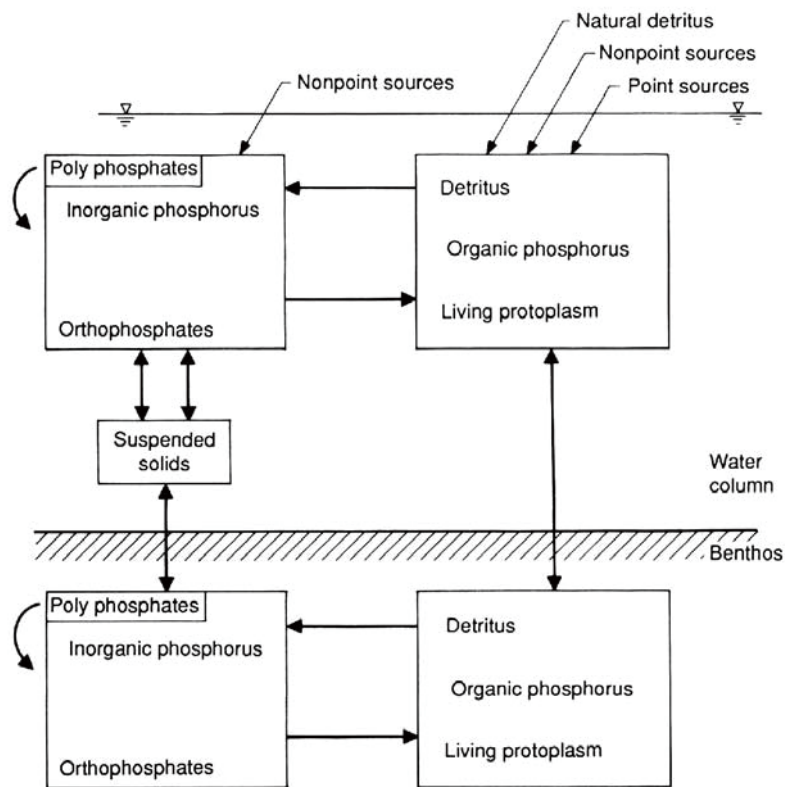
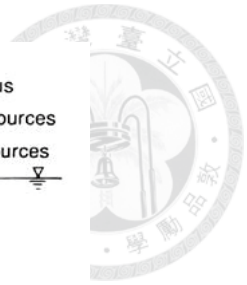


圖 4-1 磷在水體中傳輸循環示意圖(Maidment et al.,1993)

本研究則著重於磷在高流量時期傳輸情形的研究。當水位高漲時，河川的流速極高，所以所有輸入的營養物均瞬速的分散到整個河川的斷面，相較於內部負荷必須藉由水體內濃度之差異性而逐漸釋放，此高流量期間河川中之營養物濃度迅速上升內部負荷則可以予以忽略。因此高流量時期之磷傳輸可以減化成為磷的吸附及脫附的作用，如圖 4-2。

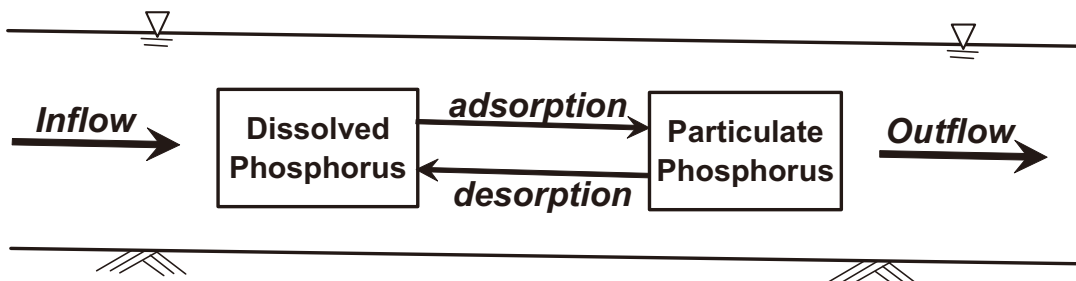
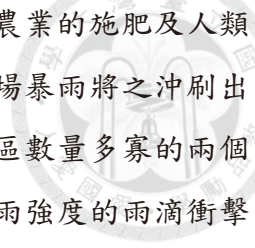


圖 4-2 高流量時期河川磷的傳輸



河川中大部分磷的來源都是來自岩石及土壤的礦化作用、農業的施肥及人類的活動所產生。這些營養物平常均被滯留在集水區內直到下一場暴雨將之沖刷出進入河川。集水區的坡度及降雨強度是影響著磷被沖蝕出集水區數量多寡的兩個重要因子，降雨強度影響著雨滴衝擊表土的衝擊能量，較高降雨強度的雨滴衝擊在表土會造成較多數量的營養物從集水區沖刷出來。再者，集水區的坡度並不只有影響營養物傳輸的流下速度，營養物從集水區移動到河川，其流經的距離越長營養物累積的數量也越多。全年大約有 70-90%的磷在高流量期由集水區輸出，但是集水區內主要提供磷輸出的面積大約只佔全部集水區面積的 10%。如果有相當多的農業或畜牧活動在集水區內作業，則這些活動通常就是磷的主要來源。

植物經由吸收水中的營養物而獲得而生長的必要養份，如果所有成份的營養物供給均是足夠且不予潰乏的情形下，則植物的生長將面臨無法控制的景象。各種成份的營養物受到植物所吸收時都是成一定的比例，因此如果要利用營養物的供給來控制植物的生成的話，則以限制比例中最缺少的營養物濃度，對於營養物所需控制的量可以達到最少，但是其仰制植物生長的量卻可以達到最大。因此為了控制植物的生長，第一步就是要確認不同營養物可被獲取吸收的比例，並確定出幾種可以最終控制植物數量不斷提高的營養物成份，其在優養的管理是很重要的一環。最簡單的衡量準則即是在生態環境中氮(N)與磷(P)被植物吸收的比，其比值通常是 7.2，因此只要 N/P 在水中的比值小於 7.2，則顯示氮在此生態環境中屬於被植物所吸收的營養物中之控制養分，所以只要持續限制氮在此生態環境中的量，即可以持續仰制植物的成長量(Chapra, 1997)。

鱧魚堀溪流域其年總氮(TN)及總磷(TP)的輸出量約略分別為 20,132 與 1,720 kg/ha，其總氮約為總磷輸出量的 12 倍($TN/TP \doteq 12 > 7.2$)，其代表了此生態環境中氮是過量的營養物，所以其植物存在的總量受到總磷輸出量的多寡所控制。

4.2 磷的分類

總磷(TP)通常是由兩個主要成分所組成，分別為溶解態磷及顆粒態磷，溶解態磷是由幾種型式所組成，包括了正磷酸鹽(orthophosphate)(即反應性磷 DRP(dissolved reactive phosphorus)，如果存在多磷酸鹽(polyphosphates)則轉換為正

磷酸鹽)及複合溶解有機磷(complex dissolved organic P), 其中最重要的就是可由浮游植物所吸收的溶解反應性磷; 另外顆粒態磷則是以土壤顆粒及其它不可過 0.45 μm 篩之顆粒態磷, 其由幾主要種主要型式組成, 包括了由無機粒態磷(inorganic PP)及有機顆粒態磷(organic PP)所組成, 而有機顆粒態磷又包括了殘屑(detritus)及浮游植物(phytoplankton), 各種型態磷存在水體中之分類, 如圖 4-3。各種型態存在的磷在水體中之反應及循環情形, 則如圖 4-4 所示, 另外圖中以粗黑線顯示的循環迴圈, 即為主要磷生產與分解的生命循環。

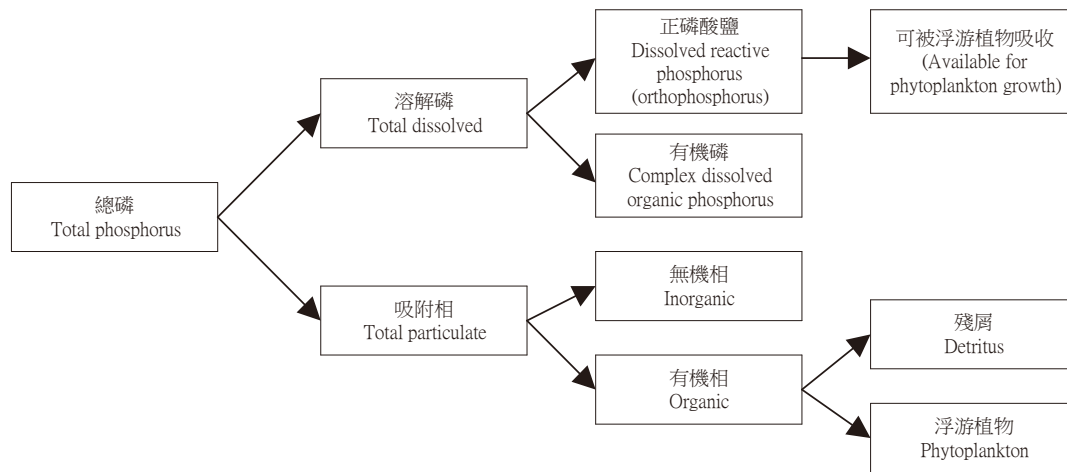


圖 4-3 磷在水體中存在的形式(Thomann et al.,1987)

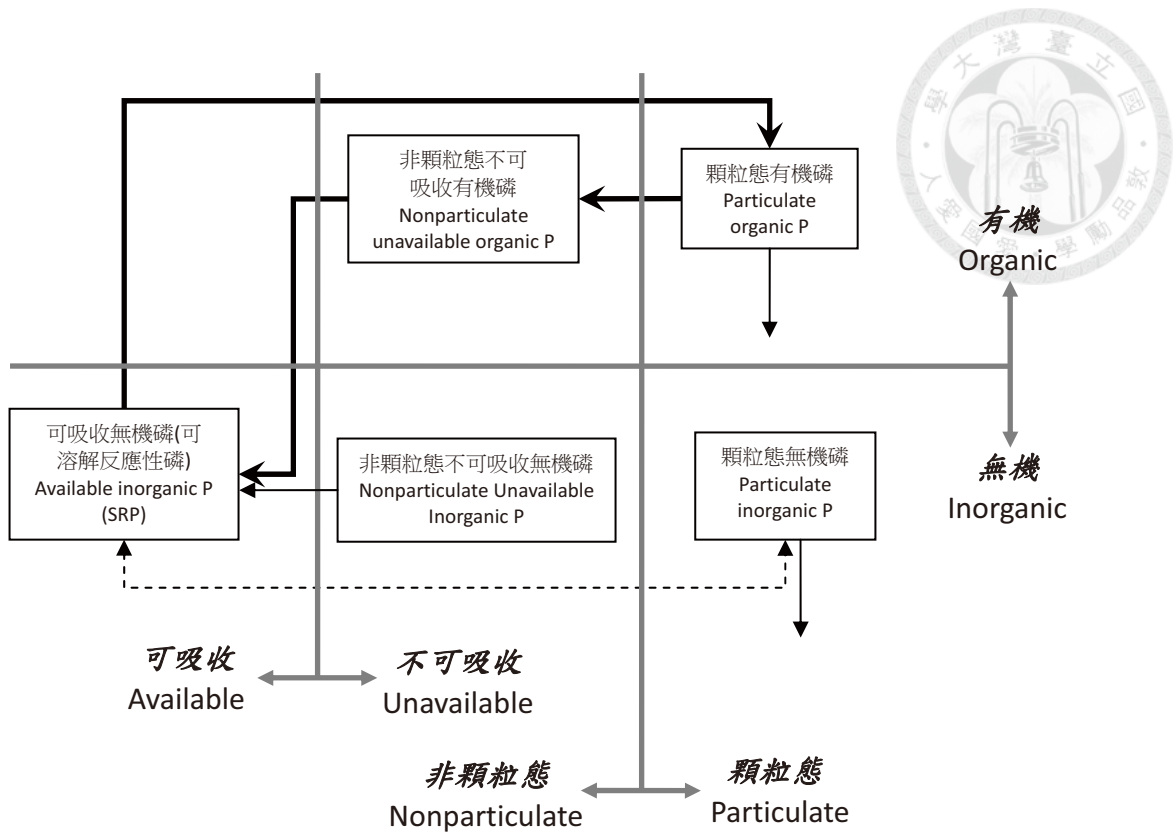


圖 4-4 各種型態存在的磷在水體中之反應及循環情形(Chapra, 1997)

本研究的最主要目的就是確認在河川中顆粒態磷及溶解態磷所存在的比例關係，並研究磷在高流量高水位時其傳輸的行為。本研究並假設吸附及脫附達到平衡的動態過程的耗時是很迅速的，在分析時並將磷主要區分成顆粒相及溶解相，因此總磷(TP)、顆粒態磷(PP)及溶解態磷(DP)濃度可以表示如(4-1)式，亦即(3-4)式：

$$C_T = C_p + C_d \quad (4-1)$$

並利用 4.3 節所介紹之等溫吸附模式來建立溶解態磷與泥砂比吸附量之關係，並應用於後續負荷量之推估。

4.3 等溫吸附模式

總磷(TP)是的其中一個組成主要成份就是顆粒態磷(PP)，以顆粒型態存在的磷幾乎都是吸附在懸浮固體物顆粒上磷的量。吸附主要發生在固體-液體(solid-liquid)的交界面上，而溶液的濃度則深深地影響著固體吸附磷的能力。吸附和脫附的程

序會彼此不斷地進行直到顆粒態磷及溶解態磷之濃度達到穩定，這也意謂著吸附及脫附兩者的速率達到平衡，即此時兩者之速度相等。這個平衡狀況在大部份的化學物質中，大約均可以在幾分鐘到幾個小時內完成，其中磷也包含在內。在固定溫度，但不同濃度環境條件下一系列這些類型的平衡行為被稱為等溫吸附 (sorption isotherm)，吸附是一種發生在兩相(固-氣或固-液)間物質的累積，有許多的吸附系統可以被定義，其中包含了氣體吸附在固體上和液體吸附在固體上兩種型態(Clark, 2009)，而幾種數學模式已經被發展出來用來模擬不同濃度下的吸附平衡行為。等溫吸附模式可以用來區分溶解態磷與顆粒態磷間的關係。吸附在物理上的意義為在溶解中分子撞擊到固體的表面，而依附成為固體一份子的現象。吸附實驗所收集之數據表示在一特定溫度和壓力下吸附劑的吸附能力；雖然有不少的吸附理論可用來表示吸附的現象，卻沒有通用的理論來描述所有的吸附作用，不過一般在高、低不同濃度下較常被使用的數學吸附模式有—(1)Linear isotherm；(2)Freundlich isotherm；(3)Langmuir isotherm。茲敘述如下。

1. 線性等溫吸附模式 (Linear isotherm)：

線性等溫吸附模式是由 Travis 和 Etnier 於 1981 年提出的，假設單位重量吸附劑所吸附物質之重量和吸附物質的平衡濃度之間呈線性關係來推估(Reynolds, 1992)，在低濃度時，線性等溫吸附模式可以將此分配顯示的相當不錯，其方程式如下：

$$v = K_d \cdot C_d \quad (4-2)$$

其中：

$$v = \frac{X}{m} = \text{單位重量吸附劑所吸附物質之重量(mg/mg)}$$

X = 被吸附物質之濃度(mg/L)；

m = 懸浮固體物的濃度(mg/L)；

C_d = 吸附物質的平衡濃度(mg/L)；

K_d = 分配係數(L/mg)。

2. 拉格密爾等溫吸附模式 (Langmuir isotherm)：



拉格密爾等溫吸附模式(Langmuir 1916)被用在溶液之濃度較高之情況時,其吸附之動力方程式為:

$$\frac{dC_p}{dt} = m \frac{dv}{dt} = k_1 m C_d (v_m - v) - k_2 m v \quad (4-3)$$

其中:

C_p = 顆粒態磷濃度(mg/L);

C_d = 吸附物質的平衡濃度(mg/L);

m = 懸浮固體物的濃度(mg/L);

v_m = 溶質的最大吸附量(mg/mg);

k_1 = 吸附係數 ($L \cdot mg^{-1} \cdot t^{-1}$);

k_2 = 脫附係數(t^{-1})。

吸附動力方程式顯示吸附速率 dv/dt 是與 $C_d(v_m - v)$ 成正比,其係溶解態磷乘上殘餘吸附量(residual adsorption)。另外脫附速率與已被泥砂吸附磷的量呈負相關,因此當吸附與脫附的速率達到平衡時,即 $dv/dt=0$ 時,則可由(4-3)式化簡成(4-4)式,即一般常見拉格密爾等溫吸附模式之表現型式,可表示如下:

$$v = \frac{v_m C_d}{K_m + C_d} \quad (4-4)$$

其中:

v = 單位重量吸附劑所吸附物質之重量(mg/mg);

X = 被吸附物質之濃度(mg/L);

m = 懸浮固體物的濃度(mg/L);

C_d = 吸附物質的平衡濃度(mg/L);

v_m = 最大的溶質吸附量(mg/mg);

$K_m = k_2/k_1$ = 係數(mg/L)。

上述拉格密爾等溫吸附模式是由 Langmuir 於 1918 年所提出,之後經由 Sposito 利用統計學並配合離子交換反應模式的觀點,使用以下三個更嚴謹的假設條件推論出拉格密爾等溫吸附模式(Reynolds, 1992),概述如下:

(1) 吸附能量是固定的,其與固體表面覆蓋的程度無關(均勻的表面)。



- (2) 吸附在專一之吸附位置，與其它吸附物質之間沒有反應。
- (3) 最大吸附量為完整之單層分子吸附所有吸附劑表面。

3. 扶倫得里奇等溫吸附模式(Freundlich isotherm)：

扶倫得里奇等溫吸附模式是由 Freundlich 於 1926 年提出，而後由 Sposito 以較嚴謹的假設從離子交換反應推導出扶倫得里奇等溫吸附模式(Reynolds, 1992)，並指出經驗係數 k_f 、 n 可以正確地描述吸附劑的不均質特性，而其假設如下：

吸附位置劃分成幾個等級，由所含位址數及相關之親和力而定，對於任一等級之吸附均遵循扶倫得理奇等溫吸附模式，扶倫得里奇等溫吸附模式可由下式表示之：

$$v = k_f C_d^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (4-5)$$

其中：

v = 單位重量吸附劑所吸附物質之重量(mg/mg)；

X = 被吸附物質之濃度(mg/L)；

m = 懸浮固體物的濃度(mg/L)；

k_f = 係數(L/mg)；

n = 經驗常；

C_d = 吸附物質的平衡濃度(mg/L)。

4.4 磷負荷量之推估方法

在河川的高流量時期，因為水流所產生較平常強烈之紊動，加速了磷濃度在河川中的混合程度，因此在進行這個研究時先假設溶解態磷的濃度在全河道斷面已充份且均勻地混合，因此所採得之水質樣品代表了採樣時全河川斷面之溶解磷濃度。本研究是在整場暴雨事件之期間 T 內，以時間間距 dt 取得水質濃度採樣資料。最後，估算在整場暴雨或颱風事件 $T(seconds)$ 之期間內，河川全斷面所輸出磷的總量可表示為 $W_T (grams)$ ，若考慮係連續性採樣，則 W_T 可以由對於 T 期間積分求得，以(4-6)式表示：



$$\begin{aligned}W_T &= \int_0^T L(t) dt = \int_0^T Q(t) C_T(t) dt \\ &= \int_0^T Q(t) [v(t) \cdot m(t) + C_d(t)] dt\end{aligned}\quad (4-6)$$

其中：

$L(t)$ =在時間 t 時磷的負荷量(g/s)；

$Q(t)$ =在時間 t 時河川斷面之流量(m^3/s)；

$C_T(t)$ =在時間 t 時之總磷濃度(mg/L)；

$v(t)$ =在時間 t 時之比吸附量(mg/mg)；

$m(t)$ =在時間 t 時之懸浮固體物濃度(mg/L)；

$C_d(t)$ =在時間 t 時之溶解態磷濃度(mg/L)。

考量整場颱風或暴雨事件期間，水質樣品是採定時間間距 Δt 來進行採樣，因此總磷在整場暴雨或颱風事件 T (seconds)之期間內，河川全斷面所輸出磷的總量 W_T (grams)，可以將(4-6)式以離散型式表示如(4-7)式表示：

$$W_T = \left[\sum_{i=0}^N Q_i \cdot C_{T(i)} \right] \Delta t = \left[\sum_{i=0}^N Q_i \cdot (v_i \cdot m_i + C_{d(i)}) \right] \Delta t \quad (4-7)$$

其中：

$N (=T/\Delta t)$ =採樣的頻率或次數(次)；

i =依時間序列採樣之樣品編號($i=0 \sim N$)；

Q_i =在採集樣品 i 時的河川斷面之流量(m^3/s)；

$C_T(i)$ =樣品 i 的總磷濃度(mg/L)；

$v(i)$ =樣品 i 的比吸附量(mg/mg)；

m_i =樣品 i 的懸浮固體物濃度(mg/L)；

$C_d(i)$ =樣品 i 的溶解態磷濃度(mg/L)。

目前之水質採樣及分析一般都僅能以每月或每季數次為基礎，這也顯示出大部分時間的水質資料都是非常缺乏，也因此推估負荷量時，大都會利用既有的採樣資料所推算之負荷量(loading)資料與流量(discharge)間之線性關係建立關係式，而缺乏水質資料部分之負荷量資料則是採用線性內插的方式來推估，以補足水質資料之缺漏仍可推估負荷量，而此關係式一般是以(4-8)式之型式來表示。



$$L_i = a \cdot Q_i^b$$

(4-8)

其中 a 、 b 為係數，利用上式之線性關係式可輕易地由流量推估求得總磷之濃度(Hilton et al. 2002; Bowes et al. 2008)。

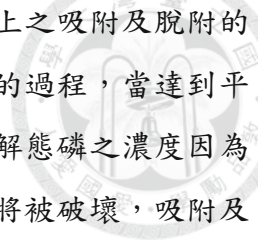
4.5 分析模擬結果

經由本章第 4.1 至 4.4 節對於磷之基本傳輸、分類與等溫吸附及負荷量推估等基本理論之介紹，本節主要將前述之方法實際應用在鱧魚堀溪主流上大林橋所橫跨斷面磷負荷量之推估，並分別比較了平常時期與高流量時期不同狀下態磷(包含總磷、顆粒態磷及溶解態磷)傳輸之分配情形，以做為本方法未來廣泛應用在磷負荷量推估之重要參考。

4.5.1 磷之吸/脫附動力

依照高流量時期全程採樣的結果，發現懸浮固體物及總磷之濃度變化在河川水位上漲之初期至洪峰出現時，其濃度急劇上漲直至洪峰出現之後，則其濃度急跌並逐漸回復到洪峰上漲前之基流濃度，本研究分別在 2006 年採得兩場降雨事件高流量期間之濃度變化情形，一場是在 2006 年 6 月 9 日的暴雨，另外一場則是在碧利斯颱風侵襲臺灣期間，在碧利斯颱風的事件中，河川中之懸浮固體物濃度明顯升高，其所測得之最高濃度達 169 mg/L，相對於 6 月 9 日暴雨所測得之懸浮固體物之最大濃度為 25.6 mg/L，其間之差距達 6.6 倍，亦顯示出碧利斯颱風期間大量的泥砂由集水區沖蝕出進入河川，在總磷濃度方面，碧利斯颱風期間所測得之最大總磷濃度為 0.956 mg/L，而 6 月 9 日暴雨之所測得之最大總磷濃度則為 0.129 mg/L，其兩者間之差距達 7.41 倍，亦顯示出高流量期間河川中總磷濃度有伴隨懸浮固體物濃度升高之趨勢，惟碧利斯颱風之水質樣品採樣期間，因為惡劣之氣候影響，導致以每小時進行之採樣曾因此停止了 15 個小時，其相關採樣結果，如圖 4-5 及圖 4-6。

為了分析磷在高流量時期之傳輸行為，這兩場事件均取出部分之水質樣品進行分析，其中 6 月 9 日的水質樣品在其自河川採集後的 6、14 及 16 小時後分別分析懸浮固體物、總磷、溶解態磷及顆粒態磷濃度之變化。就分析結果而言，初期



溶解態磷之濃度大於顆粒態磷濃度，而此期間磷在懸浮固體物上之吸附及脫附的作用持續在進行，直到兩者達到平衡。吸附及脫附是一個動態的過程，當達到平衡的時候，吸附的速率與脫附的速率將達到相同，但是只要溶解態磷之濃度因為外在的環境或其它原因產生變化，則吸附與脫附間之平衡狀態將被破壞，吸附及脫附之速率將因溶解磷的濃度改變而產生變化，當溶解磷濃度變大時，吸附速率會大於脫附速率，但是當溶解態磷濃度變小時吸附速率則會小於脫附速率，然而吸、脫附任何的速率變化之動態行為最終仍會重新達到一個新的平衡狀態。以 6 月 9 日暴雨的研究而言，溶解態磷及顆粒態磷在採樣後的 16 個小時後，其濃度之變化率均小於 1% 已達到穩定狀態。

另外一個在碧利斯颱風期間的案例，則以同樣的方式在其水樣自河川採集後的 4、6、8、16、20 及 36 小時後分別分析其懸浮固體物、總磷、溶解態磷及顆粒態磷濃度之變化，在這一個案例中，初期顆粒態磷濃度大於溶解態磷濃度，隨後，吸、脫附最終達到平衡，溶解態磷及顆粒態磷濃度在採樣的 16 個小時後，其濃度之變化率幾乎都小於 1%，已達到穩定狀態，與 6 月 9 日暴雨相同的情形亦發生在這一個案例中。兩個案例中，泥砂之吸、脫附之作用均在採樣的 16 個小時之後達到平衡的狀態，而碧利斯颱風的懸浮固體物濃度偏高，因此顆粒態磷為總磷中之主要的成份。由本研究中高流量期採樣之水質樣品在保存不同之時距後總磷、顆粒態磷及溶解態磷濃度之變化最後均會達到一個穩定平衡狀態，且此狀態依兩降雨事件之分析結果，大約均可在採樣後的 16 小時後達到平衡狀態，其相關之分析結果，如圖 4-7。

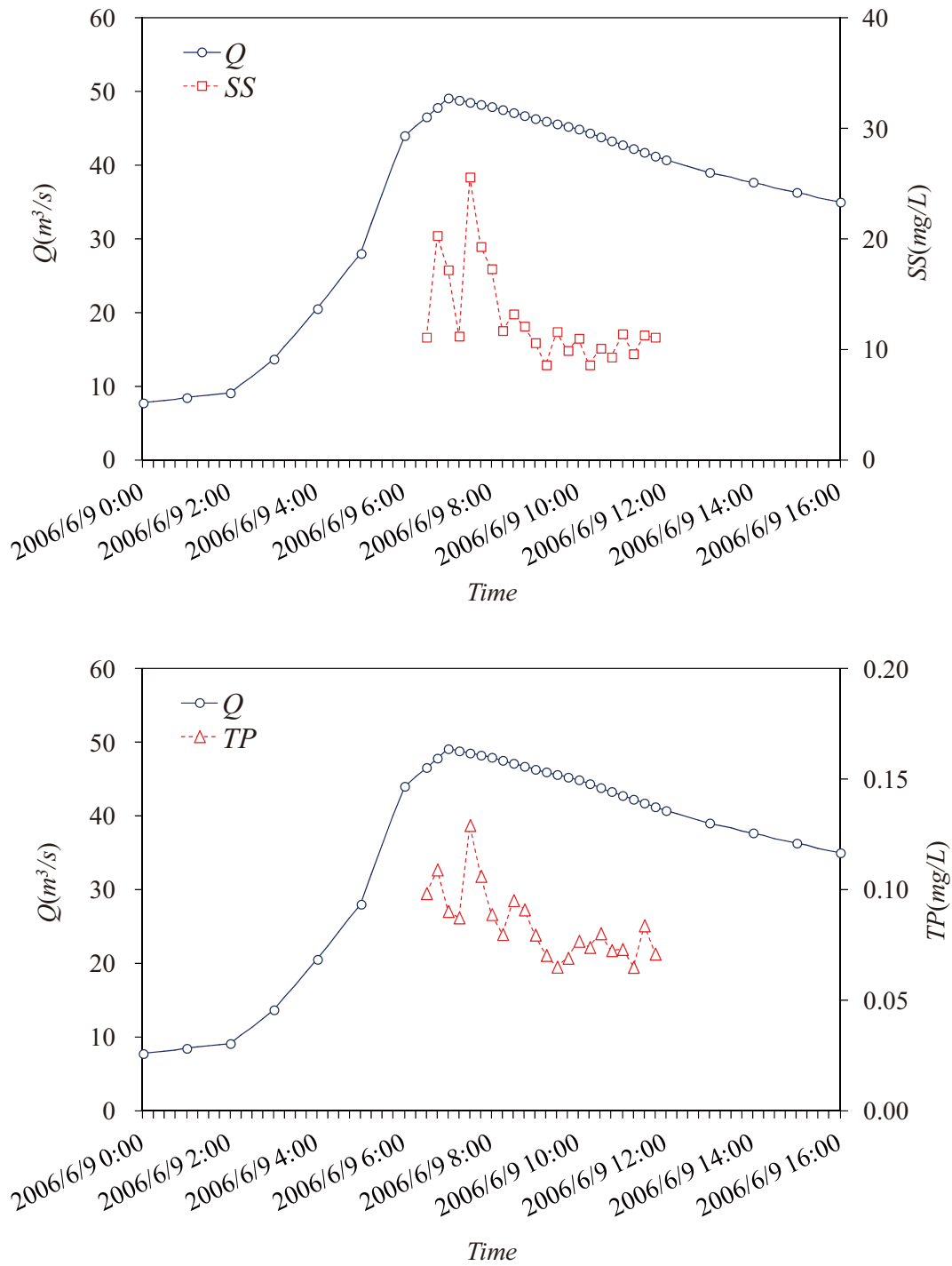
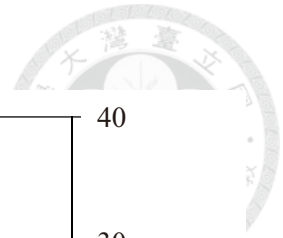


圖 4-5 0609 暴雨期間流量、懸浮固體物及總磷濃度之時間歷程變化

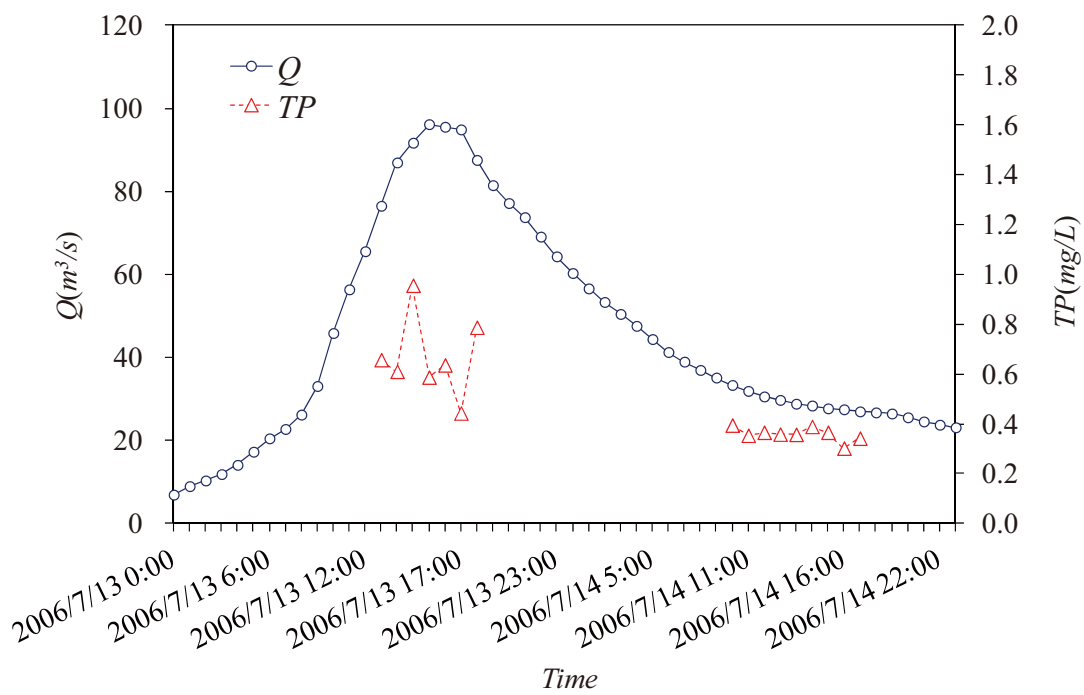
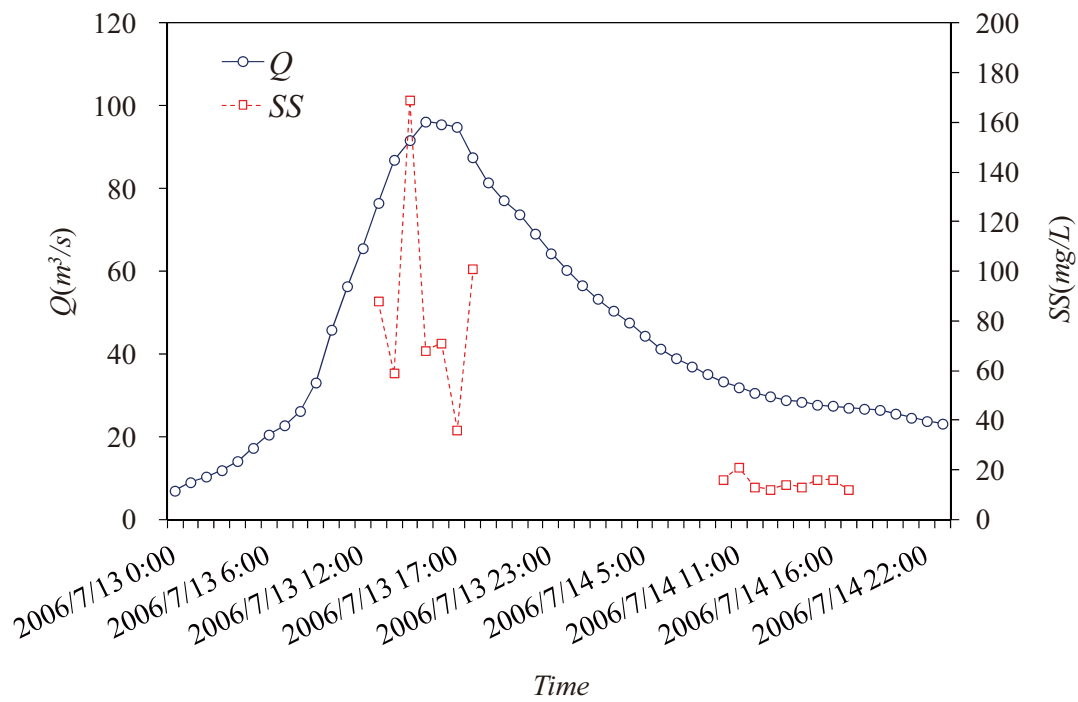


圖 4-6 碧利斯颱風期間流量、懸浮固體物及總磷濃度之時間歷程變化

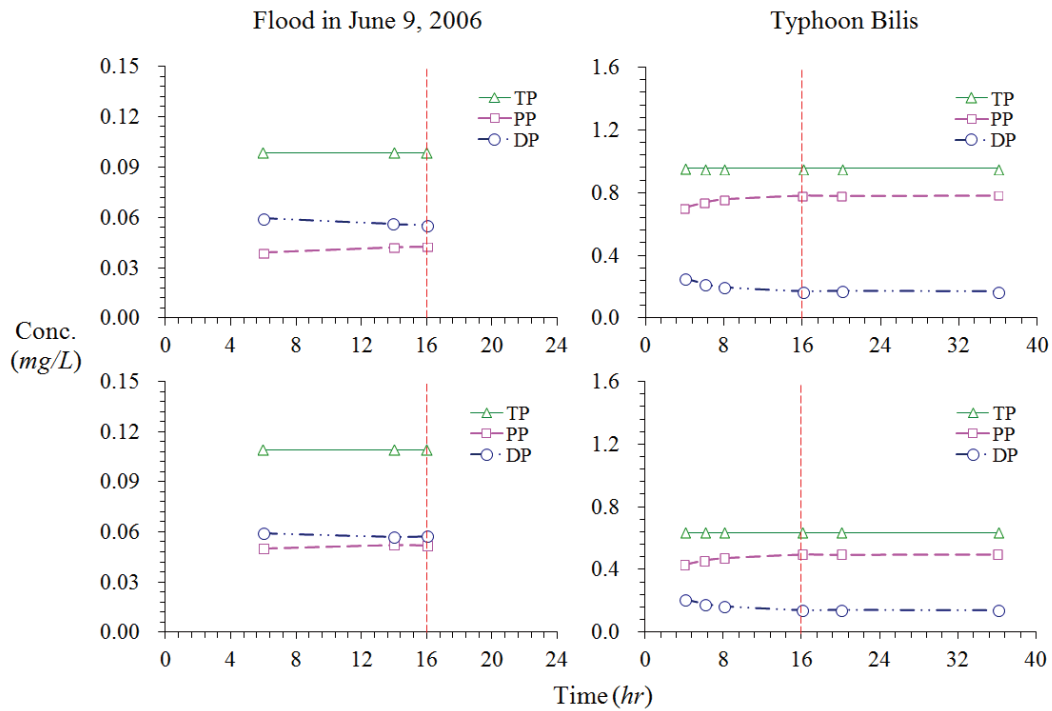
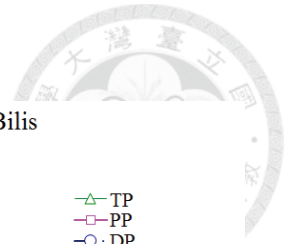


圖 4-7 兩降雨事件水質樣品在採樣後保存不同時距分析總磷、顆粒態磷及溶解態磷濃度之變化情形

4.5.2 等溫吸附模式之應用

在前一階段的研究中，吸、脫附大約在採樣後的 16 個小時後達到平衡，其後所有磷相關的濃度值即未再產生任何改變。為了決定出何種等溫吸附模式適用於高流量期間之吸附狀況，本階段的研究則採用了三種不同的等溫吸附模式，將所有依時間序列所採得之水質樣品各取一組樣品，分別在 6 月 9 日暴雨產生中分析了採樣後保存了 5 和 14 小時之水質變化資料及碧利斯颱風中分析了採樣後保存 4 和 16 小時之水質變化資料。上述之水質樣品經過分析後，將各組水質資料依所應用之不同等溫吸附模式，分別以線性迴歸求得各等溫吸附模式之係數，相關結果整理如表 4-1。

表4-1 兩降雨事件利用各種等溫吸附模式並以線性迴歸求取係數之結果整理

Model	Flood in June 9, 2006		Typhoon Bilis	
	5 hour	14 hour	4 hour	16 hour
Linear Isotherm	$v = 0.0026 \cdot C_d$	$v = 0.0028 \cdot C_d$	$v = 0.0051 \cdot C_d$	$v = 0.0056 \cdot C_d$
R²	0.6951	0.7156	0.504	0.6014
Langmuir Isotherm	$v = \frac{0.00212 \cdot C_d}{-0.00942 + C_d}$	$v = \frac{0.00217 \cdot C_d}{-0.01082 + C_d}$	$v = \frac{0.00245 \cdot C_d}{-0.12911 + C_d}$	$v = \frac{0.00295 \cdot C_d}{-0.10861 + C_d}$
R²	0.543	0.7108	0.8825	0.6501
Freundlich Isotherm	$v = 0.00138 \cdot C_d^{-1/4.55581}$	$v = 0.00114 \cdot C_d^{-1/3.31236}$	$v = 0.00029 \cdot C_d^{-1/0.48274}$	$v = 0.00036 \cdot C_d^{-1/0.54259}$
R²	0.0354	0.1241	0.7266	0.3928

以6月9日暴雨及碧利斯颱風為案例之係數求取分別如圖4-8及圖4-9所示。在6月9日暴雨事件中，保存5小時及14小時之樣品均以線性等溫吸附模式之模擬效果在三種等溫吸附模式中為最佳；然而在碧利斯颱風事件中，則以拉格密爾等溫吸附模式之模擬效果最佳。除此之外，利用所求得之係數應用於模擬顆粒態磷濃度並分別在採樣後水樣保存5及14小時後之條件下與實測資料做比對，在6月9日暴雨事件中三種等溫吸附模式對於顆粒態磷濃度之模擬均有良好之成效，如圖4-10；對於總磷濃度之模擬也獲致相當之成效，如圖4-11。在碧利斯颱風事件中，利用所求得之係數應用於模擬顆粒態磷濃度並分別在採樣後水樣保存4及16小時後之條件下與實測資料做比對，在碧利斯颱風事件中以拉格密爾等溫吸附模式之模擬結果較理想，然而利用拉格密爾等溫吸附模式模擬時，當溶解態磷濃度 C_d 接近參數 K_m 的值時，比吸附量 v 會產生局部高估之情形，在這個情形發生時模擬之顆粒態磷濃度與實測值產生較明顯之差異，如圖4-12；相同的結果亦發生在模擬總磷濃度時圖4-13。

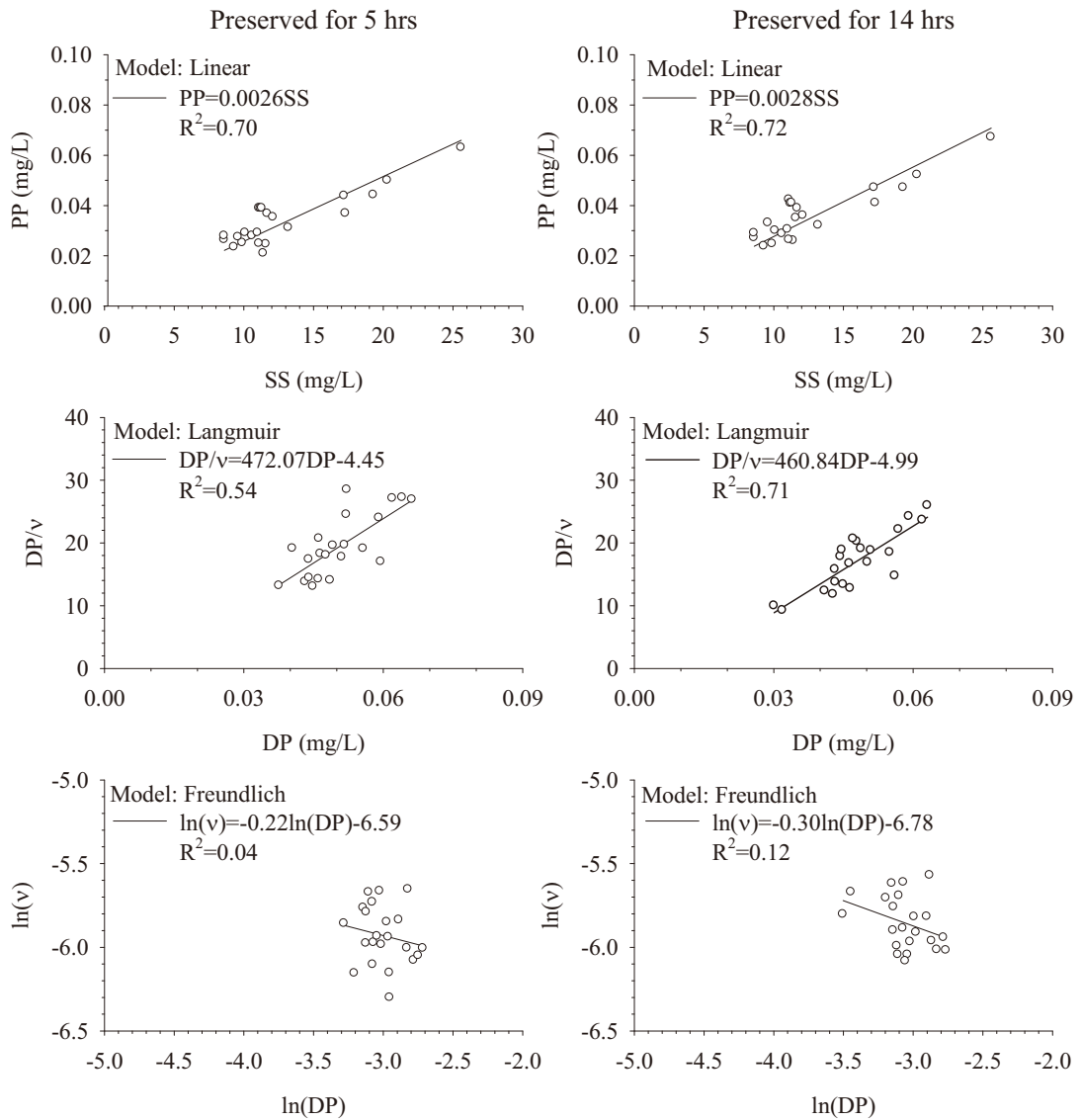


圖 4-8 0609 暴雨期間水質樣品於採樣後分別保存 5 及 14 小時後分析之資料用以求取等溫吸附模式之係數圖

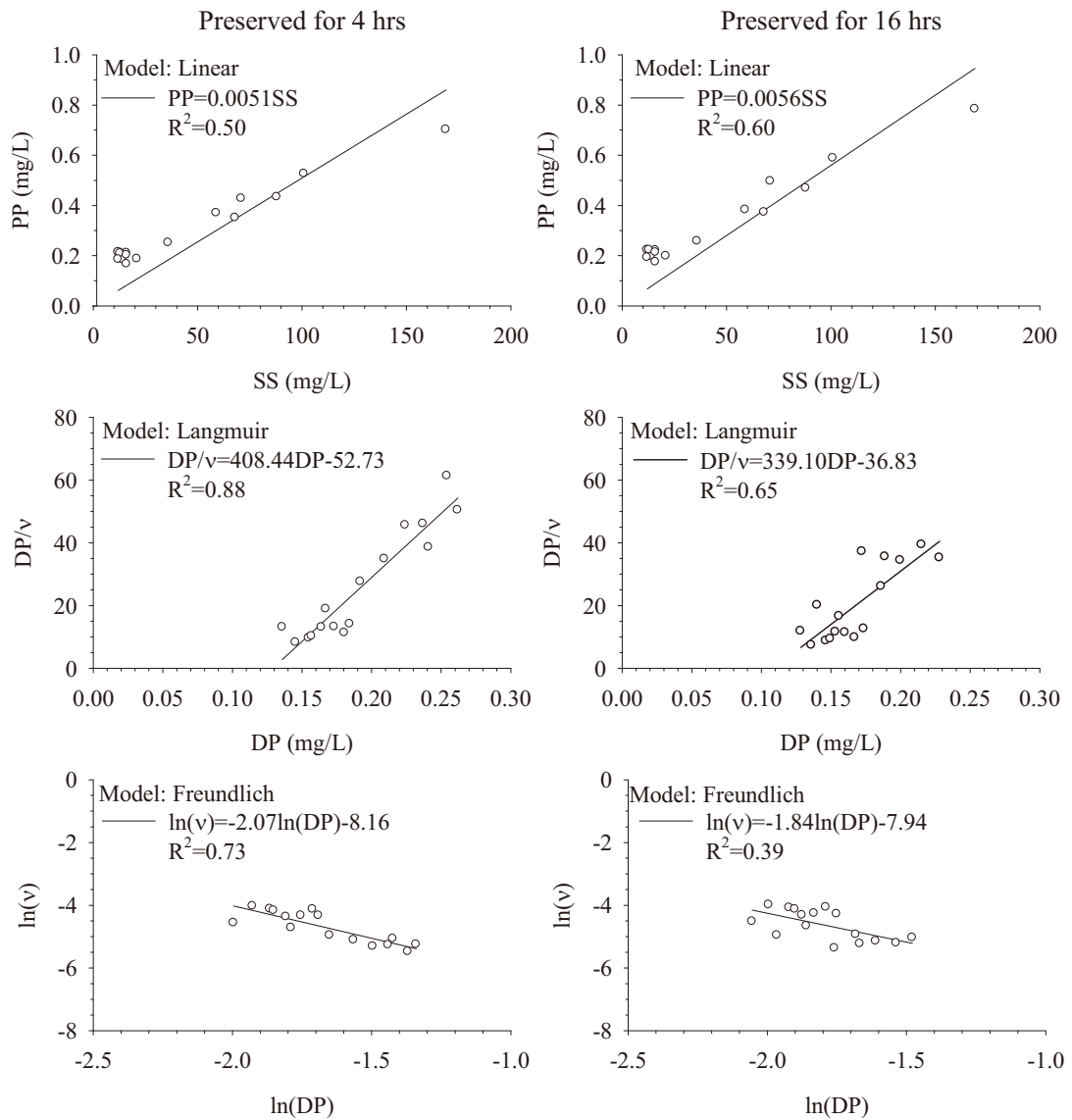


圖 4-9 碧利斯颱風期間水質樣品於採樣後分別保存 4 及 16 小時後分析之資料用以求取等溫吸附模式之係數圖

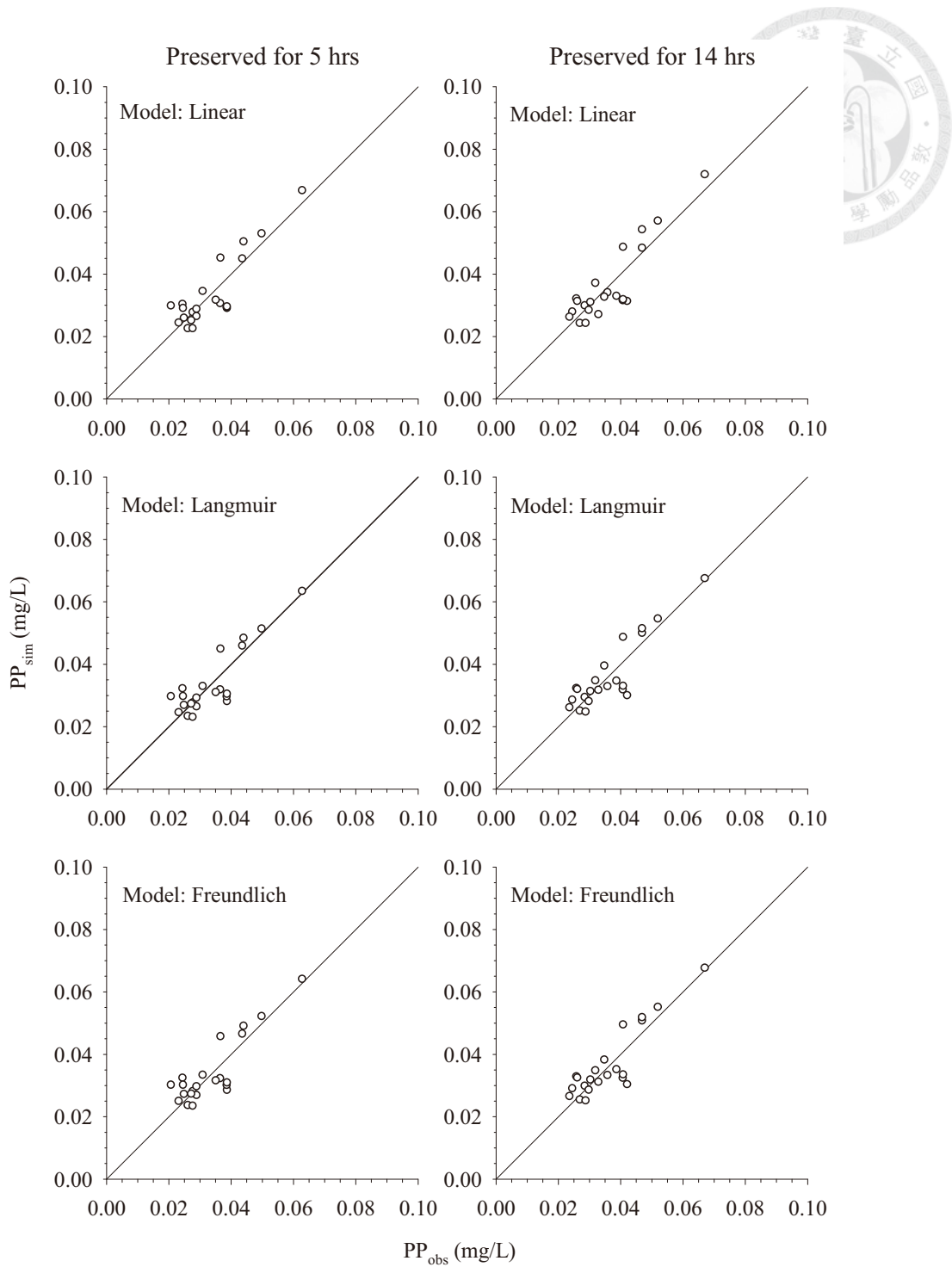


圖 4-10 0609 暴雨事件利用各種吸附模式模擬顆粒態磷濃度與實測值之比較結果

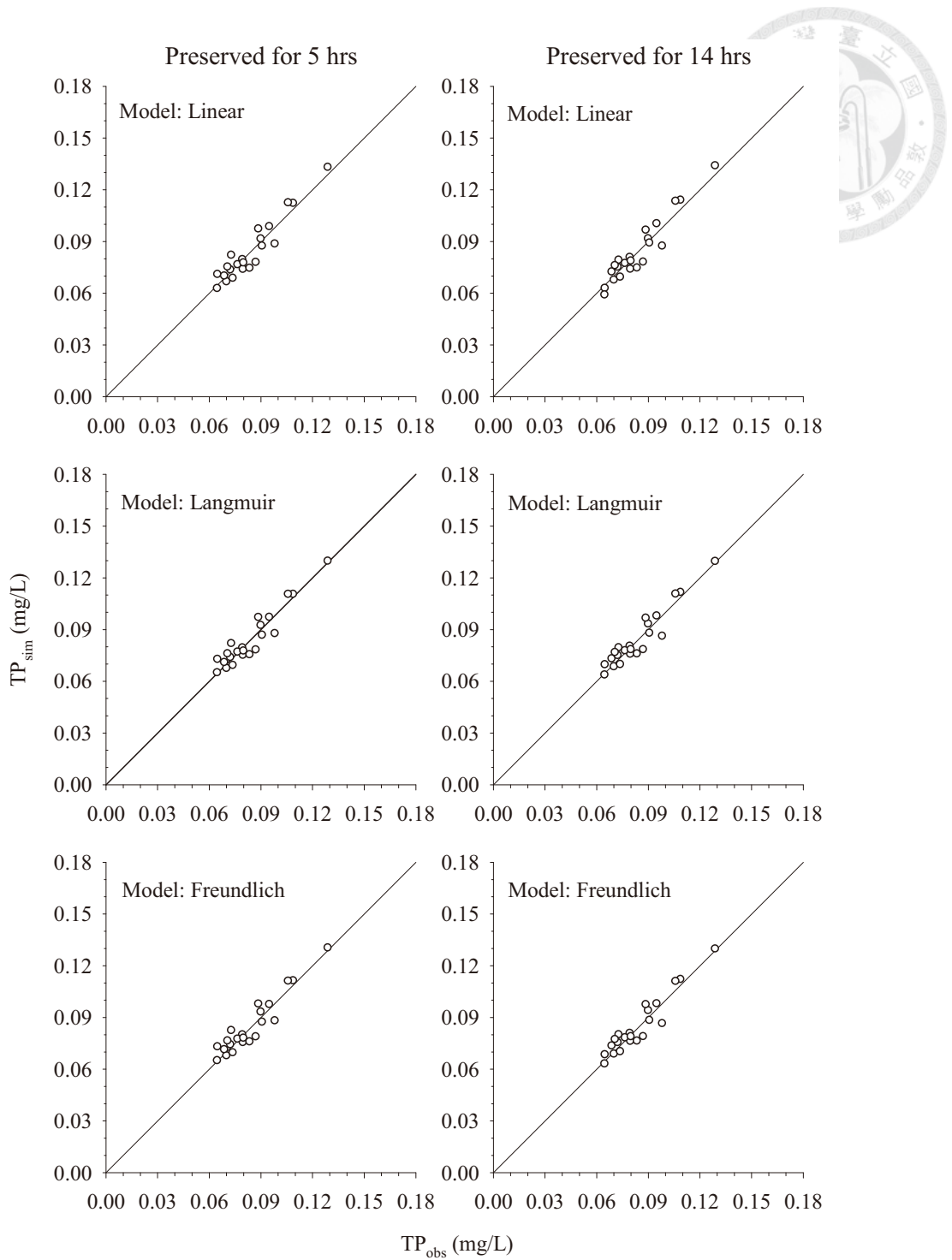


圖 4-11 0609 暴雨事件利用各種吸附模式模擬總磷濃度與實測值之比較結果

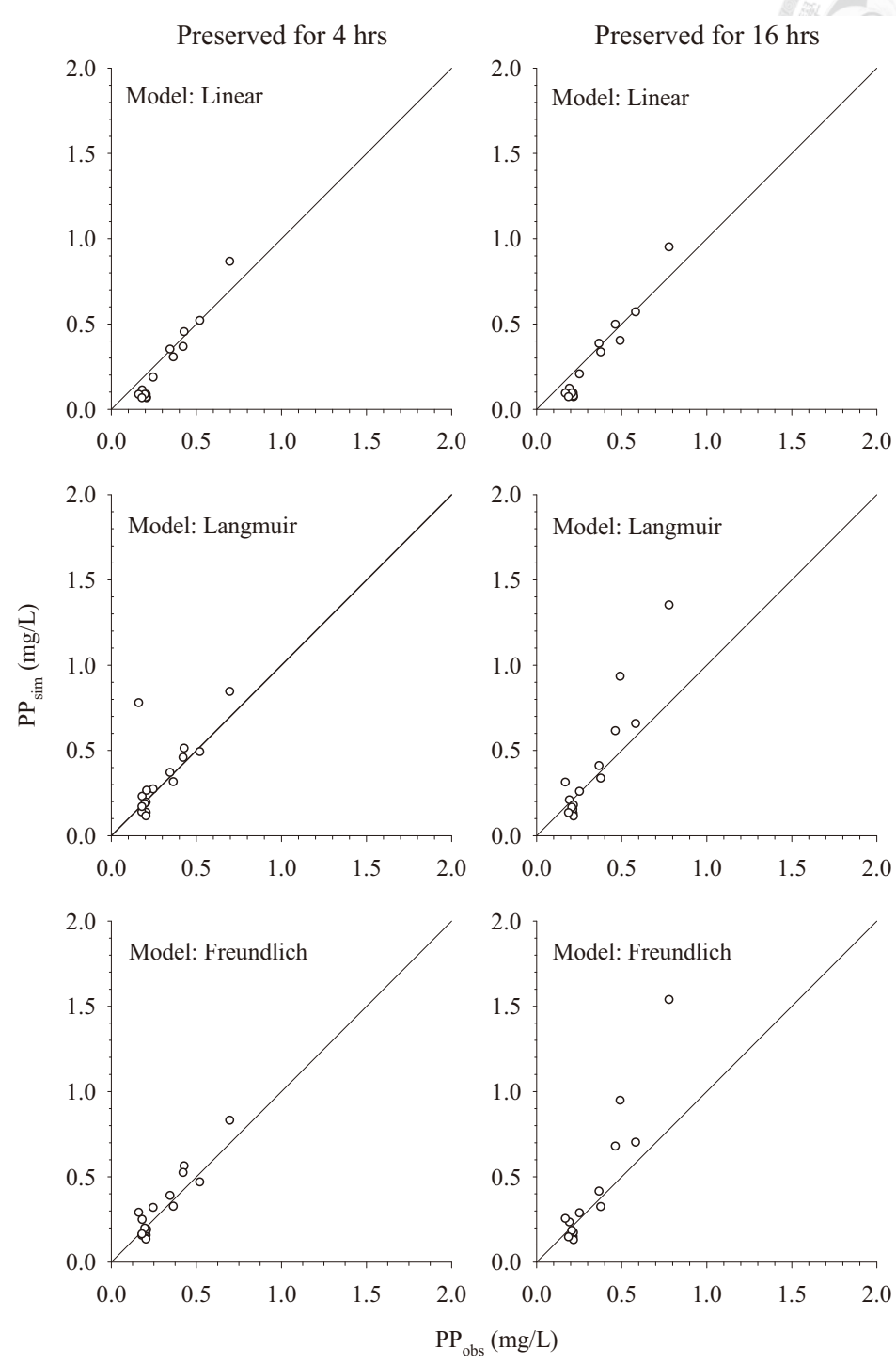


圖 4-12 碧利斯颱風事件利用各種吸附模式模擬顆粒態磷濃度與實測值之比較結果

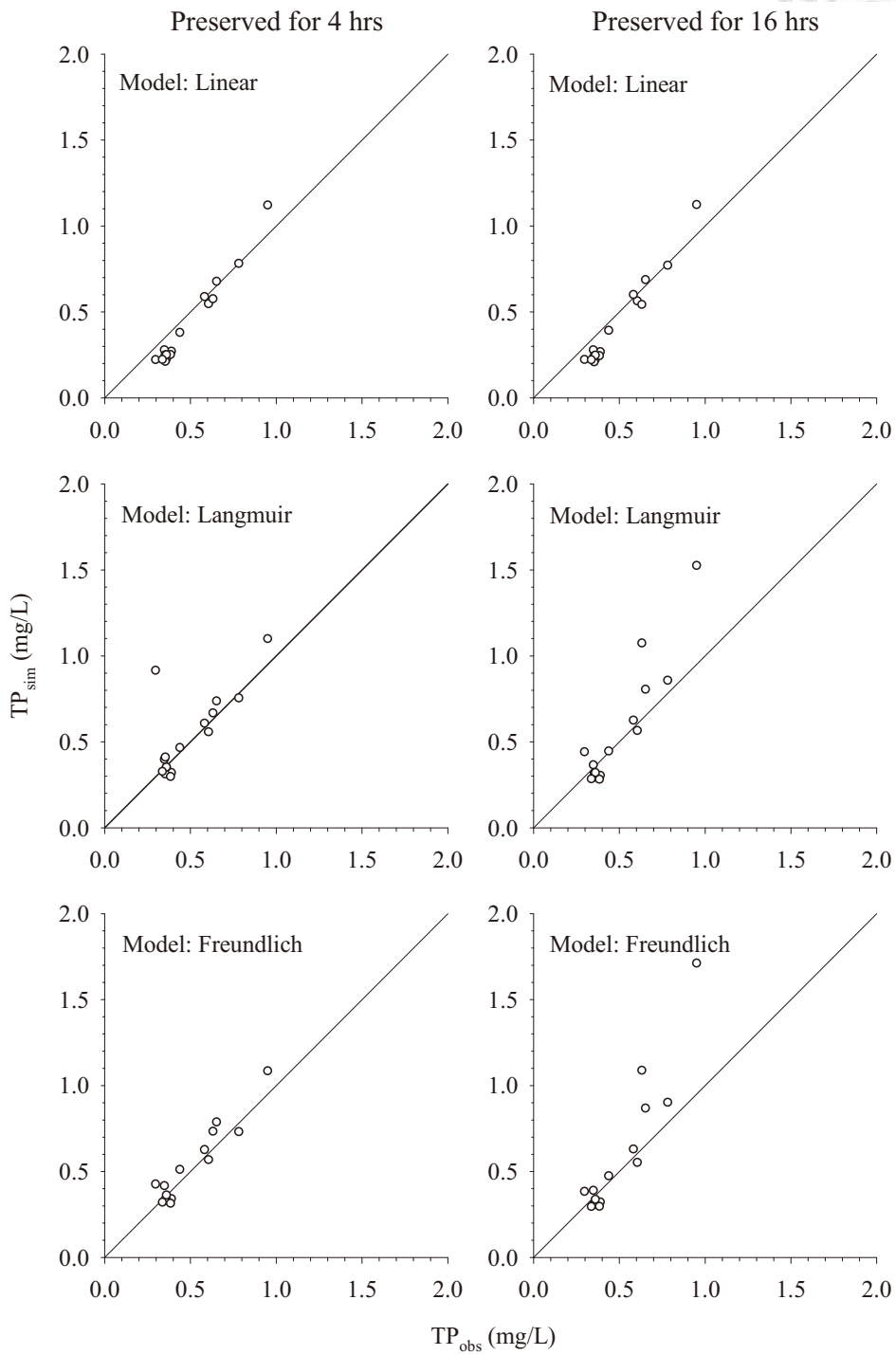
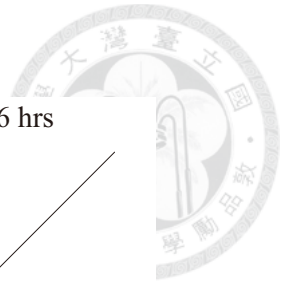
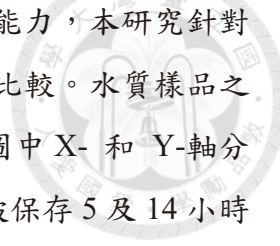


圖 4-13 碧利斯颱風事件利用各種吸附模式模擬總磷濃度與實測值之比較結果



為了確認懸浮固體物於高流量時期對溶解態磷濃度之吸附能力，本研究針對三種等溫吸附模式與測得之比吸附量與溶解態磷濃度間做一個比較。水質樣品之分析結果依各事件及條件可以區分為四種狀態，如圖 4-14，在圖中 X- 和 Y-軸分別是溶解態磷濃度及比吸附量。對於 6 月 9 日暴雨，水質樣品被保存 5 及 14 小時之條件資料顯示在不同之溶解態磷濃度下其比吸附量大略分別均勻分佈在 $v=0.026$ 與 $v=0.028$ ，如圖 4-14(a)、(b)所示。然而在碧利斯颱風，水質樣品被保存 4 及 16 小時之條件資料顯示比吸附量隨著溶解態磷濃度的增加而減少，在此狀況下拉格密爾等溫吸附模式之模擬結果與實測資料相近，如圖 4-14(c)、(d)所示。從兩場降雨事件，可以顯示出由於平時的農業活動諸如肥料及殺蟲劑的使用增加了集水區磷的滯留量，而在高流量時期或降雨過後大量的溶解態磷及顆粒態磷從集水區沖蝕出。在上述的時間裡，河川中由於水流之流速梯度產生持續的混合作用，而溶解態磷濃度隨亦時間不斷地在變化。河川中懸浮固體物對於磷的吸、脫附作用，也因為溶解態磷濃度之持續變化而不斷地在進行(House et al. 1995; Pan et al. 2002)。在本研究中也發現到介於高流量期間之吸、脫附狀態，懸浮固體物在此時的河川中總是在脫附的狀態。由於這些平時累積在集水區的泥砂吸附了大量的磷，而在高流量時期被沖刷出來的泥砂則對於河川中顆粒態磷濃度貢獻量很大。本研究中證明了在高流量時期，這些吸附較過量磷的泥砂顆粒被從集水區沖刷出來時均是在脫附的狀態。本研究中的兩場降雨事件中亦顯示集水區的沖蝕在河川的流量越大的時候其影響更為嚴重，此時河川中的泥砂濃度將大幅提高，而使顆粒態磷濃度所佔的比例也將更大，連帶總磷濃度亦大幅提升，將是水庫優養控制之一大隱憂。

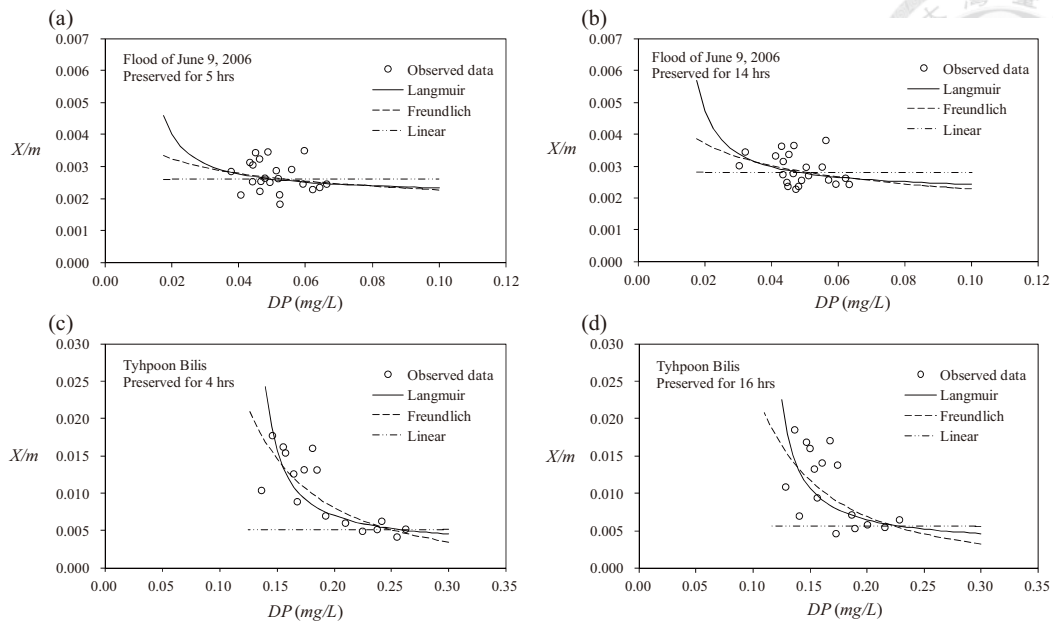


圖 4-14 各種吸附模式模擬比吸附量與溶解態磷結果與實測值之比較圖

4.5.3 降雨期間與非降雨期間之污染物濃度比較

在最近這幾十年來，本研究地區之最大的日降雨量發生在 2001 年 9 月 9 日，該次降雨事件正是重創臺灣北部地區的納莉(Nari)颱風侵襲臺灣期間，當日日雨量達 600 mm/day ，而本地區自 2001 年至 2011 年之日最大降雨量平均為 347 mm/day ，本研究採得之 6 月 9 日之暴雨期間及碧利斯颱風期間之日降雨量則分別為 75 mm/day 及 142 mm/day ，此兩次之暴雨事件雖然與納莉颱風期間之降雨量看起來相距甚大，但在本地區的水文事件中仍屬於相對較極端之事件，亦屬於平常易於發生之較大規模之降雨事件。

本研究基於 6 月 9 日暴雨及碧利斯颱風所實施之採樣，可以顯示碧利斯颱風期間之尖峰流量約為 6 月 9 日暴雨尖峰流量之兩倍。而依據兩場降雨之懸浮固體物濃度之採樣資料顯示，6 月 9 日暴雨及碧利斯颱風期間之平均懸浮固體物濃度分別為平常時期平均懸浮固體物濃度之 3.9 及 13.9 倍；兩場降雨事件期間之平均總磷濃度亦比平常時期之平均總磷濃度明顯增加許多，分別為 6.1 及 35.9 倍。另外，兩場降雨事件期間，溶解態磷及顆粒態磷濃度亦隨河川流量之增加而有變化。顆粒態磷濃度佔總磷濃度之比例亦從 6 月 9 日暴雨之 40% 相較於碧利斯颱風增至之

61%，均顯示出在高流量期間磷之傳輸中，顆粒態磷濃度扮演了很重要的角色，如表 4-2。當降雨之強度及時間持續增加，則懸浮固體物與磷自集水區所沖刷出之量均隨之增加。

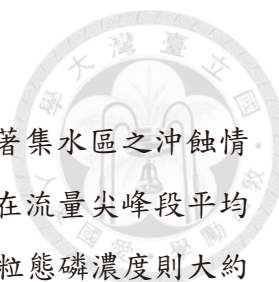
比較了平均懸浮固體物濃度及平均顆粒態磷濃度顯示出兩降雨事件中懸浮固體物均吸附了相當數量的磷，而集水區之所沖刷出之顆粒態磷濃度相對於溶解態磷在兩場降雨事件中，其均屬於脫附速率大於吸附速率之狀態，其中又以碧利斯颱風之顆粒態磷脫附情形較 6 月 9 日之暴雨之脫附情形較為明顯，如圖 4-14。在比吸量(specific adsorption)(y-axis)與溶解態磷濃度(DP)(x-axis)之關係曲線圖中，溶解態磷之濃度較低時，碧利斯颱風事件之比吸量曲線之斜率較陡，亦顯示出此時之脫附情形較明顯；當溶解態磷濃度漸漸增加時，比吸量曲線之斜率則逐漸傾向水平，顯示出懸浮固體物所吸附磷之數量逐漸減少，同時亦顯示其脫附之情形也減弱了。此外，當高流量期間集水區之沖刷情形較嚴重時拉格密爾等溫吸附模式正可適用於此情形。圖 4-14 顯示出當比吸量不隨濃度改變時，此時線性等溫吸附模式則較適用於高流量期間吸附較少量磷之泥砂沖刷出集水區之狀態下磷的吸、脫附過程。磷在高流量期間之脫附情形可由比吸量曲線證明之。

表4-2 暴雨期污染物之濃度分析比較表

Pollutant concentration during rainstorm					
Storm events	Q(m ³ /s)	SS (mg/L)	TP(mg/L)	DP(mg/L)	PP(mg/L)
(1)Flood in June 9,2006	49.12 ^a	12.82	0.085	0.051 (60%)	0.034 (40%)
(2)Typhoon Bilis	96.17 ^a	45.31	0.494	0.193 (39%)	0.301 (61%)
(3)Normal water stages	7.4	3.271	0.014	--	--
Ratio I ^b : (1)/(3)	--	3.9	6.1	--	--
Ratio II ^b : (2)/(3)	--	13.9	35.9	--	--

a: The peak flow Q of the two storm events.

b: In order to explain conveniently, the ratio is taken by storm event over the situations at normal water stages.



4.5.4 磷吸附量之探討

依照本研究之採樣分析結果，高流量時期總磷負荷量是隨著集水區之沖蝕情形所影響，兩降雨事件中，碧利斯颱風之平均懸浮固體物濃度在流量尖峰段平均約為 6 月 9 日暴雨之 5 倍、平均比吸附量大約為其 2 倍，而顆粒態磷濃度則大約為其 10 倍，以尖峰段平均濃度之比例而言，此區段雖然隨著集水區沖蝕所產生泥砂之比吸附量有顯著增加，顯見集水區大量吸附磷的泥砂在此時沖刷出，是顆粒態磷濃度增加之主要原因之一，然而此階段控制整體顆粒態磷濃度的另一個重要因子確為泥砂濃度，因為此時暴雨之雨滴沖擊地表後，產生之懸浮固體物大量沖刷進入河川，亦是造成河川中高濃度顆粒態磷的另外一個主要原因之一。另外，在退水段兩降雨事件懸浮固體物之平均濃度，在 6 月 9 日暴雨及碧利斯颱風分別降低至 10.26 mg/L 及 14.78 mg/L，然而兩者間之顆粒態磷濃度確差距近 7.3 倍，其中間最大的差異出現在比吸附量，此時碧利期颱風退水段之平均比吸附量約為 6 月 9 日暴雨之 5 倍，而由比吸附量之歷線圖顯示在退水段其有向上升高之趨勢，探究其原因應為碧利斯颱風其間其泥砂之沖蝕量較 6 月 9 日暴雨明顯許多，可由兩降雨事件中，河川中懸浮固體物之數倍比例得到證明，研判其原因應為集水區表層土壤之沖蝕出集水區後，持續之降雨所產生之沖蝕，將集水區已沖蝕過之地表再做進一步之沖蝕，使得地表吸附更多磷之土壤更不斷地被沖蝕出來，因此導致在碧利斯颱風期間之退水段之泥砂有吸附更多磷之傾向，如表 4-3 及圖 4-15。

經由分析其懸浮固體物、顆粒態磷、溶解態磷濃度及比吸附量之時間歷線，可知懸浮固體物濃度及比吸附量為控制顆粒態磷濃度之兩個主要因子，而本研究中顯示出在暴雨期間比吸附量與溶解態磷有一反比之關係，如圖 4-14 所示，而此一反比之現象，經由以上之分析可以歸納出兩個要之成因。其一、為在降雨初期河川中磷濃度尚在基礎濃度濃度其濃度相對較低，此時集水區內因降雨產生之初始沖刷產生之泥砂甫進入河川，並將集水區內吸附過量磷一併藉由泥砂之吸附攜入河川，此時比吸附量相對較高，後續降雨逐漸停歇後，河川之溶解態磷濃度亦因集水區磷之溶出增加，而上游集水區在雨停止前甫沖刷出之泥砂其亦逐漸達到一相對平衡狀態，因而會有此一平衡之現象；其二、即在集水區經歷降雨雨滴沖擊地表，先將表層之土壤沖蝕出，但降雨若持續進行，其集水區表土下層之土壤

因平時長時間對於磷之吸附，其所沖蝕出之泥砂所吸附之磷的含量又比表土的量更多，因此在退水之際，會有比吸附量劇升之現象。



表4-3 流量尖峰段及退水段平均污染量比較表

Crest segment				
Item	PP(mg/L)	DP(mg/L)	SS(mg/L)	v(mg/mg)
Storm of June 9, 2006	0.042	0.056	15.90	0.0027
Typhoon Bilis	0.437	0.231	84.57	0.0055
Recession limb				
Item	PP(mg/L)	DP(mg/L)	SS(mg/L)	v(mg/mg)
Storm of June 9, 2006	0.027	0.046	10.26	0.0027
Typhoon Bilis	0.196	0.163	14.78	0.0137

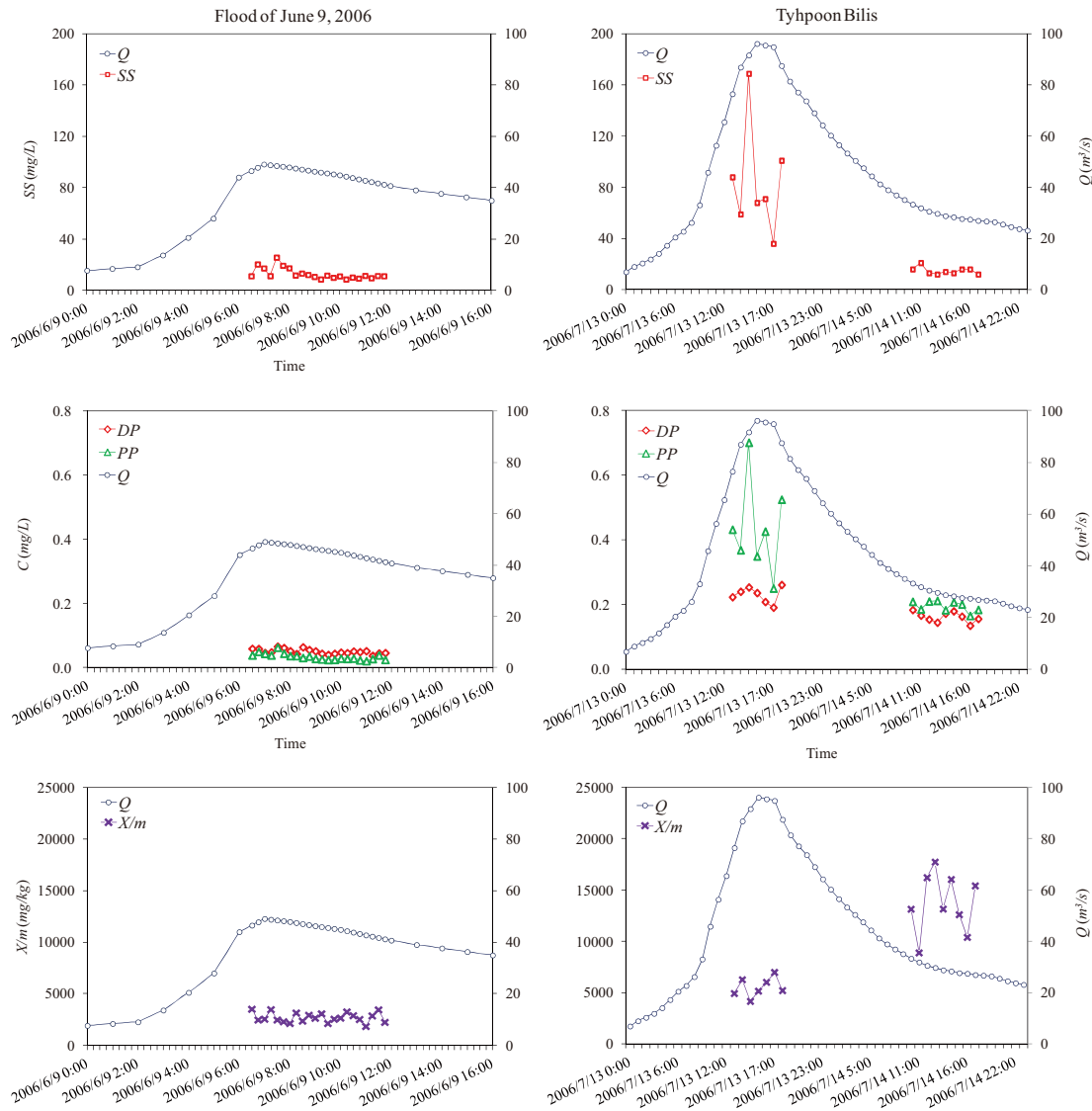


圖 4-15 兩降雨事件懸浮固體物、顆粒態磷、溶解態磷濃度及比吸附量之時間歷程變化

4.5.5 磷負荷量推估

在本研究中，分別利用整年的採樣資料、平常時期的採樣資料及暴雨時期的採樣資料，等三種不同狀況條件下之負荷量資料以線性迴歸方式求出其各自條件下(4-8)式之迴歸係數，而其各自的相關係數 R^2 分別為 0.84、0.96 及 0.16。以上這些結果可以顯示出在平時低流量的狀況下，利用(4-8)式的關係式可很有效的推估出磷的負荷量。但是在高流量時期則有必要尋找其它更有效精準的方法來推估磷

的負荷量，如圖 4-16。

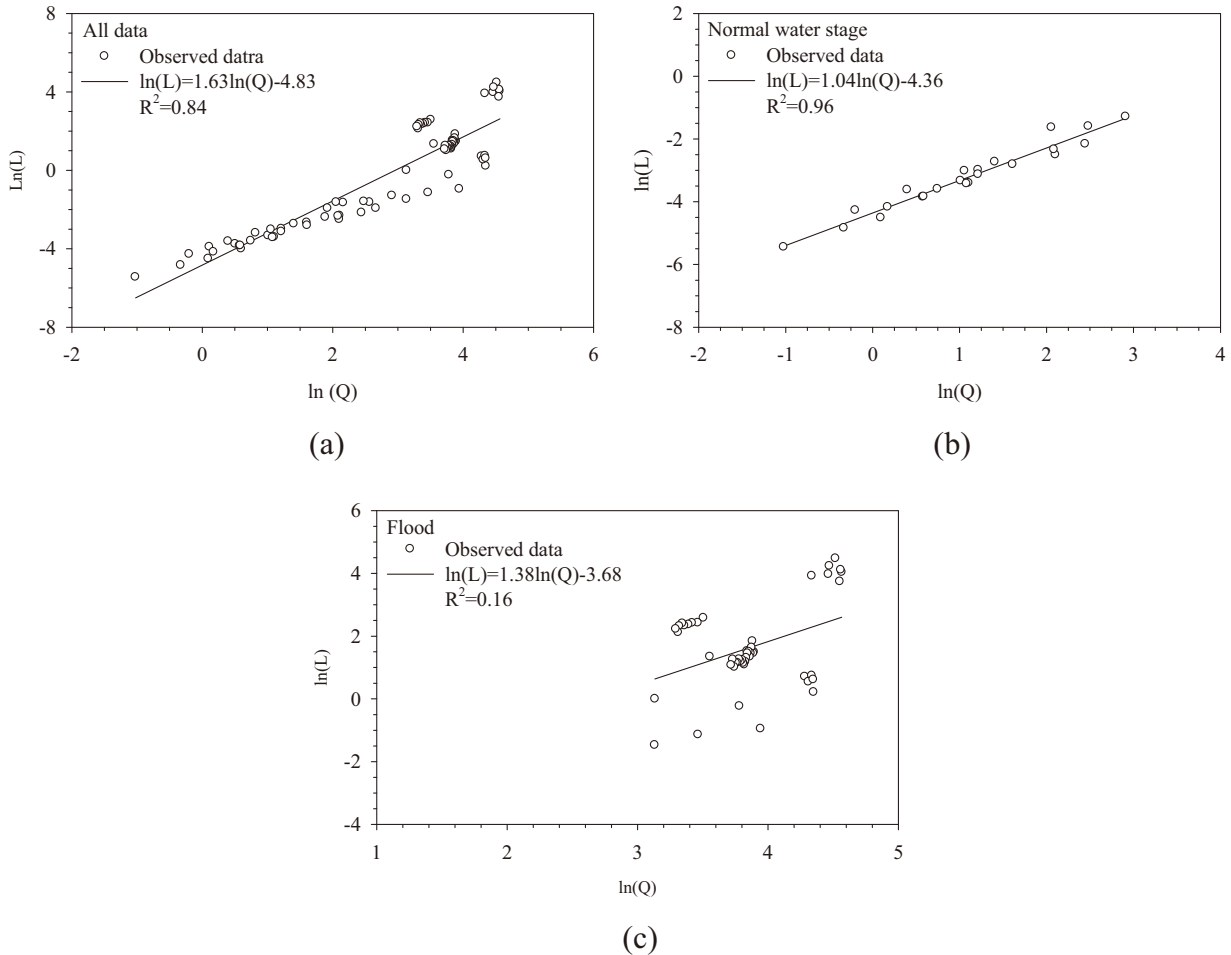


圖 4-16 在不同流量狀態下利用流量與總磷負荷量之線性關係圖

(a)所有流量狀況；(b)平常時期之流量狀況；(c)高流量狀況

最後本研究嘗試計算高流量時期總磷之負荷量，並比較總磷之傳輸在高流量時期與平常時期之差異。本研究之水質採樣是在高流量時期採固定時間間距進行採樣，分別是 6 月 9 日暴雨採 15 分鐘之時間間距，而碧利斯颱風採 1 小時之時間間距進行採樣。為了比較不同等溫吸附模式用以推估負荷量之適用性，本研究以

(4-7)式為基礎，利用 6 月 9 日暴雨及碧利斯颱風時間序列之實測採樣資料分別計算兩降雨事件之總磷負荷量，另外再依相同之基礎利用各種不同之等溫吸附模式模擬計算兩降雨事件之總磷負荷量，如表 4-4。除此之外，為了比較不同模式間之差異性，計算時將因氣候因素而之缺乏採樣資料部分先予以忽略，以簡化不同模式間比較之複雜度。經過分析兩場降雨事件後，以 6 月 9 日暴雨期間依實測資料與線性等溫吸附模式、拉格密爾等溫吸附模式及扶倫得里奇等溫吸附模式模擬算計得之總磷負荷量比較後，三者與實測總磷負荷量之誤差率分別為-0.5%、-0.32% 及 0.06 %，此結果顯示以三種等溫吸附模式模擬之計算結果差異不大。但是在碧利斯颱風期間，由於時間序列之採樣被迫暫停超過 15 個小時，實測資料與線性等溫吸附模式、拉格密爾等溫吸附模式及扶倫得里奇等溫吸附模式模擬算計得之總磷負荷量比較後，三者與實測總磷負荷量之誤差率分別為-7.03%、18.89%及 24.92 %。以全年之流量及負荷量資料利用(4-8)式迴歸所得之關係式圖 4-16(a)，並以流量資料用線性內插之方式所求得之總磷負荷量，與實測總磷負荷量相較起來差異很大，就 6 月 9 日暴雨推估所得之總磷負荷量與實測值之差異為 5.86%，而在碧利斯颱風推估所得之總磷負荷量與實測值之差異為-79.61%。最後分別計算在 6 月 9 日暴雨及碧利斯颱風期間之全程歷時 T 期間，總磷傳輸通過全河川斷面之負荷量分別為 0.077 噸及 3.397 噸，其中碧利斯颱風期間因氣候惡劣所缺少之採樣資料則以線性內插之方式補遺以完整推估歷時 T 期間之負荷量，如表 4-5。

表4-4 利用各種不同之等溫吸附模式模擬計算兩降雨事件之總磷負荷量

Comparison of Estimating TP Loading by Different Methods

Storm Events & Estimating Methods	Flood in June 9, 2006		Typhoon Bilis	
	Loading of TP (kg)	Rate of Error ^a (%)	Loading of TP (kg)	Rate of Error ^a (%)
Estimated by Sampling ^b	76.88	-	1852.12	-
Estimated by Linear Interpolation ^c	81.39	5.86%	377.65	-79.61%
Estimated by Linear Isotherm	76.50	-0.50%	1721.86	-7.03%
Estimated by Langmuir Isotherm	76.63	-0.32%	2201.93	18.89%
Estimated by Freundlich Isotherm	76.92	0.06%	2313.71	24.92%

a: Based on field data

b: The estimation is taken from the loading calculated by sampling multiply by each time step, also for the TP estimated by all kinds of isotherm.

c: Estimation is taken by linear interpolating from the relationship between discharge Q_i [m^3/s] and nutrient loading L_i [g/s].

表4-5 降雨事件全程歷時T期間總磷自全河川斷面輸出之負荷量

TP loading at the Da-Lin Bridge

Storm events & percentage	PP(ton)	DP(ton)	TP(ton)	Loading from January to October ^b (ton)	Loading from January to December ^c (ton)
June 9 storm	0.031	0.046	0.077		
Percentage ^a	0.3%	0.4%	0.7%	10.49 (94.6%)	11.803 ^(a) 3.325 ^(b)
Typhoon Bilis	2.152	1.245	3.397		
Percentage ^a	18.2%	10.6%	28.8%		

a: The percentage is taken from the loading of each event to the loading from Jan. to Dec. at 2006, as Fig.4-16(a).

b: Loading of TP through Da-Lin Bridge Cross Section from Jan. to Oct. at 2006 (Taipei Water Management Office, WRA, 2006).

c: Loading of TP through Daiyujay Creek calculate by linear interpolating from the relationship between discharge Q_i [m^3/s] and nutrient loading L_i [g/s], as Fig.16(a) & Fig.4-16(b)

4.5.6 降雨事件期間與平常時期磷負荷量之比較

依照郭振泰等 2006 年曾利用 CE-QUAL-RIV1 模式模擬 2006 年 1 月至 10 月間每日之總磷濃度。此外，總磷之負荷量利用日總磷濃度乘以日流量求得，依前述方式求得 1 月至 10 月間總磷負荷量為 10.49 噸。以全年之流量及負荷量資料(包含高流量資料)，如圖 4-16(a)；及全年之流量及負荷量資料(但僅有平常時期之資料)，如圖 4-16(b)，分別流利用(4-8)式迴歸所得之關係式，求得全年之總磷負荷量分別為 11.803 及 3.325 噸，如表 4-5。以碧利斯颱風之總磷負荷量比較前述透過圖 4-16(a)求得之關係式，推估全年之總磷負荷量，其總磷負荷量大約佔了全年總磷負荷量之 28.8%，其中顆粒態磷負荷量及溶解態磷負荷量各分別佔了 18.2%及 10.6%。僅考量本研究此兩場降雨事件之採樣資料且不考慮本年度其它降雨事件之條件下，此兩場降雨事件期間所輸出之總磷負荷量就約佔了全年磷負荷量之 29.5% 比例相當高。從以上的資訊可以瞭解到如果只有平時之例行資料而缺乏高流量期之資料用以建立之迴歸關係式，則用以計算及推估總磷負荷量將會有嚴重低估之情形。此外，利用日流量與日磷濃度資料來模擬推估總磷之負荷量無法反映總磷濃度在高流量時期之劇烈變化，或者反映顆粒態磷及溶解態磷在暴雨期之分配情形。高流量時期顆粒態磷所佔比例之重要性在本研究中得到證實。本研究顯示出強降雨會將相當多的磷沖刷進入河川，被泥砂所吸附之顆粒態磷是高流量期河川中磷負荷量之主要來源。肥料、農藥在集水區之施用及生活廢水是劇烈降雨時所沖刷出之顆粒態磷之重要的來源之一，因此耕作地是否合理的施用肥料及農藥必須被檢視。本研究之水質採樣均於劇烈降雨期間執行，並且區分出顆粒態磷、溶解態磷及總磷而確定了磷之主要來源。

4.5.7 模式應用之限制

磷的負荷量是由河川斷面流量與磷之濃度相乘所得，因此磷濃度在河川中之混合程度即有相對要重要性，而河川水深的垂向平均擴散係數可以總結成(4-9)式：

$$\bar{\varepsilon}_v = 0.067u_*h \quad (4-9)$$

其中：



$\bar{\varepsilon}_v$ = 平均垂直擴散係數(m^2/s) ;

u_* = 河川之剪力速度(m/s) ;

h = 河川水深(m)

河川中之側向擴散係數特別是在蜿蜒的河段中，河川中會有不同的速度分佈與凹岸比凸岸具有較快之流速等情形，因此水體所受的離心力會造成在河川斷面上產生二次迴流之情形，二次迴流亦會加速河川中污染物濃度的混合，使河川斷面中的側向混合相較於河川中的縱向混合為快，而蜿蜒河川之側向擴散係數，可以(4-10)式表示為：

$$\bar{\varepsilon}_l = 0.6u_*h \quad (4-10)$$

其中：

$\bar{\varepsilon}_l$ = 河川中之側向擴散係數(m^2/s) ;

u_* = 河川之剪力速度(m/s) ;

h = 河川水深(m) ;

比較河川中的側向擴散與垂直擴散速度，垂向的混合比側向的混合更快達到，因此在選擇採樣地點時垂向混合的因素常被忽略，而使得在採樣時，即使在河川採樣站的上游河道中央有一個主要的點源排入時，仍可採得河川斷面中完全混合之磷濃度。若數學計算出上述點源污染物排入河川中達到污染物完全混合之最短距離必須距採樣站有至少 600 公尺之距離。本研究採樣地點之上游很幸運地佈滿了森林而污染物從許多非點源擴散源而來，諸如泥砂之釋放、土層之淋洗、降雨及地面逕流等。

當上游有點源之排入之情形時，所建議的方法仍可以被用來推估磷的負荷量，但是河川中點源排入達到完全混合之最短距離必須先被確定，以決定合適的採樣地點確保所在位置之河川斷面中點可以採集到較平均磷之濃度，方可減少誤差，因本方法是基於物理性質之吸、脫附作用所衍生，因此本建議方法理論上可以應用在不同特性集水區裡各種尺度之高流量情形，惟相關參數仍應因地制宜地重新律定以增加推估之準確性。

第五章 高流量時期高效率採樣方法之研究

由於人類或農業等活動，過量地在農田施用農藥及肥料均會被土壤顆粒所吸附並留存在集水區內，而當暴雨降臨時，雨滴沖擊地表將土壤顆粒從地表飛濺起來，而繼之隨地表逕流移動最後沖刷進入河川，也是河川中磷的最主要來源，但是仍然有一部分的磷是經由地面水或地下水之淋洗或溶解而進入河川，本章之研究目的即在將磷區分為顆粒態及溶解態，並將泥砂濃度分佈之數學公式與等溫吸附模結合，用以推估顆粒態磷之負荷量及利用溶解態磷之分佈公式計算溶解態磷之負荷量，使河川中磷負荷量可以更準確地量測及推估。

5.1 泥砂濃度分佈公式

河川中泥砂濃度是一個很重要的物理量，廣泛的被應用在多種不同的標的，例如：集水區、河川及水庫之泥砂管理與控制及污染物傳輸等，而在實際應用時，為推求其傳輸率，通常均需要求得河道斷面的平均泥砂濃度，實際的操作方法通常是求得一代表性之泥砂濃度資料，廣泛的作法即為採樣時，採取斷面垂線之泥砂濃度資料，可能是以瞬時式之採樣器取多點之水樣後求取平均泥砂濃度，或是以積時式之積深採樣器採取全水深之水樣以求得泥砂濃度，但是這些方法通常僅在平時之例行性採樣時進行，但是真正在高流量時期，水流之紊動強烈，礙於採樣執行之艱鉅，以上所述的方法均不可行，而 Chiu et al. 在 2000 年所發表之泥砂濃度分佈公式，即非常適用於高流量時期之應用，目前在臺灣也有非常多之應用實例，本研究即是利用該泥砂濃度分佈公式結合吸附模式，用以表示高流量時期之顆粒態磷濃度分佈及用以推估顆粒態磷之負荷量。

5.1.1 基本泥砂濃度分佈理論

總泥砂負荷(total sediment load)被定義為一特定之河川斷面通過之泥砂總量，總泥砂負荷則主要由懸浮載(suspend load)及河床載(bed load)所組成，然而依泥砂之運動行為，又可以將懸浮載及河床載予以細分，就懸浮載而言，其主要是由流洗載(wash load)及懸浮河床質載(suspended bed material load)所組成；另外河床載則

主要由懸浮河床質載及河床質載(bed material load)所組成，其組成成份之示意圖，如圖 5-1 所示。

$$\text{Total load} = \text{Bed load} + \text{Suspended load}$$

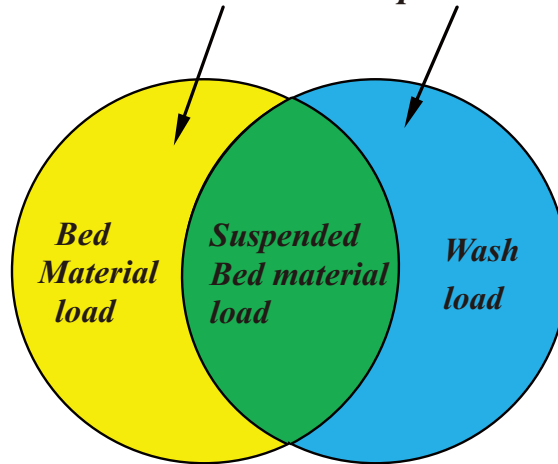


圖 5-1 河川泥砂負荷分佈示意圖

懸浮河床質載，是屬於顆粒相對較粗的泥砂，其平常是停留在河床底，但是如果受到流況之影響及其粒徑亦較小之情況下，則水流所產生之紊流及渦流會開始啟動其運動機制而產生懸浮，因此懸浮固體物有一部份之供應來原是來自於河床底本身，因此其顆粒多半是比粉土質(silt)來得大。另外一部份的流洗載，則不屬於河川本身所供應，其主要不只有流況及泥砂特性所控制，更重要的是由上游泥砂的供應，而一般其顆粒亦較細小多半偏向於黏土質(clay)，也因此其懸浮也不全需依靠紊流或渦流來維持，而河床質載之傳輸則多半為滾動、滑動或跳躍等。

本研究主要是針對高流量期間，藉由河川斷面對於泥砂濃度之量測，以推估上游集水區之泥砂輸出量，而因本研究主要是在高流量期間進行，其河川水流流況較為劇烈，許多河床質載亦易於受到高流量期間強烈之紊流及渦流之擾動而成為懸浮河床質載，而若無法受到水流影響之河床質載則仍停留在河床底，因此對於在高流量期間之流況，懸浮作用較強，則可能懸浮載可從河川之上游段一直流洗到下游水體，而未與河床質交換，因此藉由河川水流攜帶至下游水體部分之泥砂則假設均在懸浮載範圍。

泥砂懸浮在河川水流中之垂直濃度分佈，其在水面其濃度較低，在接近渠底則濃度較高，而此分佈主要是由泥砂顆粒之受到重力產生之沈降率與受到紊動渦流產生之向上運動率達到平衡所致，因此控制泥砂在河道斷面垂線之濃度分佈之二維穩定均勻流的紊動的微分方程式可表示為(5-1)式：

$$-\varepsilon_s \frac{dC_s}{dy} = v_s C_s \quad (5-1)$$

其中：

y = 距離渠道底床之垂直距離；

C_s = 在 y 的泥砂濃度；

v_s = 泥砂顆粒之沈降速；

ε_s = 泥砂傳輸之擴散係數

(5-1)式中第一項代表著泥砂由擴散產生之傳輸，第二項則代表了泥砂受到地心引力所產生之沈降， ε_s 通常由 $\beta\varepsilon_m$ 求出，其中 ε_m 是動量傳輸擴散係數而 β 是一個係數（其倒數稱之為 *Schmidt* 數，而其對於細顆粒泥砂 $\beta \approx 1$ ；對於粗顆粒泥砂則 $\beta < 1$ ）， ε_m 之動量傳輸擴散係數可由(5-2)計算，即

$$\varepsilon_m = \frac{\tau}{\rho} \left(\frac{du}{dy} \right)^{-1} = u_*^2 \frac{\tau}{\tau_0} \left(\frac{du}{dy} \right)^{-1} \quad (5-2)$$

其中：

τ = 在 y 方向上的剪應力；

τ_0 = 在 $y=0$ 處之剪應力；

du/dy = 在 x 方向上的速度梯度；

ρ = 流體之密度；

u_* = 剪力速度

由(5-1)及(5-2)式結合可以得到(5-3)式

$$\frac{C_s}{C_0} = \exp \left[-\frac{v_s}{\beta u_*^2} \int_0^y \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{-1} \frac{du}{dy} dy \right] \quad (5-3)$$

其中 C_0 為 $y=0$ 處之泥砂濃度。

由(5-3)式可知，用不同之流速及剪應力分佈模式，可推導出不同之泥砂濃度分佈

的數學模式。由此式可推導出之典型例子為 Rouse 公式：

$$\frac{C_s}{C_a} = \left(\frac{D-y}{y} \frac{a}{D-a} \right)^z \quad (5-4)$$

式中 C_a 是在水深 $y=a$ 處之泥砂濃度； y 為水深； z 則可以(5-5)式表示

$$z = \frac{v_s}{\beta k u_*} \quad (5-5)$$

(5-5)式中之 β 為 von Kármán 常數。Rouse 公式乃利用 Prandtl-von Kármán 流速分佈公式推導，其中流速梯度為：

$$\frac{du}{dy} = \frac{u_*}{ky} \quad (5-6)$$

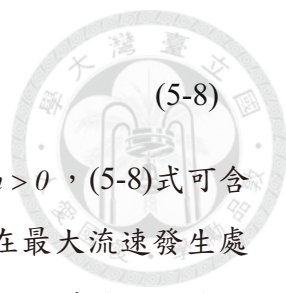
其剪應力分佈則採用下式

$$\tau = \tau_0 \left(1 - \frac{y}{D} \right) \quad (5-7)$$

利用(5-7)式的剪應力分佈公式及 Prandtl-von Kármán 流速分佈公式所推導出之 Rouse 公式，只能適用於最大流速發生在水面且二次流(secondary flow)的影響可忽略時。除此之外，(5-6)式亦不適用於渠底附近，因此 Rouse 公式也不適用於渠底附近。Prandtl-von Kármán 流速分佈公式雖不可用於渠底附近，但因在渠底附近的流速很小，所以對平均流速之計算影響有限。但是渠底附近之泥砂濃度頗大，所以它對平均泥砂濃度的影響甚大，也因此減低了 Rouse 公式在計算平均泥砂濃度時之利用價值。研究泥砂的學者曾嘗試彌補 Prandtl-von Kármán 流速分佈的缺點，但也同時增加複雜性(Coleman 1981)。因利用了上述流速及剪應力分佈的模式，因此除了不適用於渠底及其附近外，Rouse 公式於水面附近亦不準確，尤其是在最大流速發生在水面下時。

5.1.2 邱氏泥砂濃度分佈公式

在明渠流中軸的定義為最大流速發生之垂線，而在軸處的 ξ 可被表示為(5-8)式， ξ 被定義為河川斷面流速小於或等於 u 之斷面面積與河川全斷面積之比例：



$$\xi = \frac{y}{D-h} \exp\left(1 - \frac{y}{D-h}\right) \quad (5-8)$$

其中(5-8)式中 h 為一參數。如最大流速發生在水面下，則 $h > 0$ ，(5-8)式可涵蓋到所有的水深，並滿足邊界條件，即在渠底的流速為 0 及在最大流速發生處 ($y = D-h$) 的 $du/dy = 0$ 。當最大流速發生在水面時， $h \leq 0$ ，如 $h = 0$ 時流速分佈曲線與水面正交。一寬廣之渠道其 ξ 可被簡化為 y/D 。

剪應力與速度梯度成比例，當最大速度發生在水面下 $y = D-h$ 的位置 (h 為自水面往下至最大流速發生處之距離， $h > 0$) 時，此時速度梯度在 $y = D-h$ 為零，而如果最大速度發生在 $(D-h) \leq y \leq D$ 之間時，速度梯度則是負的。因此(5-7)式之剪應力公式將不再適用，這此時 Chiu et al. 在 1986 年提出一個利用多項式來顯示剪應力分佈的近似公式(5-9)式，相關參數表示如圖 5-2。

$$\tau = \alpha_0 + \alpha_1(\xi_{max} - \xi) + \alpha_2(\xi_{max} - \xi)^2 \quad (5-9)$$

若(5-9)式中 ξ 近似為 $y/(D-h)$ ，則其係數 α_0 、 α_1 及 α_2 可由三個邊界條件求出，分別為(1)在水平面 $y = D$ 時， $\tau = 0$ ；(2)在理論的最大流速之水深 $y = D-h$ 時， $\tau = 0$ ，及(3)在河床底 $y = 0$ 時， $\tau = \tau_0$ ，則可求出其相應之剪應力公式為

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{h}{D} \left(1 - \frac{y}{D-h}\right) + \left(1 - \frac{h}{D}\right) \left(1 - \frac{y}{D-h}\right)^2 \quad (5-10)$$

剪應力公式(5-5)適用於所有 h 值(包括正負之值)，且當 h/D 趨近於負無窮大時，則(5-10)可以簡化為(5-7)，其剪應力分佈圖顯示如圖 5-3：

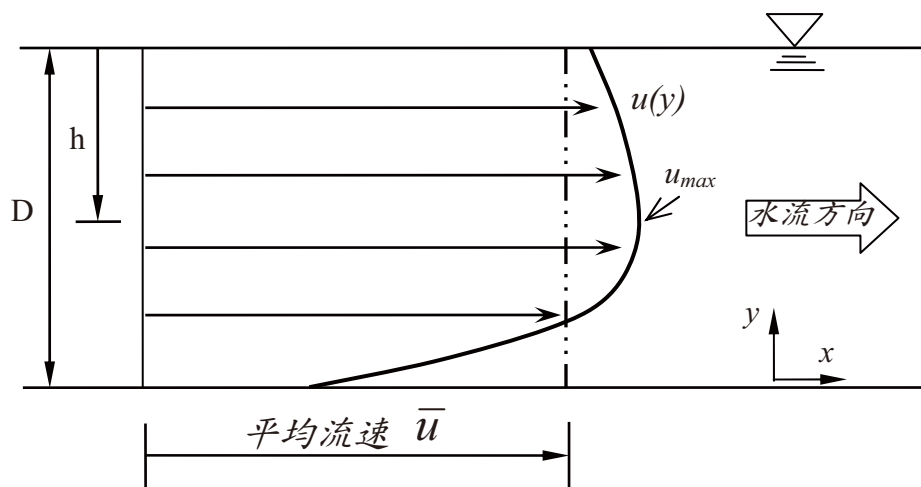


圖 5-2 邱氏泥砂濃度分佈公式參數示意圖

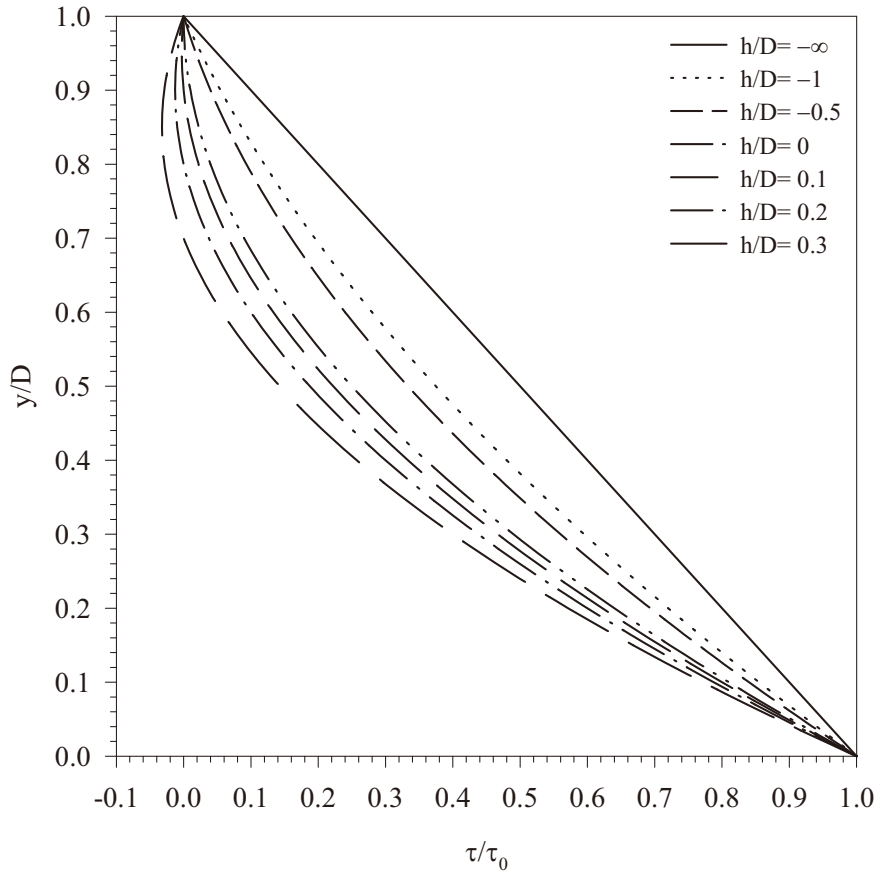


圖5-3 理論剪應力分佈圖(Chiu et al., 2000)

在泥砂濃度公式方面，根據 Chiu et al.於 2000 年所發表的高效率泥砂濃度量測法，可知泥砂濃度推估公式為：

$$m = \bar{m} \cdot \exp \left[-\lambda \cdot G(M) \cdot I \left(\frac{y}{D}; \frac{h}{D}; M \right) \right] \quad (5-11)$$

其中，

m = 在水深 y 時之泥砂濃度；

\bar{m} = 斷面平均泥砂濃度；

(5-11)式中 λ 可表示為：

$$\lambda = \frac{v_s \bar{u}}{\beta u_*^2} = \frac{f \cdot v_s}{8 \beta \cdot \bar{u}} \quad (5-12)$$



其中：

v_s = 沉降速度；

\bar{u} = 平均流速；

u_* = 剪力速度 = $\sqrt{g \cdot D \cdot s}$ ；

s = 能量坡度，在此可以渠道坡度來代替；

f 、 β = 係數；

式(5-12)中，沉降速度 v_s 可表示為：

$$v_s = \frac{v}{d} \left(\sqrt{25 + 1.2 \cdot d_*^2} - 5 \right) \quad (5-13)$$

其中：

ν = 運動黏滯係數；

d = 泥砂粒徑；

$$d_*^2 = d \left(\frac{(\rho_s - \rho) \cdot g}{\rho \cdot \nu^2} \right)^{1/3} ;$$

ρ_s = 泥砂密度；

ρ = 水體之密度；

g = 重力加速度

(5-11)式中 $G(M)$ 可表示為：

$$G(M) = \frac{1 - e^{-M}}{M \cdot \Phi} \quad (5-14)$$

其中：

$$\Phi = \frac{e^M}{e^M - 1} - \frac{1}{M} ;$$

Φ = 為平均流速與最大流速之比值；

M = 參數

其關係曲線圖表示如圖 5-4

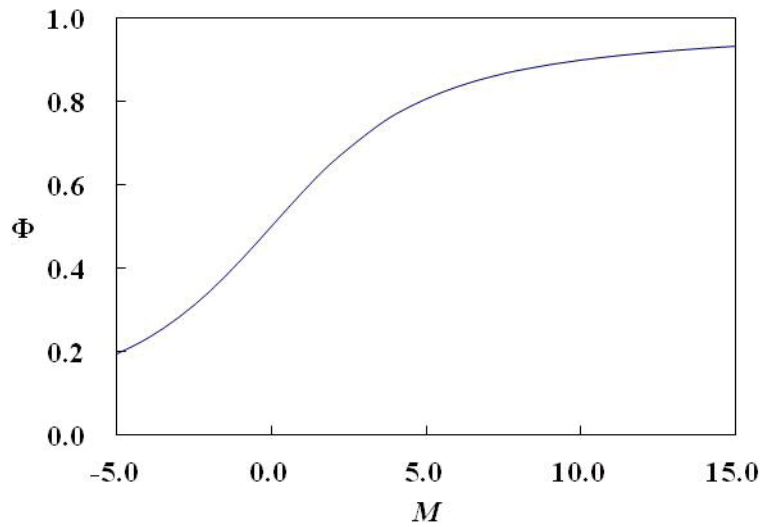


圖 5-4 $M-\Phi$ 關係圖

式(5-11)中 $I\left(\frac{y}{D}; \frac{h}{D}, M\right)$ 可表示為：

$$I\left(\frac{y}{D}; \frac{h}{D}, M\right) = \frac{e^M}{\xi_{max}} \int_0^y \left\{ h_{\xi} \left[1 + (e^M - 1) \frac{\xi}{\xi_{max}} \frac{\tau}{\tau_0} \right] \right\}^{-1} dy \quad (5-15)$$

其中：

$$h_{\xi} = \frac{dy}{d\xi} = \left[\frac{\xi}{y} \left(1 - \frac{y}{D-h} \right) \right]^{-1};$$

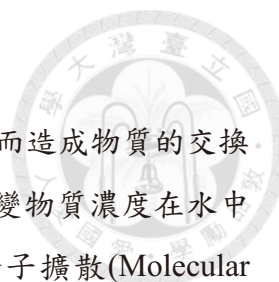
$$\frac{\tau}{\tau_0} = \text{可用(5-10)表示};$$

$$\xi = \frac{y}{D-h} \cdot \exp\left(1 - \frac{y}{D-h}\right) \quad (\text{在不規則渠道時}\xi\text{之假設});$$

$$\xi_{max} = \text{最大流速 } u_{max} \text{ 發生時, } \xi \text{ 之最大值。}$$

5.2 溶解態磷之垂向分佈情形

一般河川中均假設污染物之垂向擴散可以迅速達成，然而在高流量時期，因為非點源之污染源不斷地被沖刷出來，因此垂向擴散不斷地在進行，因此若此時將河川斷面濃度視之為同一濃度，而將所採得之污染物濃度資料視為河川之平均狀態，將產生極大之誤差，因此本研究針對溶解態磷濃度在垂向分佈之情形深入探討，期望可以做為未來採樣深度決定之參考。



5.2.1 基本擴散理論之介紹

當一種物質溶解(或懸浮)於流體中時，物質會在流體中流動而造成物質的交換及傳輸，而在靜止的流體中物質在水分子間之任意運動，會改變物質濃度在水中的分佈，則此時物質分子的運動所造成的傳輸現象便稱為分子擴散(Molecular diffusion)，而當分子擴散物質所在之流體為一紊流流場，此時分子之傳輸現象則紊流擴散(Turbulent diffusion)。

溶解物質在特定方向上進行質量傳輸時，其單位時間通過單位面積的溶解態物質質量會與溶解態物質濃度與距離的梯度成比例，就定性之描述而言，德國學者會斐克(Adolph Fick)於 1855 年提出應用熱量傳輸的觀念，提出斐克定律(Fick's Law)，即質量傳輸的傳輸速率會與濃度梯度成正比，其在數學上可以表示為如式(5-16)式：

$$q = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5-16)$$

其中：

q =單位時間之內物質流經單位面積的質量總量 $[M/L^2 T]$ ；

D =分子擴散係數 $[L^2/T]$ ；

C =濃度 $[M/L^3]$ ；

x =距離 $[L]$

將斐克定律考量控制體積的觀念，並結合質量守恆定律後，考量在不可壓縮流之條件中其所傳輸之物質為一守恆性物質，且擴散現象為均質及等向性擴散之條件下，可以推衍出，流體在靜止狀態下，且擴散係數為常數時，其擴散方程式可簡化為(5-17)式，表示如下：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 C \quad (5-17)$$

若在卡氏座標系統(Cartesian coordinates)中，上式可以改寫成(5-18)，此式亦稱之為斐克第二定律(Fick's second law)，表示如下：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (5-18)$$

將問題簡化為一維擴散時，而在求解擴散方程式時，假設在時間 $t=0$ 時，質量

M 之物質在 $x = \xi$ 處瞬時釋放，則其初始條件可表示為(5-19)式，即：

$$C(x,0) = M\delta(x - \eta) \quad (5-19)$$

而其解係在一個無限的範圍，其邊界條件為：(1)在無限遠處 $x \rightarrow \pm\infty$ ，濃度趨近於零 $C \rightarrow 0$ ；(2)不論在任何狀況下，該物質之質量必須守恆，亦即在空間上的質量總合，如(5-20)式所示：

$$\int_{-\infty}^{\infty} C(x)dx = M \quad (5-20)$$

則其解可以(5-21)式表示：

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-\eta)^2}{4Dt}\right] \quad (5-21)$$

而在(5-21)中，令 $M=1.0$ 、 $\eta=0$ 。及 $\sigma = \sqrt{2Dt}$ 則可將上式簡化為(5-22)式：

$$C(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \exp\left[-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right] \quad (5-22)$$

此濃度分佈公式即為統計學中常用之高斯函數(Gaussian function)又稱之為常態分佈(Normal Distribution)，而統計學中之標準差 σ 在擴散理論中則代表為擴散雲團的範圍，因此也可知道，此擴散範圍會隨時間 $t^{0.5}$ 增加，同時若擴散係數愈大，亦代表擴散範圍的增加率愈大，以上的概念可以圖說明，如圖 5-5，考慮常態分佈時，68.3%的物質分佈在距離雲團質量中心的 $\pm\sigma$ 範圍內，95.4%的物質分佈則在 $\pm 2\sigma$ 範圍內，而 99.7%的物質分佈在 $\pm 3\sigma$ 的範圍內，其相關關係，如表 5-1。

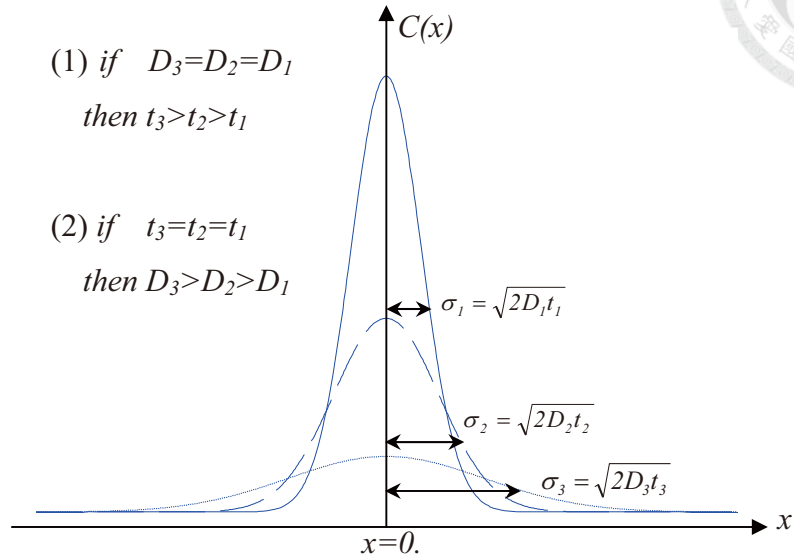


圖 5-5 高斯函數之分佈圖

表5-1 高斯函數值及雲團範圍內所包含之質量百分比

$t = \frac{x}{\sigma}$	$f(x/\sigma)$	$\frac{f(x/\sigma)}{f(0)}$	Included percentage of total mass between $x = \pm t \cdot \sigma$
0.0	0.400	100.0%	-
1.0	0.244	61.0%	68.3%
1.18	0.200	50.0%	76.2%
2.0	0.054	13.5%	95.4%
2.15	0.040	10.0%	96.8%
3.0	0.004	1.1%	99.7%
∞	0	0.0%	100.0%

5.2.2 污染物濃度之垂向分佈公式

固定質量之守恆性物質在靜止流場的傳輸，其擴散現象為考量在 x 軸之方向上，其向 x 軸的無限遠處延伸，即向 $x \rightarrow \pm\infty$ 傳輸，可以求得其濃度之方佈是呈現一個常態分佈的鐘型曲線分佈，而當考量流場係一均勻的流場，其流速 $\vec{U} = (U, 0, 0)$ ；在時間 $t=0$ 時，質量為 M 的守恆性物質以點源的方式瞬間釋放在座標原點 $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ 處，該點源開始向 x 、 y 及 z 方向擴散，且若其擴散屬於非等向性擴散，即 $D_x \neq D_y \neq D_z$ ，則其擴散方程式必須考量 x 、 y 及 z 方向上之擴散係數，並加入對流所產生之影響，將(5-18)式改寫為(5-23)式：

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (5-23)$$

其中， D_x 、 D_y 及 D_z 則分別為 x 、 y 及 z 方向上之擴散係數，由(5-23)式可求解出濃度場之方程式(5-24)式：

$$C(x, y, z, t) = \frac{M}{(4\pi t)^{3/2} (D_x D_y D_z)^{1/2}} \exp \left[- \left(\frac{(x-Ut)^2}{4D_x t} + \frac{y^2}{4D_y t} + \frac{z^2}{4D_z t} \right) \right] \quad (5-24)$$

在紊流場中，紊流擴散係數遠大於分子擴散係數， $E \gg D$ ，因此分子擴散可予以忽略，因此當考量一均勻的流場 $\vec{U} = (\bar{U}, 0, 0)$ 中瞬間釋放之點源，其濃度場則可改寫為(5-25)式：

$$C(x, y, z, t) = \frac{M}{(4\pi t)^{3/2} (E_x E_y E_z)^{1/2}} \exp \left[- \left(\frac{(x-\bar{U}t)^2}{4E_x t} + \frac{y^2}{4E_y t} + \frac{z^2}{4E_z t} \right) \right] \quad (5-25)$$

而若流場為等向性的紊流流場，則紊流擴散係數不會隨方向而改變，即 $E_x = E_y = E_z = E_T$ ，則濃度場可表示為(5-26)式：

$$C(x, y, z, t) = \frac{M}{(4\pi E_T t)^{3/2}} \exp \left[- \left(\frac{(x-\bar{U}t)^2 + y^2 + z^2}{4E_T t} \right) \right] \quad (5-26)$$

另外，在探究污水排入河川中，就水理分析而言，污染排放與周遭水體混合的過程可以分為三個階段(朱佳仁，2003)：

1. 第一階段：當污水包含點源排放時，排放口附近，放流水以射流的形式和

周遭水體混合，放流水的流速、密度和河水水深皆會影響放流水和周遭水體的混合與稀釋。此階段稱為近域流場(Near Field)，其擴散現象屬於主動混合。

2. 第二階段：當放流水的流速已遠小於河水流速，擴散現象屬於被動混合。放流水隨河水向下游流動的同時，會往縱向、側向及垂直方向擴散，但尚未擴散至全河寬，其擴散為三維現象。
3. 第三階段：當放流水擴散至河川的整個斷面，平流、延散和反應主導放流水的濃度變化，此時的擴散可視為一維現象，此階段可稱為遠域流場或延散段。

而就本研究在第四章已考量點源污染物排入河川中需考慮達到污染物完全混合之最短距離，以確定採樣地點之選址，以本研究為例必須距採樣站有至少 600 公尺之距離，因此就本研究而言，點源之污染之影響已屬於第三階段，然而在暴雨期間，仍有許多之非點源持續污染排入河川，但是非點源污染並不易界定出其在河道中之主要排入之位置，但是非點源污染在傳輸的過程中仍會因為受到河道水流之渦流或側流之影響且在傳輸過程中不斷地與其它非點源污染之排入進行混合及疊加，因此就非點源部份之污染源，其屬於第二階段之傳輸，本研究之目標在於探尋有效率之採樣方式，因此僅先考慮污染物在河道斷面之垂線濃度分佈情形進行研究，因此先忽略 x 及 z 座標系之變化，僅先著重在 y 軸方向上之變化，並考慮點非點源污染物在河川中不斷混合後，假設其融合後仍形成一主要之污染物雲團其中心在距河川底床 H 之距離且因非點源污染之傳輸時間不一，因此將不同非點源到達河川特定斷面之傳輸之時間假設一平均值 \bar{t} ，因此可將(5-26)式再簡化為(5-27)式，其污染物傳輸垂向之座標系示意，如圖 5-6。

$$C(y,t) = \frac{M}{(4\pi E_T \bar{t})^{1/2}} \exp \left[-\left(\frac{(y-H)^2}{4E_T \bar{t}} \right) \right] \quad (5-27)$$

其中，可知平均雲團尺寸 $\bar{\sigma}_T = \sqrt{2 \cdot E_T \cdot \bar{t}}$

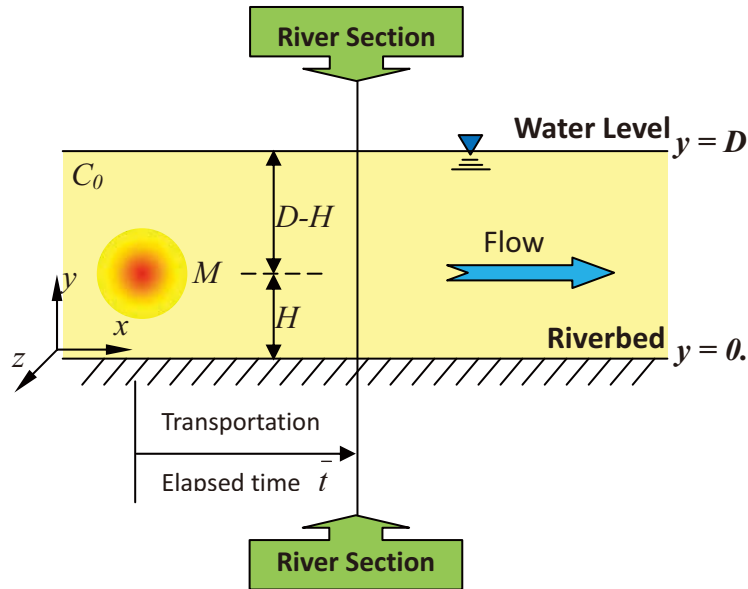


圖 5-6 污染物傳輸垂向之座標系定義

5.2.3 河川中溶解態磷分佈公式

本研究著重於考慮污染物在河川中之垂向傳輸情形，在應用 5.2.2 節所敘述之污染物之垂向分佈公式時，僅探討根據求解擴散方程式應用在垂向之濃度分佈時之表示方式，其濃度之擴散範圍是由污染物之質量中心沿 y 軸無限延伸擴散，但若傳輸遭遇邊界問題時，污染物之垂向分佈情形與未遭遇邊界之情形全然不同，而就此類問題 Robin, V. G. 提出了羅賓邊界(Robin boundary condition)，可應用於污染物傳輸邊界問題之處理，其屬於一混合性邊界，係定通量邊界(又稱紐曼 Neumann 邊界)與定濃度邊界(又稱迪瑞立 Dirichlet 邊界)之線性結合。在羅賓邊界就是邊界處有(5-28)式之關係：

$$k_1 \frac{\partial C}{\partial n} + k_2 C = f(x, t) \quad (5-28)$$



其中：

k_1 、 k_2 =常數；

$\frac{\partial C}{\partial n}$ =濃度在垂直邊界正向之變化量；

C =濃度；

$f(x,t)$ =為一已知函數

擴散現象的邊界效應可以以利用線性疊加的法方來分析，假設在一個靜止之流場中，一個具有質量 M 的保守物質在距離渠底 H 處釋放，而地表是一個反射性邊界，而這也代表了在地面之濃度梯度為零(即 $y=0$ 時， $dC/dy=0$)。因為擴散方程式是一個線性方程式，因此此邊界現象可以視為在地面下 H 的距離有一個虛擬的點源 M' 同時在釋放同樣的保守性物質，若考慮完全反射的情況下，虛擬點源之排放量與點源之排放量相等，即 $M'=M$ ，此假設其實就是將反射邊界視為一面鏡子將物質反射回地面上，因此在地面上的濃度分佈即為真實點源與虛擬點源所形成之濃度場疊加，此現象亦稱之為鏡射效應(Mirror effect)，其鏡面效應之概念示意如圖 5-7。此時污染物濃度之分佈公式可以以(5-29)式表示：

$$C(y,t) = \frac{M}{(4\pi E_T \bar{t})^{3/2}} \left\{ \exp \left[-\left(\frac{(y-H)^2}{4E_T \bar{t}} \right) \right] + \exp \left[-\left(\frac{(y+H)^2}{4E_T \bar{t}} \right) \right] \right\} \quad (5-29)$$

但是實際應用在河川之時，所遭遇到的問題就是河川有河床底及水面兩個邊界問題，進行更進一步之應用前，先對於實際情形，並配合磷之特性做一些基本之假設，在設定基本假設之前，先從水質的觀點瞭解磷元素的特性，磷是非常重要的元素，因為其對於廣大的營養物而言，其屬於大自然中所提供較為短缺之元素，這個短缺的說法主要是基於以下三個主要理由(Charpa, 1997)：

1. 磷在地球表面上不屬於大量存在的元素，除此之外，磷礦物的存在並非是非常可溶解的。
2. 磷並未以氣體的型式存在，因此相較於碳與氮元素而言，其並未有大氣中之氣體的來源。
3. 磷有強烈吸附在細小顆粒的傾向，而這些顆粒的沈降，伴隨著含磷的有機顆粒沈降對於水體中的磷去除而沈降在底床。

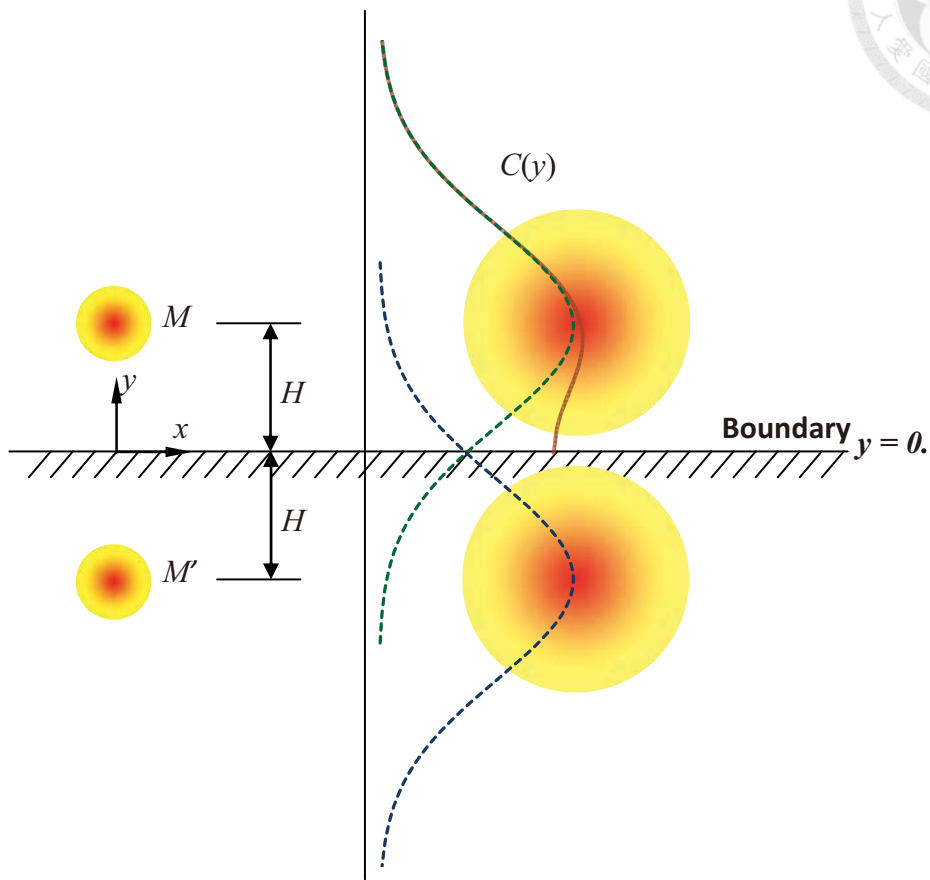
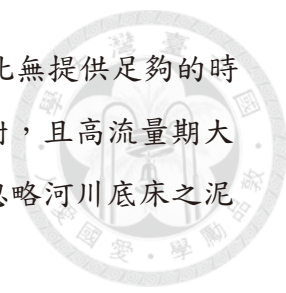


圖 5-7 保守性點源污染物傳輸之鏡面效應示意圖

本研究主要是著眼在高流量時期河川污染物傳輸，而高流量時期河川之流速將比平常時期高出許多，雖然不同河床泥砂之不同顆粒分佈會緩沖磷的傳輸，而且當顆粒粒徑降低及包含了鋁合物及其它有機物會增加河床吸附磷之能力。然而當河川流速足夠讓水量與河床泥砂接觸時會增加河床泥砂對於磷之去除率，但是在高流量時由於河床泥砂與河川水流之接觸之時間極短將阻礙這個吸附過程，因此河川此時對於磷之去除效率極差(Meyer, 1979; Reddy et al., 1996)，同時暴雨期較平常沖刷出更大量之泥砂，因此河床泥砂之磷亦不易在此時釋放，基於以上的說明，本研究就暴雨期河川磷傳輸之狀態提出以下之假設條件，說明如下：



1. 高流量期間河川水流之流速大致介於 2 m/s 至 6 m/s，因此無提供足夠的時間使磷與河床接觸，因此可以忽略其對於河川中磷之吸附，且高流量期大量之磷輸入河川中，河川之溶解磷濃度增加，因此可以忽略河川底床之泥沙對於磷的吸附與釋放。
2. 大氣中並無任何磷元素之來源，河川中之磷來源主要均來自集水區及河川本身，而磷亦不會由河川以任何型態傳輸到大氣中。
3. 河川中之非點源污染排入河川後，假設各非點源傳輸至河川中匯集形成之污染物濃度剖線相當於一具有質量 M 之點源排放，而且其傳輸時間為 \bar{t} 。

基於以上三項假設，可以將本研究中之河川水面及河床底均視為反射性邊界，並考慮河川中之紊流擴散之影響比分子擴散之影響來得大，因此考量圖 5-6 之傳輸情形，假設污染物為一質量 M 之污染源在距河床底 H 瞬間排放(以河床底為基準，即 $y=0$)，因此假設在底床對側有一污染物質質量 M' 之虛污染源在在河床底 $-H$ 處瞬間排放，而在河川水位面另一側有一污染物質質量 M'' 之虛污染源在在河床底 $2D-H$ 處瞬間排放，而 M' 及 M'' 均為實際污染源 M 之鏡射污染源，因此其三者之質量相同即 $M=M'=M''$ 。另外，於斷面之垂線採樣時均視為暫態，因此 M 、 M' 、 M'' 、 E_T 及 t 可均視為常數，此時可知擴散雲團之中心濃度為 $C' = \frac{M}{(4\pi E_T \bar{t})^{1/2}} = \frac{M'}{(4\pi E_T \bar{t})^{1/2}} = \frac{M''}{(4\pi E_T \bar{t})^{1/2}}$ ，

另因 $\bar{\sigma}_T = \sqrt{2 \cdot E_T \cdot \bar{t}}$ ，所以將水平面及河川底床之鏡射效應納入考量後可將河川中溶解態磷之分佈改寫為(5-30)式。

$$C(y) = C' \cdot \left\{ \exp \left[- \left(\frac{(y-H)^2}{\bar{\sigma}_T^2} \right) \right] + \exp \left[- \left(\frac{(y+H)^2}{\bar{\sigma}_T^2} \right) \right] + \exp \left[- \left(\frac{(y-2D+H)^2}{\bar{\sigma}_T^2} \right) \right] \right\} \quad (5-30)$$

另外河川中平時即有溶解態磷之基礎濃度，因此假設暴雨來臨前之河川基礎背景溶解態磷濃度為 C_0 ，因此可將(5-30)式改寫為(5-31)式，即：

$$C(y) = C_0 + C' \cdot \left\{ \exp \left[- \left(\frac{(y-H)^2}{\bar{\sigma}_T^2} \right) \right] + \exp \left[- \left(\frac{(y+H)^2}{\bar{\sigma}_T^2} \right) \right] + \exp \left[- \left(\frac{(y-2D+H)^2}{\bar{\sigma}_T^2} \right) \right] \right\} \quad (5-31)$$

假設污染源之中心最大濃度與基礎背景濃度有一比例之關係，即 $C' = k \cdot C_0$ ，而 k 為一常數，因此(5-31)式可再整理成為(5-32)式，因考量水平面及河床底之兩鏡面效應所疊加而成之濃度剖線之示意如圖 5-8。



$$C(y) = C_0 \left\{ 1 + k \cdot \left[\exp \left[- \left(\frac{y-H}{\bar{\sigma}_T} \right)^2 \right] + \exp \left[- \left(\frac{y+H}{\bar{\sigma}_T} \right)^2 \right] + \exp \left[- \left(\frac{y-2D+H}{\bar{\sigma}_T} \right)^2 \right] \right] \right\} \quad (5-32)$$

若為便於應用及分析，可將(5-32)式無因次化，首先需設定無因次參數如(5-33)式：

$$\sigma' = \frac{\bar{\sigma}_T}{D} ; y' = \frac{y}{D} ; H' = \frac{H}{D} \quad (5-33)$$

則可將(5-32)式，無因次化為(5-34)式，即：

$$\frac{C}{C_0} = 1 + k \cdot \left[\exp \left[- \left(\frac{y'-H'}{\sigma'} \right)^2 \right] + \exp \left[- \left(\frac{y'+H'}{\sigma'} \right)^2 \right] + \exp \left[- \left(\frac{y'-2+H'}{\sigma'} \right)^2 \right] \right] \quad (5-34)$$

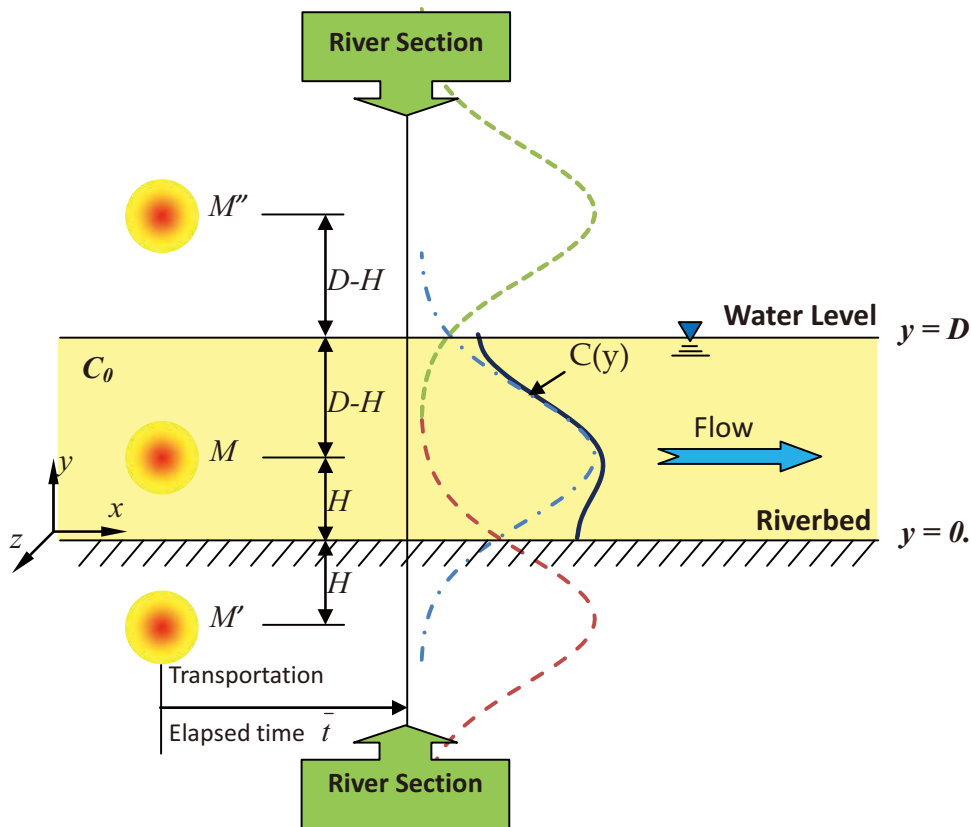


圖 5-8 考量水平面及河床底之兩鏡面效應所疊加而成之濃度剖線示意圖

惟若考量實際之鏡面效應之影響，仍應考量虛擬點源二次以上之鏡射，當虛擬點源在 $y = -H$ 時，在 $y = D$ 的對側又會因鏡射效應在 $y = D + (D - H) + 2H$ 產生一虛擬點源，而 $y = D + (D - H) + 2H$ 又會在 $y = 0$ 的對側又會因鏡射效應在 $y = -3H - 2(D - H)$ 產生一虛擬點源，如此會產生無限個虛擬點源，同理在 $y = D + (D - H)$ 之虛擬點源也相同，如圖 5-9，而在此種狀況下，可將這些無限次之鏡射效應所產生的疊加以(5-35)式表示，而一般在實際應用上僅需考量前 3 項疊代，因為更高項次鏡面效應之影響已微忽其微，可以忽略不計(Logan, 1999)。

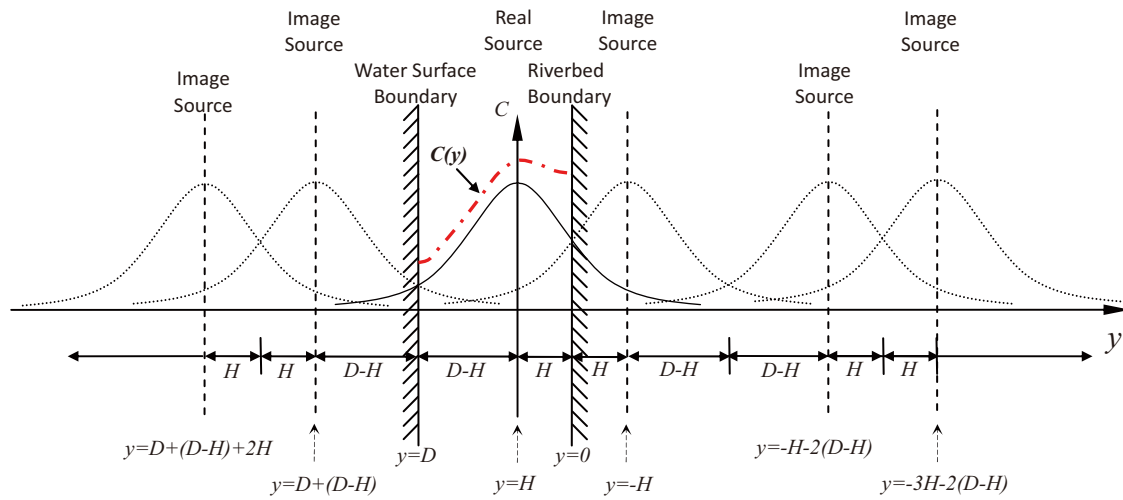


圖 5-9 水平面及河床底邊界之無限虛點源所產生之鏡面效應疊加而成之濃度剖線示意圖

$$C(y) = C_0 \left\{ 1 + k \cdot \left[\exp \left[-\frac{(y-H)^2}{\bar{\sigma}_T^2} \right] + A + B \right] \right\} \quad (5-35)$$

其中，

$$A = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{\{y - [(2n-1)H + 2n(D-H)]\}^2}{\bar{\sigma}_T^2} \right] \quad (5-35a)$$

$$B = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[- \frac{\left(y - \left[(-1)^{n+1} \left(H + \sum_{m=0}^n \{ [1 - (-1)^m] H + [1 - (-1)^{m+1}] (D - H) \} \right) \right] \right)^2}{\bar{\sigma}_T^2} \right] \quad (5-35b)$$

同理無因此化後，可將(5-35)式改寫為(5-36)式，即：

$$\frac{C}{C_0} = 1 + k \cdot \left\{ \exp \left[- \frac{(y' - H')^2}{\sigma'^2} \right] + A' + B' \right\} \quad (5-36)$$

其中，

$$A' = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp \left[- \frac{(y' - [(2n-1)H' + 2n(1-H')])^2}{\sigma'^2} \right]; \quad (5-36a)$$

$$B' = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[- \frac{\left(y' - \left[(-1)^{n+1} \left(H' + \sum_{m=0}^n \{ [1 - (-1)^m] H' + [1 - (-1)^{m+1}] (1-H') \} \right) \right] \right)^2}{\sigma'^2} \right] \quad (5-36b)$$

5.3 顆粒態磷之垂向分佈情形

本研究主要係利用溶解態磷之濃度分佈公式資料結合等溫吸附模式，以求得泥砂顆粒之吸附量，再利用吸附量乘上泥砂濃度，可以求得顆粒態磷濃度剖線，將溶解態磷濃度剖線與顆粒態磷剖線相加即可獲得總磷濃度剖線。

5.3.1 顆粒態磷濃度剖線公式

依第四章之研究成果，可知在高流量時期之河川中泥砂顆粒之吸附情形，係以拉格密爾等溫吸附模之描述較為適用，因此由 4.3 節所介紹之拉格密爾等溫吸附模式之一般式(4-4)式，將其中之溶解態磷濃度項以(5-35)式代入，則可將溶質吸附量 v 改寫成為水深 y 的函數，即 $v(y)$ ，則溶質吸附量之函數可表示如(5-37)式：

$$v(y) = \frac{v_m \cdot C_d(y)}{K_m + C_d(y)} \quad (5-37)$$

另外將(5-37)式結合邱氏泥砂濃度分佈公式(5-11)式，則可將顆粒態磷濃度之分佈公式表示成水深 y 之函數，表示如(5-38)式



$$C_p(y) = m(y) \cdot v(y) \quad (5-38)$$

其中：

$C_p(y)$ = 顆粒態磷濃度，為水深 y 之函數；

$m(y)$ = 泥砂濃度，為水深 y 之函數；

$v(y)$ = 溶質的吸附量(mg/mg)，為水深 y 之函數

5.4 總磷負荷量之推估

本研究即是利用邱氏泥砂濃度分佈公式、溶解態磷濃度分佈公式與等溫吸附模式之結合，來獲得高流量時期之總磷、溶解態磷及顆粒態磷在河川斷面垂線之濃度剖線，並藉以計算各污染物之輸出量，即負荷量，以下介紹負荷量之計算方法。

通量(flux)為單位面積物質通過的量，即

$$F = \frac{W}{A} \quad (5-39)$$

其中：

F = 通量(g/m^2)；

W = 污染物重量(g)；

A = 通水面積(m^2)

負荷量(loading)為單位時間所通過的量，為流量與濃度的乘積，即式(5-40)，表示如下：

$$L_a = Q \cdot C_T \quad (5-40)$$

其中：

L_a = 污染物負荷量(g/s)；

Q = 流量(m^3/s)；

C_T = 污染物濃度(g/m^3)

若利用污染物濃度和河川流速來表示單位時間污染物通量或單位面積污染物負荷量，則可將(5-40)式子改寫為(5-41)式：

$$L = F_{\Delta t} = u \cdot C_{nutrient} \quad (5-41)$$



其中：

L =單位面積污染物負荷量($g/m^2 \cdot sec$)；

$F_{\Delta t}$ =單位時間污染物通量($g/m^2 \cdot sec$)；

u =流速(m/sec)；

$C_{nutrient}$ =污染物濃度(g/m^3)

因此若可測出斷面的流速剖面 $u(y)$ 及污染物濃度剖面 $C_{nutrient}(y)$ ，則單位面積污染物負荷量可表示為：

$$\bar{L} = \frac{1}{D} \cdot \int_0^D u(y) \cdot C_{nutrient}(y) dy \quad (5-42)$$

其中：

\bar{L} =單位面積污染物平均負荷量($g/m^2 \cdot sec$)；

D =全水深(m)；

$C_{nutrient}(y)$ =污染物濃度對於水深 y 的分佈情形(g/m^3)。

藉由將本研究中第 5.2 節所發展對於水深 y 分佈情形之溶解態磷濃度剖線 $C_d(y)$ 及 5.3 節所發展對於水深 y 分佈情形之顆粒態磷濃度剖線 $C_p(y)$ 予以疊加後，則可以獲得總磷對於水深 y 的分佈情形，而溶解態磷、顆粒態磷及總磷濃度剖線之關係表示如(5-43)式。

$$C_T(y) = C_d(y) + C_p(y) \quad (5-43)$$

其中：

$C_T(y)$ =河川中總磷濃度分佈，為水深 y 之函數；

$C_d(y)$ =河川中溶解態磷濃度分佈，為水深 y 之函數；

$C_p(y)$ =河川中顆粒磷濃度分佈，為水深 y 之函數

將上述濃度與水深 y 分佈之關係式分別套入(5-42)式，則可以分別求得溶解態磷、顆粒態磷及總磷之單位面積污染物平均負荷量，如(5-44)、(5-45)、(5-46)式，表示如下：

$$\bar{L}_d = \frac{1}{D} \cdot \int_0^D u(y) \cdot C_d(y) dy \quad (5-44)$$



$$\bar{L}_p = \frac{1}{D} \cdot \int_0^D u(y) \cdot C_p(y) dy \quad (5-45)$$

$$\bar{L}_T = \frac{1}{D} \cdot \int_0^D u(y) \cdot C_T(y) dy \quad (5-46)$$

其中：

\bar{L}_d = 溶解態磷之單位面積污染物平均負荷量($g/m^2 \cdot sec$)；

\bar{L}_p = 顆粒態磷之單位面積污染物平均負荷量($g/m^2 \cdot sec$)；

\bar{L}_T = 總磷之單位面積污染物平均負荷量($g/m^2 \cdot sec$)

在實際進行水質採樣時，亦可依相關之水文站或河川之水位及斷面資料，求得河川之通水斷面積 A ，則可以求得河川全斷面輸出之總磷負荷量 L_T 。

$$L_T = \int_A \bar{L}_T dA = \bar{L}_T \cdot A \quad (5-47)$$

其中：

L_T = 河川全斷面輸出之總磷負荷量(g/sec)；

A = 為河川之通水斷面積(m^2)

而總磷負荷量與溶解態磷負荷量及顆粒態磷負荷量之關係可以表示如(5-47)式：

$$L_T = L_d + L_p \quad (5-48)$$

若再考慮在河川的高流量時期，是在整場暴雨事件之期間 T 內，考量未來若採樣技術及頻率均已提升之條件下，每次降雨事件之高流量時期均以固定時間間距 dt 進行採樣，則在整場暴雨或颱風事件 T (seconds)之期間內，河川全斷面所輸出磷的總量則表示為 W_T (grams)，若考慮係連續性採樣，則 W_T 可以由對於 T 期間積分求得，以式(5-49)表示

$$\begin{aligned} W_T &= \int_0^T L_T(t) dt = \int_0^T [L_d(t) + L_p(t)] dt \\ &= \int_0^T Q(t) [L_d(t) + L_p(t)] dt \\ &= \int_0^T Q(t) [v(t) \cdot m(t) + C_d(t)] dt \end{aligned} \quad (5-49)$$

考量整場颱風或暴雨事件期間，水質樣品是採定時間間距 Δt 來進行採樣，因此總磷在整場暴雨或颱風事件 T (seconds)之期間內，由河川全斷面所輸出磷的總量則表示為 W_T (grams)，可以以離散式的型式如式(5-50)表示



(5-50)

$$W_T = \left[\sum_{i=0}^N Q_i \cdot \bar{C}_{T(i)} \right] \Delta t = \left[\sum_{i=0}^N Q_i \cdot (v_i \cdot \bar{m}_i + \bar{C}_{d(i)}) \right] \Delta t$$

其中：

$N (= T/\Delta t)$ = 採樣的頻率或次數[次]；

i = 依時間序列採樣之次序代碼($i=0 \sim N$)；

Q_i = 採樣次序 i 時的河川斷面之流量(m^3/s)；

$\bar{C}_{T(i)}$ = 採樣次序 i 時，所求得之平均總磷濃度(mg/L)；

\bar{m}_i = 採樣次序 i 時所求得之平均懸浮固體物濃度(mg/L)；

$\bar{C}_{d(i)}$ = 採樣次序 i 時所求得之平均溶解態磷濃度(mg/L)；

5.5 分析模擬結果


本研究在 2006 年間進行採樣，中央氣象局當年度有發佈颱風警報之颱風一共有 7 筆資料，本研究執行河川全斷面之採樣部份則在桑美颱風(SAOMAI)及珊珊颱風(SHANSHAN)期間，本節主要將本章第 5.1 至 5.3 節介紹之方法實際應用在鯉魚堀溪上大林橋所在斷面之採樣結果，分別在不同垂線斷面模擬懸浮固體物、溶解態磷及顆粒磷之濃度分佈情形，將這些方法做為未來推估磷負荷量之重要參考。

5.5.1 採樣執行方式之說明

本章研究之採樣主要在 2006 年執行，主要之是針對桑美颱風及珊珊颱風期間進行採樣，茲將兩颱風之資本資料敘述如下：

(一) 桑美颱風(SAOMAI)

桑美颱風於 2006 年 8 月 5 日在關島東南海面生成，通過關島後持續以西北方向快速前進；8 月 7 日強度增強為中度颱風，並轉而以西北西方向，快速朝台灣東北部海面移動；8 月 10 日其中心通過台灣北部海面，海上颱風警報在 2006 年 9 月 9 日凌晨 2 時 30 分發佈，陸上颱風警報期間在 2006 年 8 月 9 日上午 11 時 30 分發佈至 2006 年 8 月 10 日晚間 23 時 30 分海上陸上颱風警報一起解除，期間臺灣北



部受到桑美颱風之影響降下豪雨，本研究即前往北勢溪支流鱧魚堀溪的大林橋進行採樣，本次採樣分別將大林橋下方之河道斷面依其水位高程之分佈範圍，在大林橋以每 5 公尺之橫距劃分為六組垂線，自右岸為起算分別在距右岸 5、10、15、20、25 及 30 公尺等之六組垂線進行採樣。

(二) 珊珊颱風(SHANSHAN)

珊珊颱風於民國 2006 年 9 月 10 日在關島西方海面生成，朝西北方向前進；9 月 12 日增強為中度颱風，並逐漸轉偏西方向移動；9 月 15 日左右移速減慢且移向轉為偏北，通過台灣東方海面；9 月 16 日其中心由通過石垣島附近，且加速向北北東方向朝日本移動，海上颱風警報期間在 2006 年 9 月 14 日上午 14 時 30 分至 2006 年 9 月 16 日晚間 14 時 30 分，陸上颱風警報則未發佈，但期間臺灣東部及北部受到珊珊颱風外圍環流影響豪雨仍然降下，本研究仍依往例前往大林橋進行採樣，本次採樣依舊依大林橋下方河道斷面之水位高程分佈範圍，在大林橋以每 5 公尺之橫距劃分垂線，但因本颱風事件之河川水量較大水深亦較深，因此本次採樣係將河道分為八組垂線，自右岸為起算分別在距右岸 10、15、20、25、30、35、40 及 45 公尺等之八組垂線進行採樣。

採樣項目主要將每一垂線依其所在位置之水深分成 1 至 5 不等之採樣點，並將水管附綁在鉛魚上，利用貨車之懸吊臂將鉛魚垂降至採樣點，並以捲揚器控制垂降之距離以確定抽水之位置，再輔之以小型抽水機取樣，水樣之處理主要依照 3.2 節所介紹之水樣保存及分析方式，將水樣經 pH 控制與 4°C 溫度下保存，水樣在保存至吸脫附平衡後開始進行分析，並於 24 小時之內將水樣分析完成，分析項目主要為懸浮固體物(SS)、溶解態磷(DP)、顆粒態磷(PP)及總磷(TP)濃度。

上述各垂線之採樣資料，實際進行模式之應用時，因部分垂線之水深較淺，其應用模式模擬之意義不大，且因採樣點數亦因相對較少，無法求得有意義之參數，因此對於水深深度不足之情形下，均將之視為完全混合之狀態，不進行實際模式之模擬，而進行負荷量之推估時，該子斷面則以採得之資料取平均值視為該斷面之平均濃度值推估，而在水深較深其採樣點亦相對較為足夠部分再進行模式之模擬應用，經過篩選後，桑美颱風取距離大林橋右岸 15、20、25 及 30 公尺之

垂線，而珊珊颱風則取距離大林橋右岸 15、20、25、30、35 及 40 公尺之垂線進行模擬分析。



5.5.2 泥砂濃度分佈公式之模擬結果

本研究主要利用邱氏泥砂濃度分佈公式在高流量時期，當河川最大流速可能發生在水面下情形時，所產生之影響及泥砂濃度之分佈在渠底附近實際上都頗大，在暴雨期會有較佳模擬結果，其計算平均濃度亦可因此獲得較以往之泥砂濃度分佈公式較為符合暴雨期之實際狀況，且此方法在臺灣許多河川之實際應用也已較為成熟之特點，利用泥砂濃度之分佈公式，並結合溶解態磷之濃度分佈結果，將等溫吸附模式套用在泥砂及溶解態磷濃度之模擬結果，用以推求顆粒態磷之濃度分佈情形，因此本研究在此部份僅應用其模式用以模擬泥砂濃度之分佈情形，不再對於該公式再做進一步之探討，經將兩次颱風降事事件實際之採樣成果套用於邱氏泥砂濃度分佈公式後，大林橋河道斷面在 2006 年桑美颱風時期，距離大林橋右岸 15、20、25 及 30 公尺之垂線之濃度分佈情形，模擬結果如圖 5-10 所示，在這一組河川斷面各橫距垂線之懸浮固體物濃度分佈模擬部分，其模擬之懸浮固體物濃度剖線均有相當不錯之模擬成果，除橫距 25m 垂線之懸浮固體物濃度剖線趨勢與實際趨勢較為不同外，大致均有相當不錯之成果，而其懸浮固體物濃度之實測範圍大介於在 5-30 mg/L 間，惟橫距 20m 及 30m 垂線之模擬顯示出渠底有明顯濃度較大之趨勢。

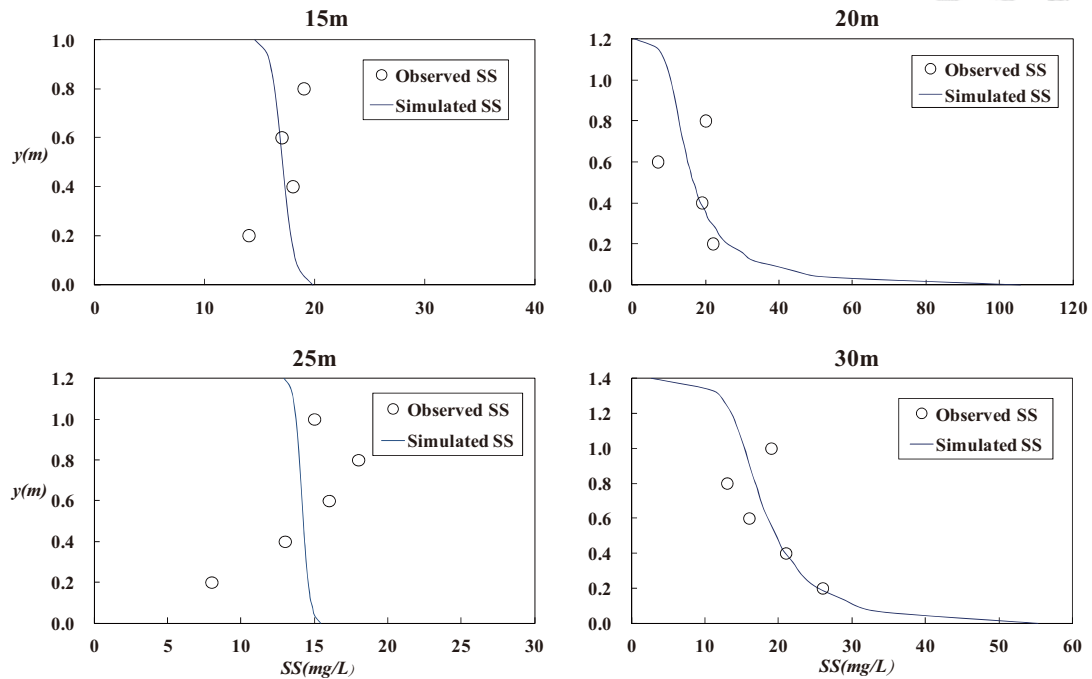


圖 5-10 桑美颱風大林橋下方河川斷面之泥砂濃度分佈模擬曲線

另外一組懸浮固體物濃度之剖線，則是在同樣在大林橋河道斷面，但是所模擬之事件則是在 2006 年珊珊颱風時期，距離大林橋右岸 15、20、25、30、35 及 40 公尺垂線之濃度分佈情形，模擬結果如圖 5-11 所示，在這一組河川斷面各橫距垂線之懸浮固體物模擬部分，其模擬之懸浮固體物濃度剖線均有相當不錯之模擬成果，除橫距 15 及 25m 垂線之懸浮固體物濃度剖線趨勢與實際趨勢較為不同外，大致與桑美颱風之模擬成果相當，均有相當不錯之模擬成果，若進一步進行顆粒態磷濃度之推估時，亦不至於在懸浮固體物濃度部分造成太大之差異，可增加顆粒態磷濃度推估之可靠度。

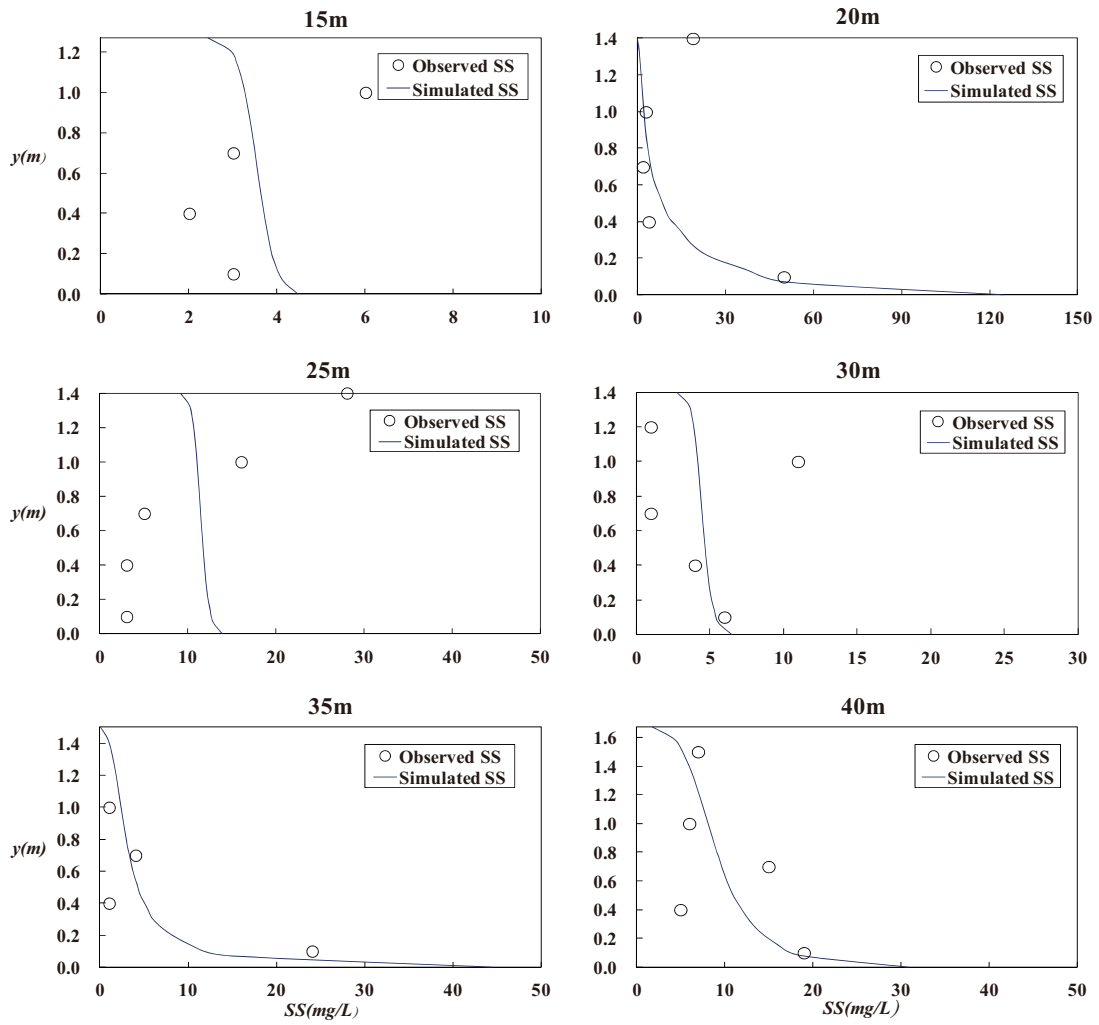
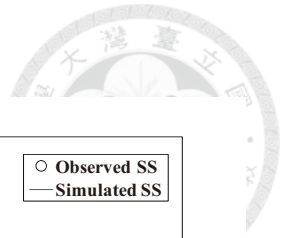


圖 5-11 桑美颱風大林橋下方河川斷面之泥砂濃度分佈模擬曲線

5.5.3 溶解態磷濃度分佈公式之模擬結果

過去在磷負荷量推估的相關研究中，陳建宏於 1998 年、賴建良於 1999 年之研究中均假設河道斷面中溶解態磷濃度之垂直分佈為二次多項式之分佈情形，利用二次多項式來推估溶解態磷之剖線分佈情形，劉紀宏於 2000 年的研究中，則進一步假設溶解態磷於暴雨期河川中之流況紊動強烈，溶解態磷之分佈情形已達完全混合之均勻分佈型態，本研究則承襲過去之研究軌跡，更進一步地將擴散理論引入溶解態磷濃度剖線之模擬，並且將採樣之垂線以每 5 公尺之橫距廣泛地佈設在河道之斷面上，以期待能更清楚地瞭解到溶解態磷在高流量時期之傳輸及分佈之型態，在 2006 年之桑美颱風對於溶解態磷濃度剖線，如圖 5-12 所示，在距離大林橋右岸 15、20、25 及 30 公尺橫距垂線之濃度分佈模擬結果均相當良好，以本研究所假設之條件，依據擴散理論所推行出之溶解態磷濃度分佈公式，尚能模擬桑美颱風期間河道斷面 4 組垂線之溶解態磷濃度之分佈情形。

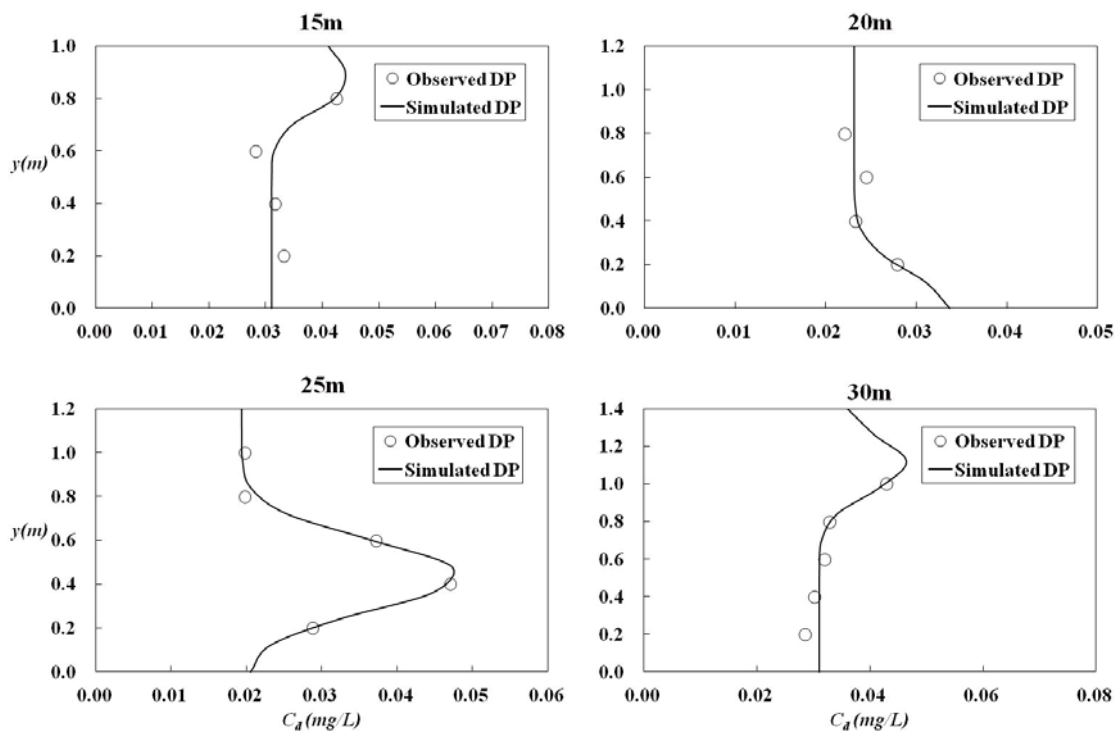


圖 5-12 桑美颱風大林橋下方河川斷面之溶解態磷濃度分佈模擬曲線

另外，就溶解態磷濃度之分佈公式中，各垂線濃度之模擬參數如表 5-2 所示，其中 k 值代表最大濃度相對於河川背景濃度之倍率，此組斷面之溶解態磷中以 25m 垂線之 k 值為最大，顯示在採樣時有較多之非點源污染在傳輸時集中到 25m 之垂線範圍通過該河道斷面，另外在 $\bar{\sigma}_T/D$ 值則代表了污染物雲團之紊流擴散程度，以本次桑美颱風溶解態磷濃度分佈情形中，可顯示出河川中仍然不斷地有非點源之磷匯入河道中，因此其擴散之分佈程度尚未到達全水深，因此其非屬於完全均勻混合之狀態， H/D 則代表了非點源溶解態磷在河道中之主要輸出位置，除在 25m 橫距之垂線顯示出主要之污染源較接近水面外，其餘則較接近渠底，亦可顯示出在此次事件中，非點源污染之排放相較於水深之相對位置。

表5-2 桑美颱風溶解態磷濃度剖線公式之參數

Distance (m) Parameter	15	20	25	30
k	0.43	0.23	1.48	0.5
$\bar{\sigma}_T$	0.14	0.22	0.22	0.21
$\bar{\sigma}_T/D$	0.14	0.22	0.18	0.15
H/D	0.86	0.00	0.37	0.79

2006 年珊珊颱風溶解態磷濃度剖線模擬，如圖 5-13 所示，在距離大林橋右岸 15、20、25、30、35 及 40 公尺橫距垂線之濃度分佈模擬結果均相當良好，以本研究所假設之條件，與實際在暴雨期溶解態磷之分佈型態大致符合，因此亦能模擬珊珊颱風期間河道斷面 6 組垂線之溶解態磷濃度之分佈情形，而就溶解態磷濃度之分佈公式中，各垂線濃度剖線公式之模擬參數如表 5-3 所示，其中最大 k 值之垂線落在橫距 15m 之垂線，顯示在採樣時有較多之非點源污染在接近右岸之範圍輸出，而左岸之 k 值偏低則可判斷左岸在該場颱風事件中，非點源磷之輸出情形較少，另外在 $\bar{\sigma}_T/D$ 值以本次珊珊颱風溶解態磷濃度分佈情形中，亦顯示出河川中仍然不斷地有非點源之磷匯入河道中，因此其紊流擴散程度仍非屬於完全均勻混合之狀態， H/D 則相對較為一致，大致平均落在 $H/D \approx 0.35$ 之位置。

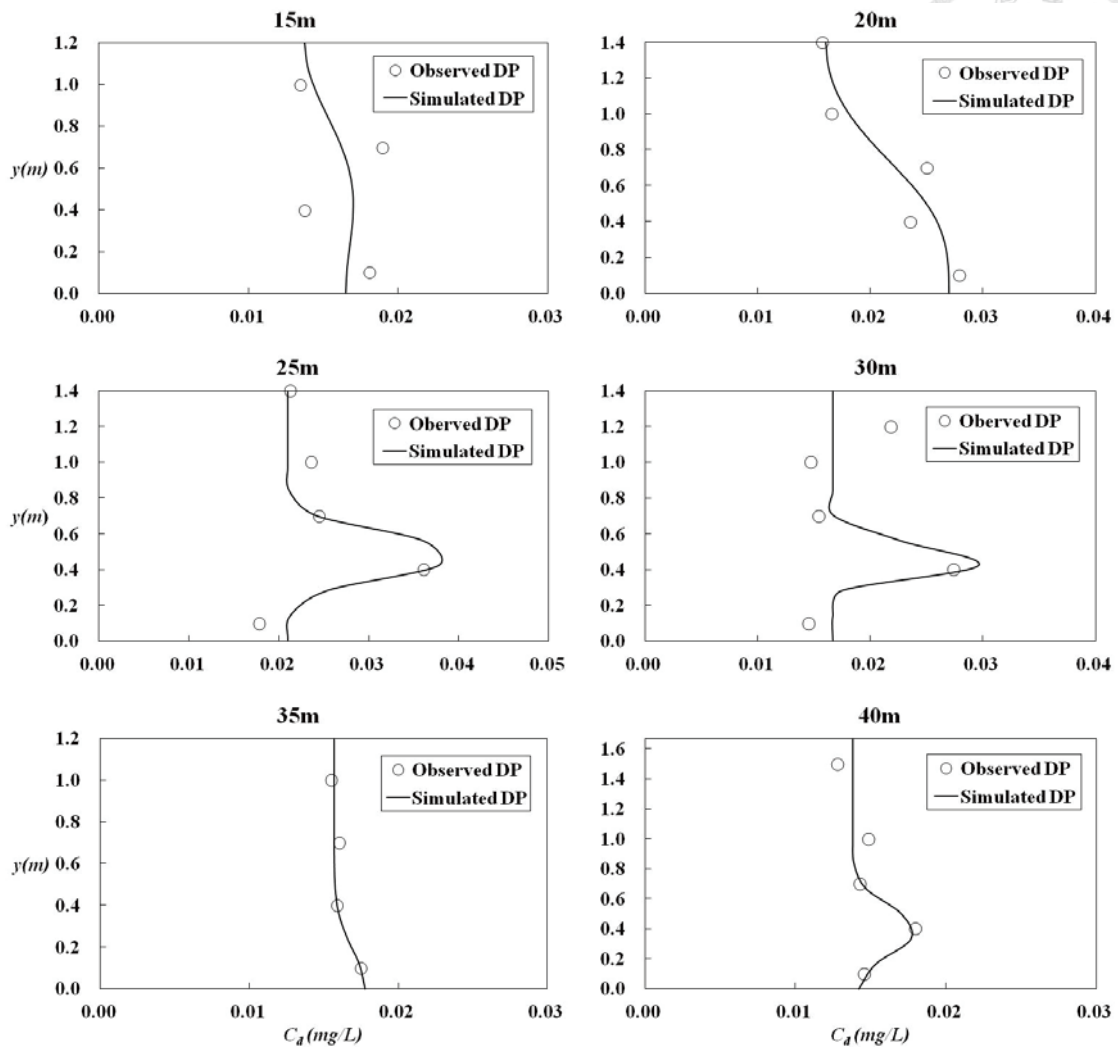


圖 5-13 珊珊颱風大林橋下方河川斷面之溶解態磷濃度分佈模擬曲線

表5-3 珊珊颱風溶解態磷濃度剖線公式之參數

Distance (m)	15	20	25	30	35	40
k	1.02	0.6	0.91	0.89	0.067	0.3
$\bar{\sigma}_T$	0.66	0.56	0.16	0.10	0.25	0.24
$\bar{\sigma}_T/D$	0.55	0.40	0.12	0.07	0.21	0.15
H/D	0.44	0.27	0.34	0.64	0.33	0.23

由以上兩次實際的颱風事件，可知以本研究在應用擴散理論等方程式時所做的假設，尚符合高流量期間河道中溶解態磷濃度在垂直方向之分佈情形，依擴散方程式之解所得之方程式，是呈現一個鐘型之分佈曲線，污染物排入河川中之初期，是呈現扁長型之曲線，而紊流擴散隨著時間的進行，將使得其扁長型之曲線逐漸拉伸，而形成一扁寬之曲線，而本研究中又加入了鏡面效應之影響，以模擬污染物傳輸時，在垂線方向上遭遇到反射性邊界時濃度剖線之分佈型態，因本研究在高流量期間溶解態磷之傳輸行為與完全反射性邊界之假設條件相仿，其實際濃度之分佈情形在本研究中得到相當之印證。

為提高本研究成果在未來再進行實際應用之實用性，本研究亦針對溶解態磷之濃度剖線方程式之各參數以無因次化之方式來表示，以其無因次化後之公式(5-36)式中， k 值僅對於溶解態磷濃度剖線之加成幅度有影響，而若在求取平均濃度之位置時， k 值之大小並不影響求得剖線平均濃度發生之位置，另外對於主要污染源之位置以水深中點為界，呈現上、下對稱之型態，本研究取 $\sigma'=0.3$ 為例，並針對不同之主要污染源發生在水深不同的位置時， k 值大小對於濃度剖線之影響，如圖 5-14 所示。

除了以上所述 k 值之影響外，另外針對污染雲團擴散尺度大小相對於水深之比例關係，對於溶解態磷濃度剖線之影響，今取 $k=0.5$ 為例，並針對不同之主要污染源在水深不同的位置時，無因次雲團尺度 σ' 對於無因次溶解態磷濃度剖線之影響，如圖 5-15 所示，無因次溶解態磷濃度剖線隨著無因次雲團尺度之增加，其污染雲團對河道斷面垂線之影響逐漸擴展至全水深，而當主要污染源之雲團發生在渠底或者水面時，若 $\sigma'>0.5$ 則其雲團擴散之影響擴及全水深，否則僅屬於局部之影響。同樣在圖中亦可以發現主要污染源位置所產生之溶解態磷濃度剖線在全水深中點之上、下半部亦同樣有呈現對稱之情形。

本研究另外一個重要的目的就是為了獲得未來在高流量時期可以有效率地採樣，以獲得河道斷面之代表性濃度值，即平均溶解態磷濃度，因此將無因次濃度剖線對全水深進行積分以求得該垂線單位寬度之無因次濃度通量，積分結果發現相同 k 及 σ' 值時，主要污染源在全水深之任何位置產生均不影響積分之結果，这也符合全反射性邊界之假設及質量守恆定律。此外，再求取無因次溶解態磷濃度通量之後，將之除以全水深 1.0，即為平均溶解態磷濃度，平均溶解態磷濃度在無

因次溶解態磷濃度剖線所對應之水深即為平均濃度發生之位置，分別針對不同主要

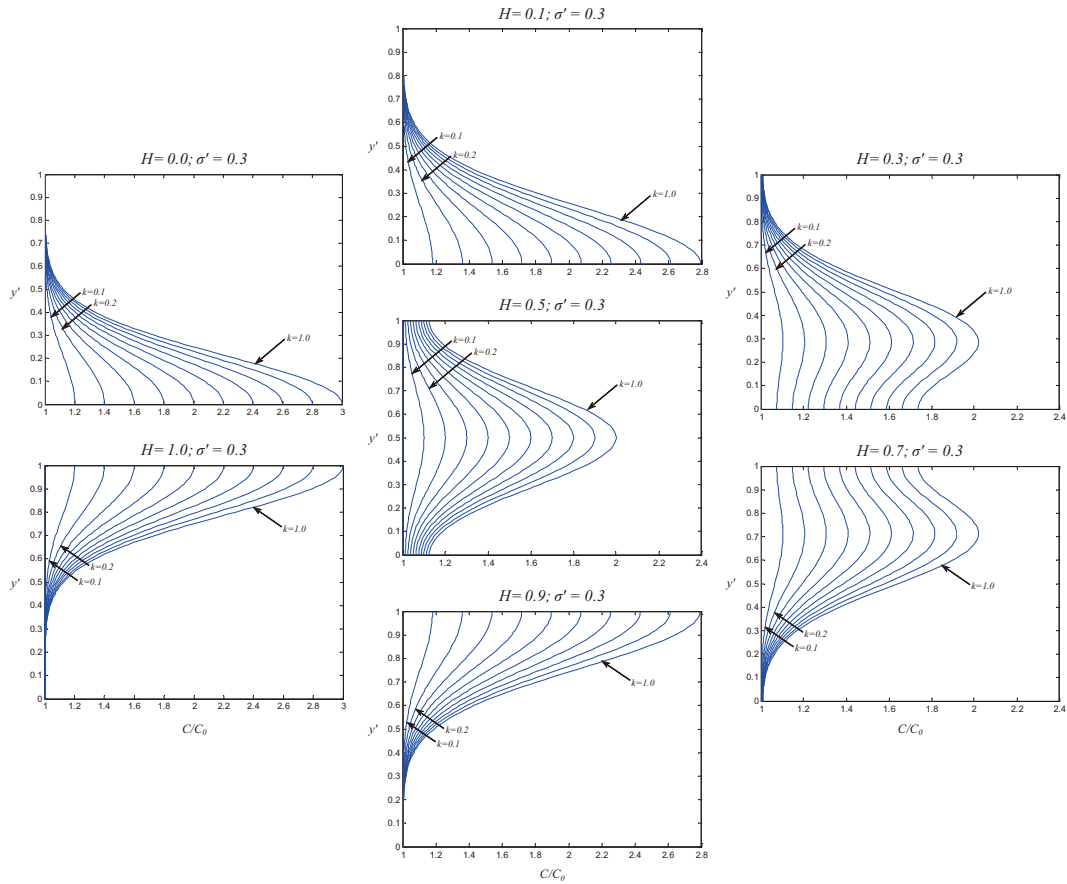


圖 5-14 以 $\sigma' = 0.3$ 為例針對不同之主要污染源在水深不同的位置時， k 值對於溶解態磷濃度剖線之影響

污染源濃度發生之位置 $H' = H/D$ ，考量此主要污染源發生之位置不受 k 值影響，因此在不同之無因次雲團尺度 $\sigma' = \sigma/D$ 條件下，即 $\sigma' = 0.1, 0.2, \dots, 1.0$ 時，分析平均溶解態磷濃度發生之位置，並將同一主要污染源發生之位置，對於不同之 σ' 值所對應平均濃度產生位置，描繪其軌跡就 $H' = 0.0 \sim 0.5$ 範圍所產生之結果，如圖 5-16；另外 $H' = 0.5 \sim 1.0$ 範圍發生之結果則顯示於圖 5-17，就圖 5-16 及 5-17 可知隨著 σ' 值之增加其不同 H' 所對應之平均濃度發生位置於 σ' 趨近 0.8 時，各不同平均濃度之產生位置將趨近至 $y/D = 0.5$ ，但是當 $\sigma' \geq 1.0$ 時，則其平均濃度發生之位置則隨 H' 有不同之對應關係，另外再將 $H' = 0.0 \sim 0.5$ 與 $H' = 0.5 \sim 1.0$ ，將不同條件所繪製之兩套圖套疊則會發現兩套圖彼此間有相對稱之關係。由此圖之成果可以便於未來實際採樣進行時，取得代表性平均溶解態磷濃度之採樣參考。

由以上的分析可知，無因次溶解態磷濃度剖線的型態取決於三個主要的因子，也就是 k 、 H' 及 σ' 值， k 只決定污染源濃度相對於基礎濃度 C_0 的加成倍率，而實際污染物濃度之剖線之線型，則以 H' 決定主要污染源在全水深之相對位置及以 σ' 決定污染物雲團的擴散程度，由本研究所推行出之污染物濃度分佈公式，可知此三個主要參數則可以決定河川垂線方向上之實際污染物濃度分佈之剖線線型。

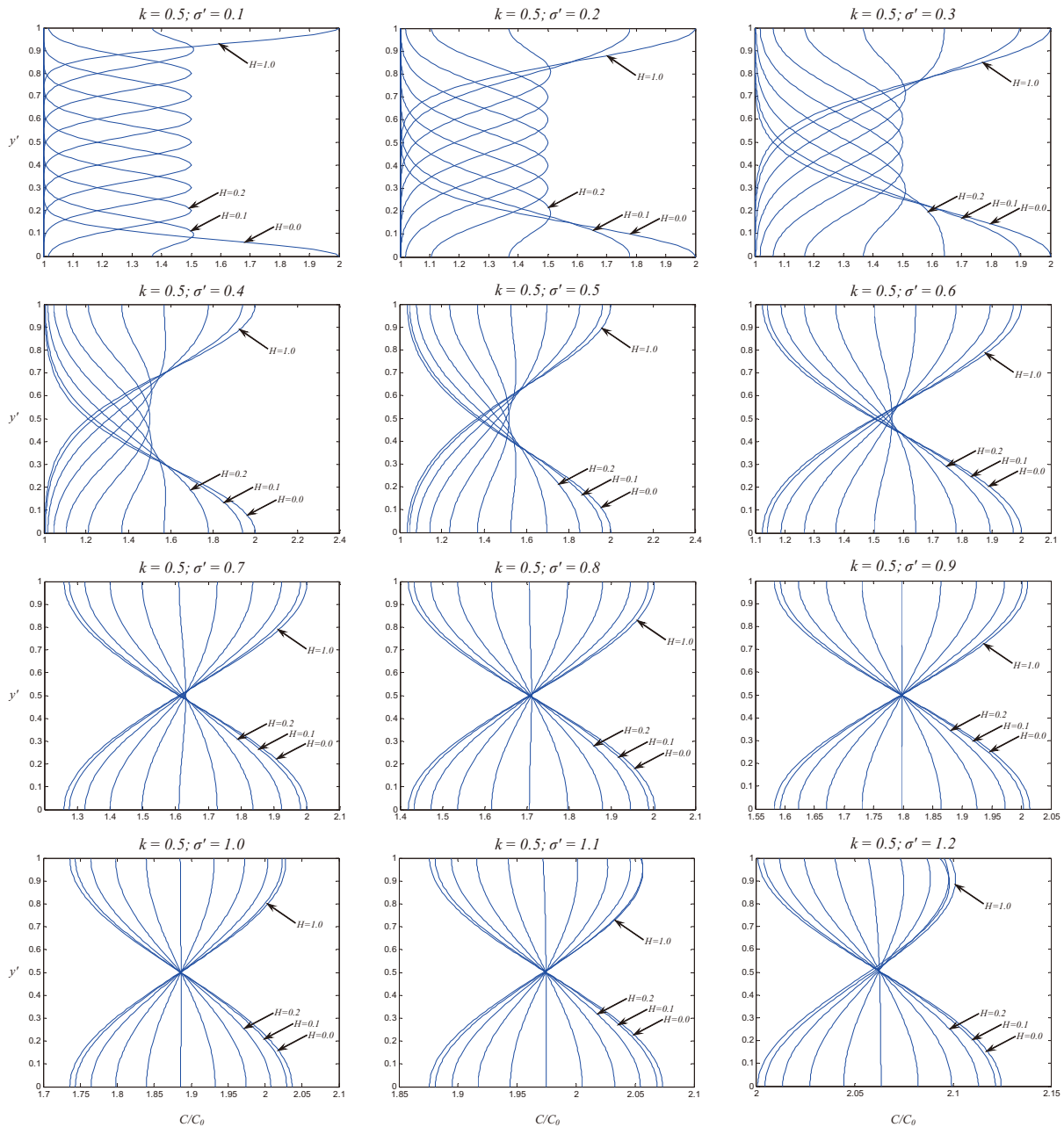


圖 5-15 溶解態磷濃度在不同參數條件下之無因次濃度分佈曲線

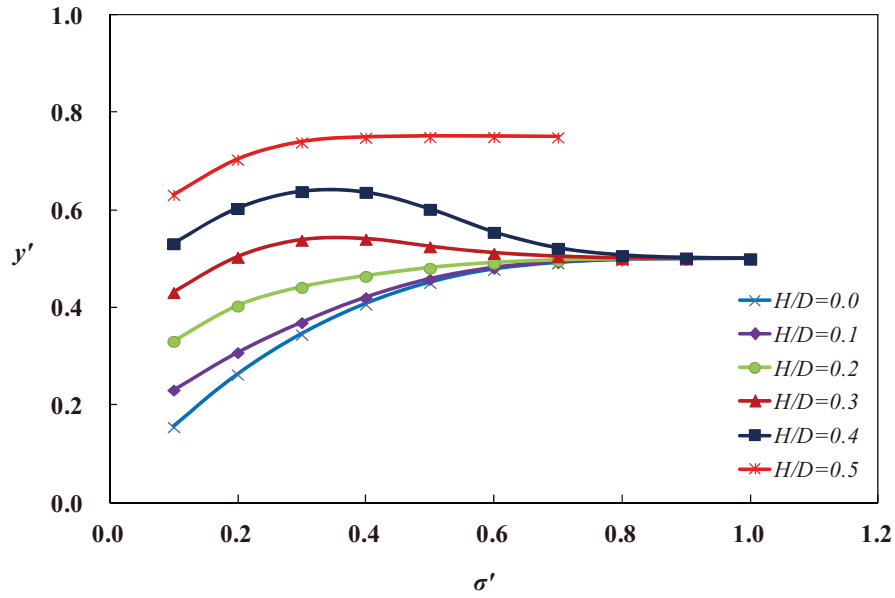


圖 5-16 無因次擴散雲團尺度對與平均濃度產生位置之關係圖(一)

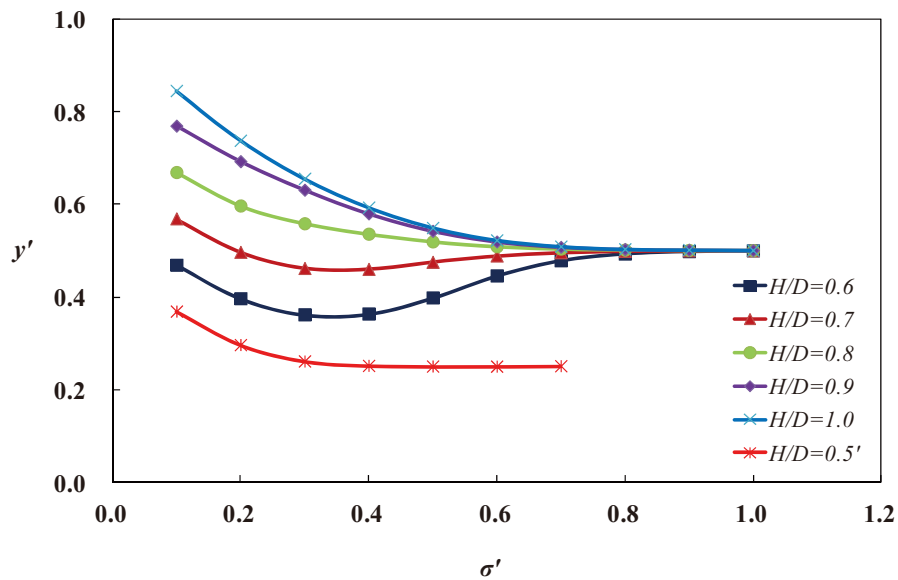


圖 5-17 無因次擴散雲團尺度對與平均濃度產生位置之關係圖(二)

由於溶解態磷剖面之線型，主要受到 k 、 H' 及 σ' 三個參數所影響，但是在計算無因次濃度剖面之負荷量，即是對於無因次濃度剖面進行無因次全水深之積分，就先前之分析結果可知 H' 之位置並不影響無因次濃度剖面之積分值，因此本研究別對於不同 k 值之條件下所對應不同 σ' 計算出之無因次污染物通量 $quad$ ，此值也相當於平均無因次濃度，其可歸納成圖 5-18，以此圖可由 x 軸之 σ' 對應到相應之 k 值曲線再對應求得無因次濃度剖面之積分值 $quad$ ，其相應之關係式則臚列如表 5-4，為應用方便，本研究亦以 $H'=0.5$ 為例將相關之積分值詳列如表 5-5，以供未來應用時之查詢。另外為更進一步簡化計，可將(5-36)式再改寫後，並在無因次全水深斷面上積分求得積分值後，可得(5-51)式之表示方式，其積分結果則可簡化歸納如圖 5-19 及其相關之關係式。

$$quad' = \int_0^1 \frac{C_0}{k} dy' = \int_0^1 \left\{ \exp \left[-\frac{(y'-H')^2}{\sigma'^2} \right] + A' + B' \right\} dy' \quad (5-51)$$

其中，

$$A' = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{(y' - [(2n-1)H' + 2n(1-H')])^2}{\sigma'^2} \right]; \quad (5-51a)$$

$$B' = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\left(y' - \left[(-1)^{n+1} \left(H' + \sum_{m=0}^n \{ [l - (-1)^m] H' + [l - (-1)^{m+1}] (1-H') \} \right) \right] \right)^2}{\sigma'^2} \right] \quad (5-51b)$$

未來在應用上，若平均寬度為 w 、水深為 D 、平均流速為 \bar{u} 之河道中，且由歷史資料取得河川中不同條件下河川中之 σ' 時，其河川全斷面單位時間之污染物負荷量則可很簡便的以(5-52)式求得。

$$L = (quad' \cdot k + 1) \cdot C_0 \cdot D \cdot w \cdot \bar{u} \quad (5-52)$$

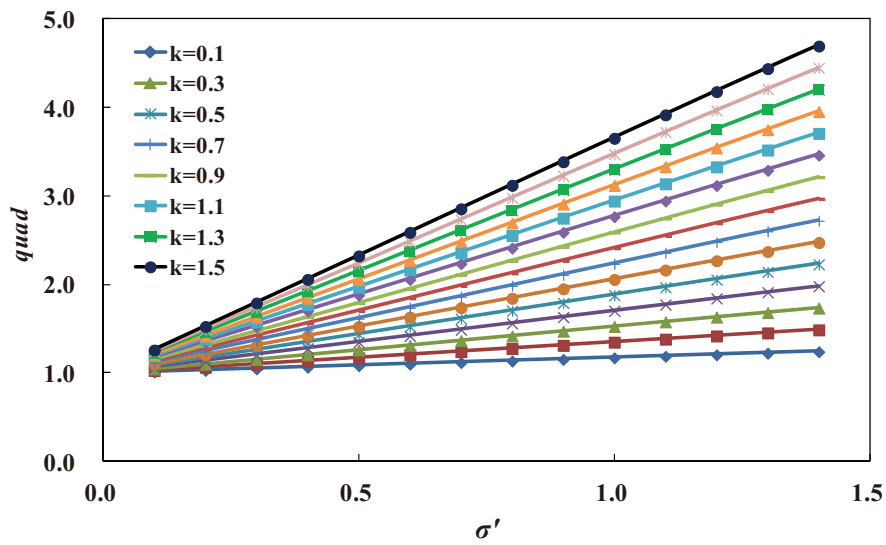


圖 5-18 不同 k 值及無因次擴散雲團尺度條件下無因次濃度剖線對於水深之積分值

表5-4 不同 k 值下對於無因次濃度剖線對於無因次水深之積分值

k	關係式
0.1	$quad = 0.1765 \sigma' + 1.0003$
0.2	$quad = 0.3531 \sigma' + 1.0007$
0.3	$quad = 0.5297 \sigma' + 1.0009$
0.4	$quad = 0.7062 \sigma' + 1.0013$
0.5	$quad = 0.8827 \sigma' + 1.0016$
0.6	$quad = 1.0593 \sigma' + 1.0019$
0.7	$quad = 1.2358 \sigma' + 1.0023$
0.8	$quad = 1.4123 \sigma' + 1.0026$
0.9	$quad = 1.5889 \sigma' + 1.003$
1.0	$quad = 1.7654 \sigma' + 1.0033$
1.1	$quad = 1.942 \sigma' + 1.0036$
1.2	$quad = 2.1185 \sigma' + 1.004$
1.3	$quad = 2.295 \sigma' + 1.0043$
1.4	$quad = 2.4716 \sigma' + 1.0046$
1.5	$quad = 2.6481 \sigma' + 1.0049$

表5-5 無因次溶解態磷濃度剖面每單位深度之積分值

$$quad = \frac{1}{C_0} \int_0^1 C dy' = \int_0^1 \left[1 + k \cdot \exp \left[- \frac{(y' - H')^2}{\sigma'^2} \right] + A' + B' \right] dy'$$

$$其中 A' = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp \left[- \frac{(y' - [(2n-1)H' + 2n(1-H')])^2}{\sigma'^2} \right]; \quad B' = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[- \frac{\left(y' - \left[\frac{y' - [(-1)^{n+1} H' + \sum_{m=0}^n \{ |1 - (-1)^m| H' + |1 - (-1)^{m+1}| (1 - H') \}]}{\sigma'^2} \right]^2 \right)}{\sigma'^2} \right]$$

$H' = 0.5$	$k=0.1$	$k=0.2$	$k=0.3$	$k=0.4$	$k=0.5$	$k=0.6$	$k=0.7$	$k=0.8$	$k=0.9$	$k=1$	$k=1.1$	$k=1.2$	$k=1.3$	$k=1.4$	$k=1.5$
$\sigma' = 0.1$	1.0177	1.0355	1.0532	1.0709	1.0886	1.1063	1.1241	1.1418	1.1595	1.1772	1.195	1.2127	1.2304	1.2481	1.2659
$\sigma' = 0.2$	1.0354	1.0709	1.1063	1.1418	1.1772	1.2127	1.2481	1.2836	1.319	1.3545	1.3899	1.4254	1.4608	1.4963	1.5317
$\sigma' = 0.3$	1.0532	1.1063	1.1595	1.2127	1.2659	1.319	1.3722	1.4254	1.4786	1.5317	1.5849	1.6381	1.6913	1.7444	1.7976
$\sigma' = 0.4$	1.0709	1.1418	1.2127	1.2836	1.3545	1.4254	1.4963	1.5672	1.6381	1.709	1.7799	1.8508	1.9217	1.9926	2.0635
$\sigma' = 0.5$	1.0886	1.1772	1.2659	1.3545	1.4431	1.5317	1.6204	1.709	1.7976	1.8862	1.9748	2.0635	2.1521	2.2407	2.3293
$\sigma' = 0.6$	1.1063	1.2127	1.319	1.4254	1.5317	1.6381	1.7444	1.8508	1.9571	2.0635	2.1698	2.2762	2.3825	2.4889	2.5952
$\sigma' = 0.7$	1.1241	1.2481	1.3722	1.4963	1.6204	1.7444	1.8685	1.9926	2.1166	2.2407	2.3648	2.4889	2.6129	2.737	2.8611
$\sigma' = 0.8$	1.1418	1.2836	1.4254	1.5672	1.709	1.8508	1.9926	2.1344	2.2761	2.418	2.5598	2.7015	2.8433	2.9851	3.1269
$\sigma' = 0.9$	1.1595	1.319	1.4785	1.6381	1.7976	1.9571	2.1166	2.2761	2.4356	2.5951	2.7547	2.9142	3.0737	3.2332	3.3927
$\sigma' = 1.0$	1.1772	1.3544	1.5316	1.7088	1.886	2.0633	2.2405	2.4177	2.5949	2.7721	2.9493	3.1265	3.3037	3.4809	3.6581
$\sigma' = 1.1$	1.1948	1.3897	1.5845	1.7794	1.9742	2.1691	2.3639	2.5587	2.7536	2.9484	3.1433	3.3381	3.5329	3.7278	3.9226
$\sigma' = 1.2$	1.2123	1.4247	1.6377	1.8494	2.0617	2.2741	2.4864	2.6988	2.9111	3.1235	3.3358	3.5482	3.7605	3.9729	4.1852
$\sigma' = 1.3$	1.2296	1.4593	1.6889	1.9186	2.1482	2.3779	2.6075	2.8372	3.0668	3.2965	3.5261	3.7558	3.9854	4.2151	4.4447
$\sigma' = 1.4$	1.2467	1.4933	1.74	1.9866	2.2533	2.48	2.7266	2.9733	3.2199	3.4666	3.7133	3.9599	4.2066	4.4532	4.6999

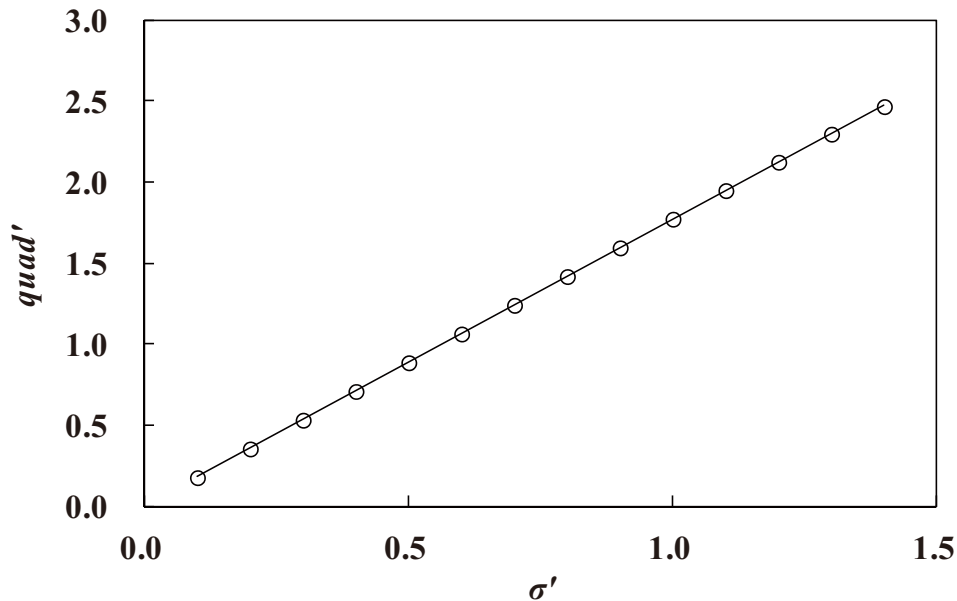
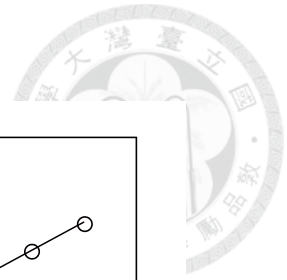


圖 5-19 無因次擴散雲團尺度條件下無因次濃度剖線對於水深之積分值

5.5.4 顆粒態磷濃度分佈公式之模擬結果

本研究在 4.5.2 節之研究分析中，發現拉格密爾等溫吸附模式較其它等溫吸附模式適用於高流量期磷之吸附狀態，因此本研究在顆粒態磷濃度分佈情形這一部分之研究中，則主要採用等拉格密爾等溫吸附模式來進行模擬，此部分之研究主要係利用溶解態磷之濃度剖線資料結合拉格密爾等溫吸附模式，求得泥砂顆粒之比吸附量，再利用比吸附量乘上泥砂濃度，以求得顆粒態磷濃度之剖線。

本研究四次之颱風暴雨事件，所採樣所得之水質樣品資料，探究其溶解態磷相對於比吸附量均有相似之趨勢，即高流程時期河川中之比吸附量 $V(=X/m)$ 與溶解態磷 C_d 之濃度呈現反比之關係，因本研究之主要目的係為探討高流量時期河川中泥砂對於磷之吸附現象，相關試驗之進行係對於高流量期間一系列水樣進行分析，描繪出所有水樣分析得之比吸附量與溶解態磷之關係曲線，因此該曲線所代表的意義應為高流量期間河川中泥砂吸附情形之整體表現，其與一般之吸附實驗最大之不同在於實驗之進行方式不同，一般的作法是把已知量之吸附質(泥砂量)加入已

知量的吸附劑體系(不同溶解態磷濃度)中，任何吸附質被從平衡溶液中移除，則可視為已被吸附，但其體系必須達到平衡，而本研究所描繪之比吸附量與溶解態磷濃度關係曲線自然與一般之吸附平衡曲線之意義大不相同，此時之吸附曲線其各自之比吸附量相當於一般吸附曲線之最大平衡吸附量，因此求得之曲線相當於所有最大平衡吸附量之包絡線，此包絡線即代表著高流量期間河川中懸浮固體物對於磷吸附之總體表現，而此時 K_m 之係數將呈現負值，而 v_m 應用到暴雨期時之意義將不同，在此時 v_m 其所代表之意義應為暴雨期河川中所有泥砂之最小吸附量。另外經參閱過往對於磷吸附之相關研究，以 Reddy et al.於 1998 年的研究中，曾對於溼地土壤及河川中之泥砂進行吸附之研究，目的在推求磷之最大吸附量(Phosphorus Sorption Capacities)，其實驗之方法係將採得之泥砂樣品，長時間(24 小時)放置在高濃度磷(如濃度 100 mg P/L 的 KH_2PO_4 溶液)之 0.01M 氯化鉀(KCl)溶液中，並使其達到吸附平衡後，求得各土壤樣品之最大磷吸附量，其試驗結果 Dry Lake Stream 的泥砂在好氧性的狀態下，其磷酸鹽最大吸附量 S_{max} 的範圍為 78~610 mg P/kg SS，而在 Rucks site 的 S_{max} 的範圍為 8~173 mg P/kg；厭氧性狀態下 Dry Lake Stream 磷酸鹽最大吸附量 S_{max} 的範圍為 -45~144 mg P/kg，而在 Rucks site 的 S_{max} 的範圍為 3~144 mg P/kg SS。Ige et al.於 2005 年的研究中，針對 Manitoba 地區土壤之最大磷吸附量進行研究，其試驗方法大致與相同，其差別僅在此研究所使用之高濃度磷溶液濃度分別為 150 P mg/L 及 400 P mg/L，其試驗結果使用 150 mg P/L 高濃度磷溶液所得之最大吸附量 S_{max} 的範圍為 88~891 mg P/kg，使用 400 mg P/L 高濃度磷溶液所得之最大吸附量 S_{max} 的範圍為 100 ~1250 mg P/kg。Idris and Ahmed 於 2012 年的研究中，對於蘇丹的一系列土壤進行最大吸附量之研究，其一系列研究中所得到的最大吸附量 S_{max} 為 917 mg P/kg。本研究中在桑美颱風中所採得之水質樣品，其比吸附量 v 的範圍為 79~3065 mg P/kg SS，而在珊珊颱風中所採得之水質樣品其比吸附量 v 的範圍則為 67~13329 mg P/kg SS，其吸附量幾乎均為以上所列舉相關研究最大吸附量之上限值，因此其所代表為其懸浮固體物之吸附量遠高於過去對於土壤吸附之相關研究，因此前述此包絡曲線代表著高流量期間河川中懸浮固體物對於磷吸附之總體表現之推論可獲得相當之印證。另外，探究高流量期間河川中泥砂之吸附量高於過去一般相關研究之成果，首先檢視本研究所

採得懸浮固體物之粒徑分析資料顯示其所有樣本之 d_{50} 範圍大致落在 $20\sim 70\mu\text{m}$ 之間，其在土壤之分類中以黏土(clay)及粉土(silt)質為主要成分，如表 5-6，其與一般採取特定土樣進行吸附之定量分析研究之差別在於，一般實驗所採取之壤土(loam)均包含了黏土(clay)、粉土(silt)及砂(sand)等三種成份以不同之比例組成，但是在高流量期間之水體中之懸浮固體物因本身顆粒自重及受到水流與紊流所產生之篩分作用下，土壤中較大粒徑成份之泥砂即沈降至河床或滯留在集水區中，懸浮在水流中之泥砂均屬於顆粒較小之黏土及粉土質泥砂，此類顆粒之泥砂其吸附能力亦較一般之泥砂為強，且依照 Moazed et al.於 2010 的研究中也顯示出土壤中黏土的含量著實影響著泥砂吸附磷的總量。

表5-6 美國農業部(USDA)土壤粒徑分類

Name of soil separate	Diameter limits (mm) (USDA classification)	Diameter limits (μm) (USDA classification)
Clay	< 0.002	< 2
Silt	0.002–0.05	2–50
Very fine sand	0.05–0.10	50–100
Fine sand	0.10–0.25	100–250
Medium sand	0.25–0.50	250–500
Coarse sand	0.50–1.00	500–1000
Very coarse sand	1.00–2.00	1000–2000

此外，Edzwald et al.在 1976 年的研究中，顯示出基本的吸附反應是磷酸鹽與黏土顆粒表面之金屬礦物之交互影響，特別是鐵(Fe)與鈣(Ca)，在其研究中發現磷酸鹽的吸附與黏土中可萃取性鐵(extractable iron)含量有密切的關係。以其實驗中採用之三種黏土，其可萃取性鐵含量分別為伊利土>蒙脫土>高嶺土，而其相對於對磷酸鹽的吸附量則分別為 2.51 mg P/g 、 0.746 mg P/g 、 0.091 mg P/g ，顯示出黏土質中可萃取鐵之含量越高，對於磷酸鹽之吸附量則越高。施英隆在 2000 年出版的書中指出，黏土礦物之表面負電荷，除一部分為永久性負電荷之外，另有一部分為可變性負電荷，其隨環境之 pH 值而改變。因此亦稱為 pH 依賴電荷，其產生之原因一般認為是由於晶體表層之 OH 基中的 H^+ 在鹼性條件下解離所致。可變負電荷受 pH 值的影響很大，在特定之 pH 值以上 OH 基解離出 H^+ ，使膠體帶負電荷；

而在特定之 pH 值以下環境中整個 OH 基解離出來，使膠體帶正電荷，此種既能解離出 OH^- 及 H^+ 離子之膠體稱為兩性膠體(amphoteric colloid)，其中含水氧化鐵、鋁即是。而 Edzwald et al. 也指出，當黏土表面帶正電荷時，正磷酸鹽之吸附將產生在 OH^- 離子解離與正磷酸(PO_4^{3-})根離子產生交換時。本研究中，桑美颱風期間之一系列採樣資料之 pH 值大致介於 6.83~7.13 之間，而珊珊颱風期間 pH 值則大致介於 6.96~7.23 之間；而兩颱風期間採樣之平均吸附量則分別為 840 mg P/kg SS 及 2,741 mg P/kg SS，其趨勢與文獻之敘述亦大致相符。

土壤之吸附作用有物理性、化學性及交換性吸附，而實際狀況往往是此三者之組合，然而要區分此三種作用亦極為困難，而本研究之主要目的係想以最有效率之方式得到高流量期河川中泥砂對於磷吸附之關係，而且在高流量期進行採樣係期待以最為經濟及高效率之方式來執行，以謀求在樽節成本之條件下，仍能獲致具代表性之資料，本研究在對於高流量期之四次採樣結果，分析得出高流量期泥砂對於磷之比吸附量與溶解態磷呈一反比之關係，且由綜合四次高流量之採樣結果均顯示出高流量期之懸浮固體物均有吸附大量顆粒態磷之情形，此一結果可避免進行過多之試驗分析吸附量之必要性，而大幅減化所需分析之水質項目，可做為未來推估顆粒態磷之參考。

本研究亦顯示出高流量時期之泥砂吸附了集水區內過量的滯留磷，已超過泥砂可以吸附之量，且有更多磷附著在泥砂顆粒表面，兩次颱風事件之溶解態磷濃度均小於 0.05mg/L 而言，可判斷高流量時期之泥砂幾乎呈現不斷脫附之狀態，而泥砂初期進到溶解態磷濃度相對較低的河川中時，泥砂吸附著過量之顆粒態磷，所以此時之吸附量最大，而在顆粒態磷不斷脫附的同時溶解態磷濃度也不斷地在增加，其後在溶解態磷濃度升高之時，泥砂之吸附量反而降低了，也因此使得本研究中之比吸附量與溶解態磷呈現反比趨勢之情形。

在 2006 年之桑美颱風對於顆粒態磷濃度剖線模擬，在距離大林橋右岸 15、20、25 及 30 公尺橫距垂線之濃度分佈模擬結果如圖 5-20 所示，以本研究 5.3.2 節所假設之條件下，依據擴散理論所推行出之溶解態磷濃度剖線公式套入拉格密爾等溫吸附模式後，用以模擬顆粒態磷之濃度分佈情形，除橫距 15m 之垂線所模擬之趨勢與實測值差異較大之外，其它河道斷面之 3 組垂線，尚能模擬桑美颱風期間之顆粒態磷濃度之分佈情形。

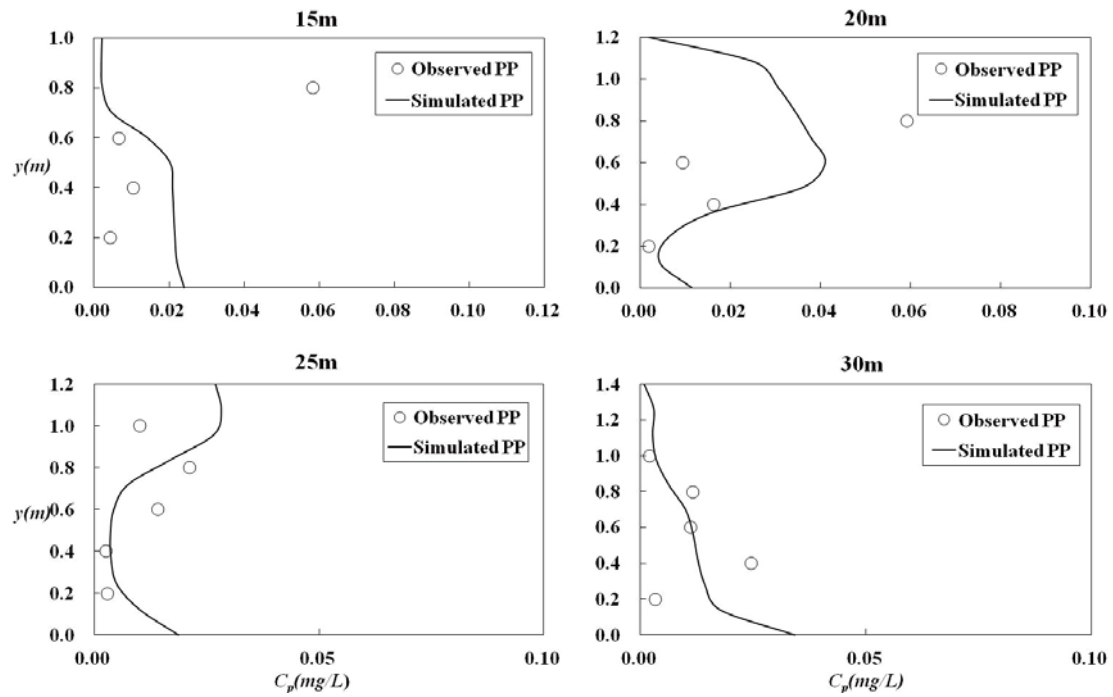


圖 5-20 桑美颱風大林橋下方河川斷面之顆粒態磷濃度分佈模擬曲線

另外，在 2006 年珊珊颱風對於顆粒態磷濃度剖線之模擬結果，在距離大林橋右岸 15、20、25、30、35 及 40 公尺橫距垂線之濃度分佈模擬結果如圖 5-21 所示，除橫距 15m 及 20m 之垂線所模擬之顆粒態磷濃度與實測水質數據之趨勢有些許差異外，其它河道斷面之 4 組垂線，尚能模擬桑美颱風期間之顆粒態磷濃度之分佈情形。

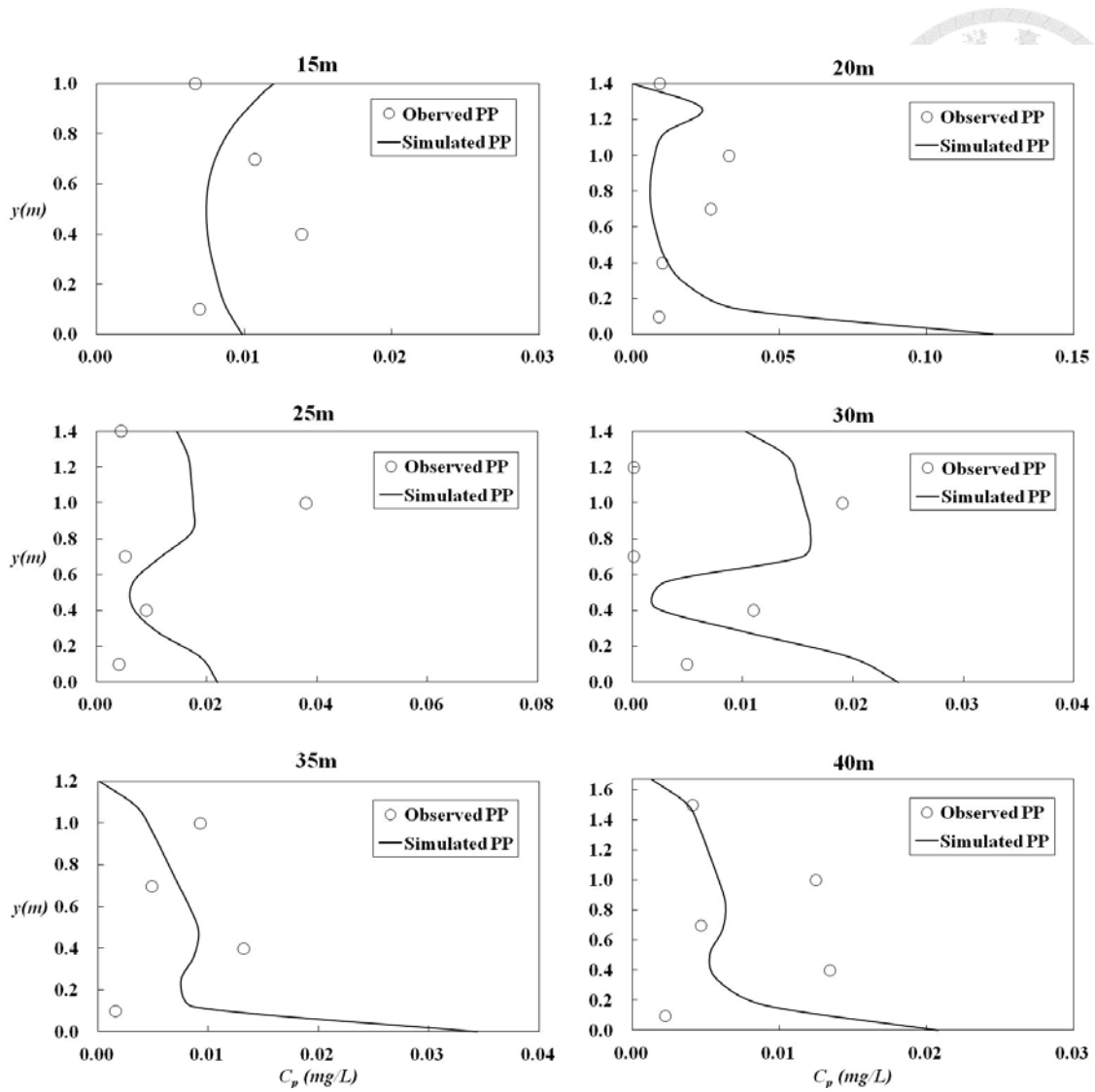


圖 5-21 珊珊颱風大林橋下方河川斷面之顆粒態磷濃度分佈模擬曲線

本研究在進行 4.5.2 節之研究時，吸附係數之求取係利用將拉格密爾等溫吸附模式，予以線性化化後，可得 (5-53) 式之線性方程式，顯示如下：

$$\left[\frac{C_d}{v} \right] = \frac{I}{v_m} \cdot [C_d] + \frac{K_m}{v_m} \approx [Y] = A \cdot [X] + B \quad (5-53)$$

其中

$[Y] \approx \left[\frac{C_d}{v} \right]$ = 實測溶解態磷濃度除以吸附量之值，為一隨機變數；

$[X] \approx [C_d]$ = 實測之溶解態磷濃度，為一隨機變數；

$A \approx \frac{1}{v_m}$ = 最大比吸附量之倒數(依 Langmuir isotherm 之定義)，為一係數；

$B \approx \frac{K_m}{v_m}$ = 係數除以最大比吸附量，為一係數

嗣後，再利用實際之採樣資料以線性迴歸之方式來求得係數 K_m 及 v_m ，但在求取係數時 K_m 會呈現負值，所以實在在應用拉格密爾吸附模式(4-4)式時，常會因為溶解態磷濃度趨近於 $|K_m|$ ，即 $C_d \rightarrow |K_m|$ ，而呈現發散，或者因為 $C_d < |K_m|$ 時，產生 v 為負值之情形，但因為拉格密爾等溫吸附模式屬於非線性之等溫吸附模式，所以本研究在此部份對於吸附係數之求取，係採用顆粒態磷濃度剖線與實際之採樣資料之擬合，使係數 K_m 及 v_m 在符合物理現象之合理範圍內進行係數調整獲得最適值，以符合物理意義及避免在應用時產生顆粒態磷 C_p 為負值之情形。

本研究中，亦發現求得之 $|K_m|$ 值必須大於河川中之最小基礎濃度 C_0 ，其爾後利用拉格密爾等溫吸附模式所求出之比吸附量 v 才不會產生負值之情形，而在本研究中同時也發現 C_0 與 $|K_m|$ 有著顯著之相關性，其相關係數 $R^2=0.8942$ ，如圖 5-22，也因此未來應用在係數 K_m 之求取時，若可以在颱風暴雨期高流量產生之前先測得河川中之基礎最小濃度，用以推估 K_m 值，而本研究亦將兩颱風事件，所求得之一系列 K_m 及 v_m 係數進行迴歸，發現其亦存在相當之相關性，其相關係數 $R^2=0.6119$ ，如圖 5-22，因此未來若可由 C_0 推求到 K_m 值之後，亦可以試著由 K_m 推求 v_m ，未來在高流量時期之應用上，更佳有效率並可減少許多為求取係數值之採樣次數。

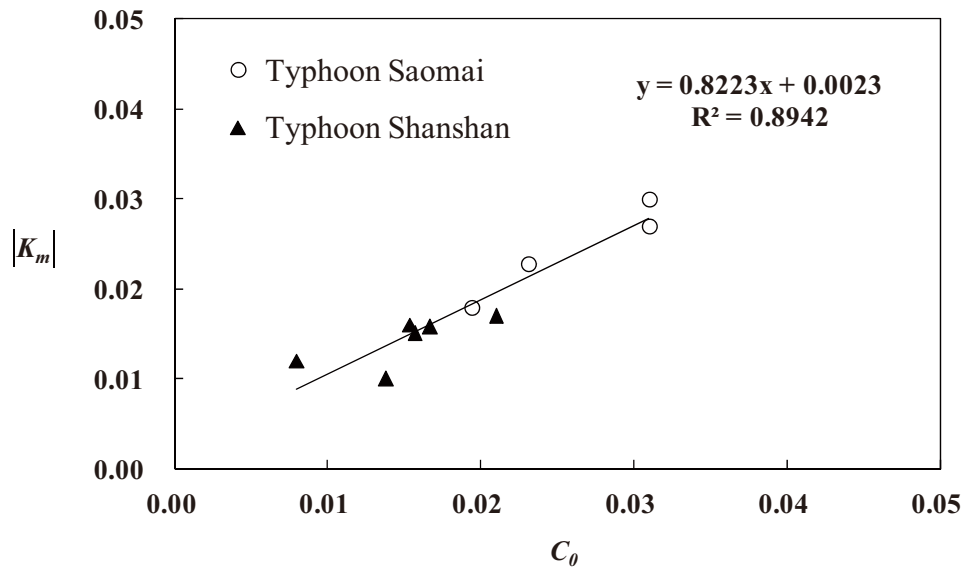


圖 5-22 C_0 與 $|K_m|$ 間之迴歸關係圖

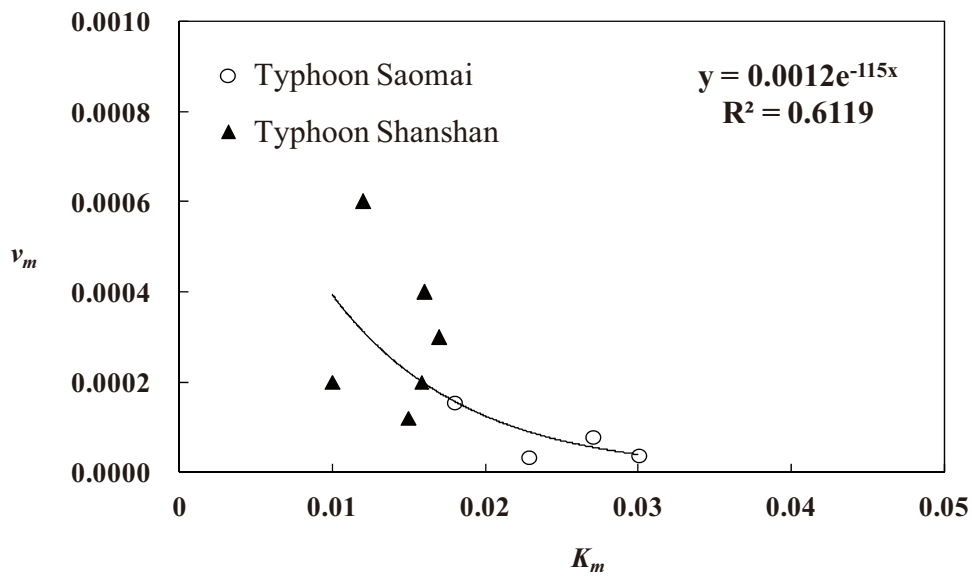


圖 5-23 K_m 與 v_m 間之迴歸關係圖

5.5.5 總磷濃度分佈公式之模擬結果

在 2006 年之桑美颱風對於總磷濃度剖線模擬，在距離大林橋右岸 15、20、25 及 30 公尺橫距之垂線之濃度分佈模擬結果，如圖 5-24 所示，本研究以結合溶解態磷濃度分佈公式與顆粒態磷濃度分佈公式，所求得之總磷濃度分佈公式，即(5-43)式，進行總磷濃度之模擬結果，總磷濃度之模擬結果，相較於之前泥砂濃度、溶解態磷濃度及顆粒態磷濃度而言，其結果之誤差較大，其原因應為其產生之誤差係先前三種不同污染物濃度模擬誤差之加成所致，但是就模擬之趨勢而言，除橫距 30m 之垂線所模擬之趨勢與實測值差異較大之外，其它河道斷面之 3 組垂線，尚能模擬桑美颱風期間之總磷濃度之分佈情形。

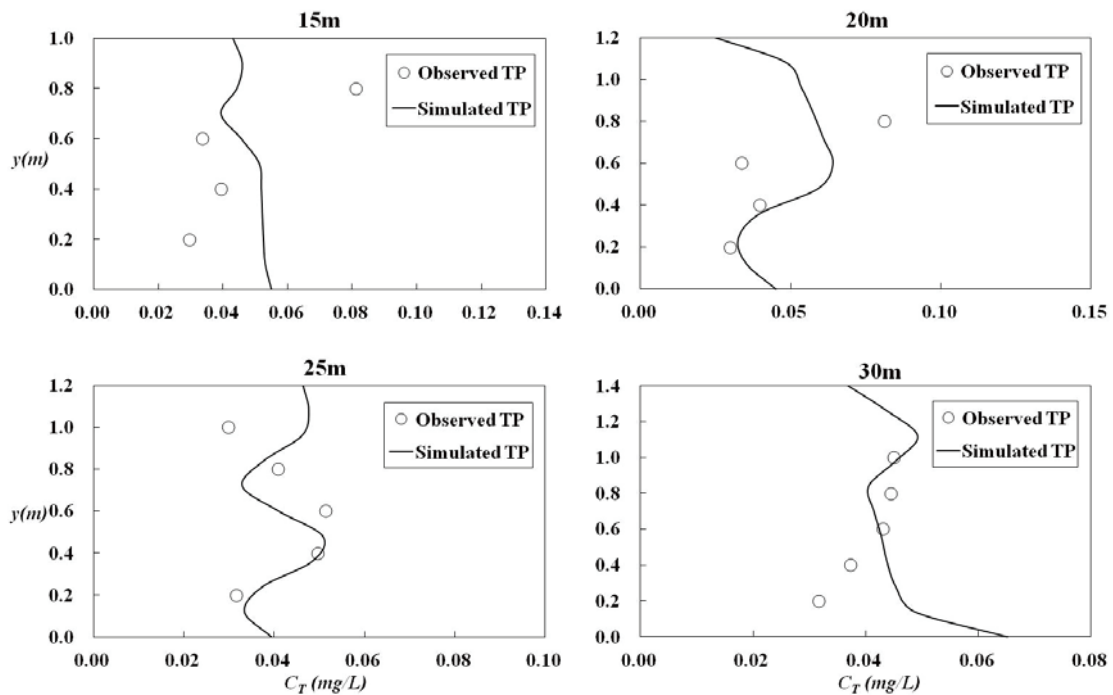


圖 5-24 桑美颱風大林橋下方河川斷面之總磷濃度分佈模擬曲線

在 2006 年之珊珊颱風對於總磷濃度剖線之模擬結果，在距離大林橋右岸 15、20、25、30、35 及 40 公尺橫距之垂線之濃度分佈模擬結果如圖 5-25 所示，就模擬之趨勢而言，均尚能模擬桑美颱風期間之總磷濃度之分佈情形。

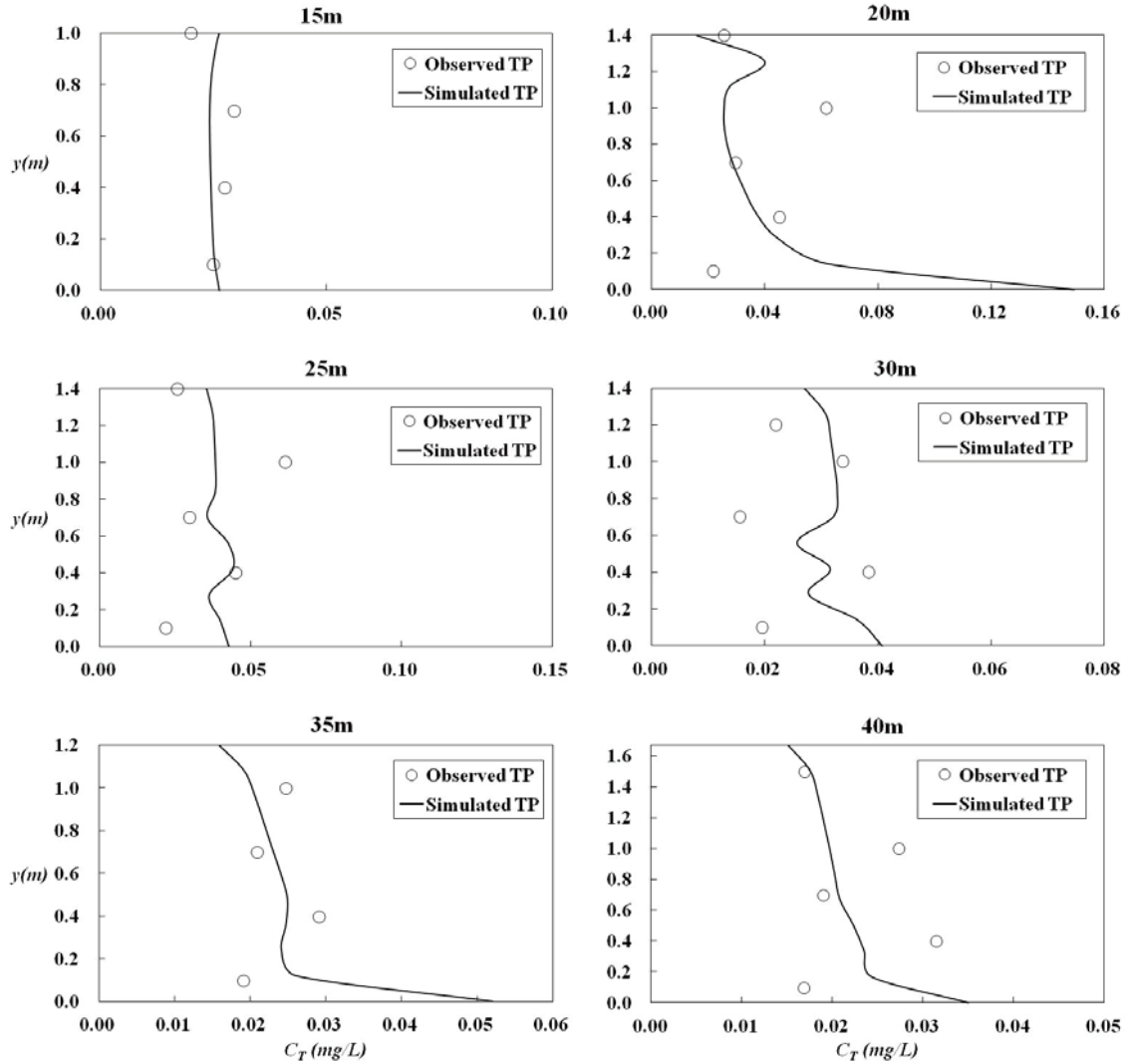


圖 5-25 珊珊颱風大林橋下方河川斷面之總磷濃度分佈模擬曲線

5.5.6 負荷量推估之應用

綜合以上之研究結果，將兩場暴雨之各橫距垂線所對應之濃度剖線，對 y 軸積分再除以水深 D ，以求得各垂線之平均濃度值，表 5-7 及表 5-8 分別為桑美颱風及珊珊颱風之計算結果，最後利用(3-1)及(3-2)式，推求各橫距垂線之子斷面所包含之面積，計算各子斷面之污染物濃度負荷量，並加總河川全斷面輸出之污染物負荷量，表 5-9 及表 5-10 分別為桑美颱風及珊珊颱風之計算結果，惟有必要先附帶說明在前的是，在進行河川全斷面之採樣時，全斷面之採樣資料基本上是假設在某瞬時河川斷面之暫態濃度分佈情形，然而宥於儀器、設備及人力之缺乏，採樣之時間幾乎拉長至整場暴雨之期間，因此實際上採得之水質資料亦代表了河川斷面在採樣的高流量期間之平均濃度狀態。承上所述，經由計算之結果可得知，在兩場颱風事件期間河川全斷面在採樣期間之溶解態磷濃度均比顆粒態磷濃度為高，而總磷單位時間河川全斷面在桑美颱風及珊珊颱風之總磷負荷量分別為 0.855 及 1.097 g/s。此外，本階段之研究礙於採樣人力及設備之限制，無法針對颱風事件期間之總磷負荷量進行推估，惟未來若相關問題得以克服之後，得以本研究所提出之高效率採樣方式獲取高流量期間歷時 T 之河川磷總負荷量。

表5-7 桑美颱風期間河川全斷面污染物平均濃度之計算結果

測線	橫距離 (m)	\bar{u}_n (m/s)	a_n (m ²)	\bar{m} (mg/L)	\bar{C}_d (mg/L)	\bar{C}_p (mg/L)	\bar{C}_T (mg/L)
(a)	5	1.46	4.0	10.50	0.029	0.004	0.033
(b)	10	0.36	4.0	10.00	0.032	0.011	0.043
(c)	15	0.24	5.0	17.08	0.035	0.014	0.049
(d)	20	0.37	6.0	23.74	0.025	0.022	0.047
(e)	25	0.43	6.0	14.14	0.028	0.014	0.042
(f)	30	1.02	7.0	20.54	0.035	0.011	0.046
Average Concentration (mg/L)				16.00	0.031	0.013	0.043

表5-8 珊珊颱風期間河川全斷面污染物平均濃度之計算結果

測線	橫距離 (m)	\bar{u}_n (m/s)	a_n (m ²)	\bar{m} (mg/L)	\bar{C}_d (mg/L)	\bar{C}_p (mg/L)	\bar{C}_T (mg/L)
(a)	10	0.26	1.3	21.00	0.061	0.002	0.063
(b)	15	1.14	6.4	3.53	0.016	0.009	0.025
(c)	20	0.54	7.0	19.10	0.022	0.023	0.045
(d)	25	0.83	7.0	11.50	0.025	0.014	0.039
(e)	30	1.07	7.0	4.53	0.019	0.013	0.032
(f)	35	0.23	6.0	7.25	0.016	0.009	0.025
(g)	40	0.87	8.4	10.67	0.015	0.007	0.022
(h)	45	0.57	4.5	19.50	0.018	0.006	0.024
Average Concentration (mg/L)				12.14	0.024	0.010	0.034

表5-9 桑美颱風期間河川全斷面污染物負荷量之計算結果

測線	橫距離 (m)	q_n (m ³ /s)	\bar{L}_s (g/s)	\bar{L}_d (g/s)	\bar{L}_p (g/s)	\bar{L}_T (g/s)
(a)	5	5.84	61.32	0.169	0.023	0.193
(b)	10	1.44	14.40	0.046	0.016	0.062
(c)	15	1.20	20.50	0.042	0.017	0.059
(d)	20	2.22	52.70	0.056	0.049	0.104
(e)	25	2.58	36.48	0.072	0.036	0.108
(f)	30	7.14	146.66	0.250	0.079	0.328
Loading (g/s)			332.06	0.635	0.220	0.855

表5-10 珊珊颱風期間河川全斷面污染物負荷量之計算結果

測線	橫距離 (m)	q_n (m^3/s)	\bar{L}_s (g/s)	\bar{L}_d (g/s)	\bar{L}_p (g/s)	\bar{L}_T (g/s)
(a)	10	0.34	7.10	0.021	0.001	0.021
(b)	15	7.30	25.75	0.117	0.066	0.182
(c)	20	3.78	72.20	0.083	0.087	0.170
(d)	25	5.81	66.82	0.145	0.081	0.227
(e)	30	7.49	33.93	0.142	0.097	0.240
(f)	35	1.38	10.01	0.022	0.012	0.035
(g)	40	7.31	77.98	0.110	0.051	0.161
(h)	45	2.57	50.02	0.046	0.015	0.062
<i>Loadings (g/s)</i>			343.79	0.686	0.411	1.097

5.5.6 模式之限制及綜合分析

本研究於 2006 年所採樣的得的 4 場颱風暴雨事件，其中在 2006 年 6 月 9 日暴雨及碧利期颱風的兩次降雨事件，是進行時間序列採樣及分析，而在桑美颱風及珊珊颱風的兩次降雨事件，則是進行河川之全斷面採樣及分析，其分析之基礎雖然不同，但是因為河川之全斷面分析之採樣，無法在短時間之內立即採樣完成，因此所有的採樣仍是在降雨事件之過程中進行，雖然全斷面在分析時，係視為一暫態之情形，但是實際上，其採樣內容仍幾乎包含了降雨期間之重要歷程之水質變化情形，因此將 4 場降雨事件所計算得相關污染物之平均濃度，予以列表比較，4 場降雨事件中，以碧利斯颱風期間河川中所輸送的懸浮固體物濃度相較於其它 3 次降雨事件為高，因此僅有在此事件期間，河川中之顆粒態磷濃度大於溶解態磷，其顆粒態磷濃度佔了總磷濃度之 61%，另外的 3 場事件，則因為懸浮固體物未受大量之輸出，因此顆粒態磷濃度所佔總磷濃度之比例大約僅有 30~40%，如表 5-11 因此可以確知，降雨事件中泥砂輸出量的多寡也左右著總磷濃度之變化，同時在 5.5.4 節中也同時證明了暴雨期河川中所輸出之泥砂均吸附著過量的顆粒態磷，此

4 降雨事件之比吸附量比較，如表 5-12，這 4 次之事件中，以碧利斯颱風期間河川中之懸浮固體物之濃度高，而比吸附量就平均值而言也較為顯著，而其它事件雖比吸附量未及碧利斯颱風之量，但仍有過量吸附之情形，此一結果也顯示出集水區之土地使用管理仍有再更精進的空間，其中包含因農業所需在集水區內土地對於肥料及農藥之施用能更有效率，如何降低平時人類活動對磷產出之減少，以降低集水區內過多滯留磷，降低泥土或泥砂平時在集水區內吸附過量顆粒態之情形，也是未來土地利用管理政策研擬之重要方向。

表5-11 不同降雨事件之平均污染物濃度比較情形

Analysis Method	Storm Event	SS (mg/L)	TP (mg/L)	DP (mg/L)	PP (mg/L)
Process Analysis	June 9 storm	12.82	0.085	0.051 (60%) ^a	0.034 (40%)
	Bilis Typhoon	45.31	0.494	0.193 (39%)	0.301 (61%)
River Section Analysis	Saomai Typhoon	16.00	0.044	0.031 (70%)	0.013 (30%)
	Shanshan Typhoon	12.14	0.034	0.024 (70%)	0.010 (30%)

a: In side the parenthesis means the percentage of the DP or PP from TP

表5-12 不同降雨事件比吸附量之比較情形

Analysis Method	Storm Event	Specific adsorption ($v=X/m$) unit:mg/kg		
		min.	Max.	Average
Process Analysis	June 9 storm	1,833	3,504	2,694
	Bilis Typhoon	4,150	17,730	10,137
River Section Analysis	Saomai Typhoon	79	3,065	840
	Shanshan Typhoon	67	13,329	2,741

本研究在吸附部分之研究成果，主要是應用在臺灣水庫集水區上游之河川水流，其所考慮之水質狀態適用在集水區屬於較低度開發，其污染源除森林產出之

磷外僅有人類生活活動所產出之磷的型態(如農業、生活廢水等)，其目前此類環境之適用狀態尚有不錯之成果，但是若是應用在開發較為完整之集水區可能有工業或其它產業所產出之其它重金屬等因子之影響，其水體水質狀態相較於本研究採用之案例，相對複雜許多，因此其適用性則有待進一步之驗證。磷之吸附已被許多文獻證明其泥砂對於磷的吸附受到鋁離子(Al^{3+})、鐵離子(Fe^{3+})及總有機碳(TOC)之含量影響，將有利其增加土壤顆粒之吸附量(Reddy et al.,1998; Liu et al., 2002)，而在影響吸附之因子尚有 pH 值、膠體表面之電荷密度等眾多因素必須考量，而本研究之目的即在將這些影響吸附因子盡量以最簡化之方式呈現泥砂整體對於顆粒態磷之吸附情形，而在應用拉格密爾等溫吸附模式中之係數 K_m 及 v_m 在本研究中也發現其高流量期間其兩者有相當之關聯性，此一連結建立之後，未來可以更廣泛地應用在河川顆粒態磷之推估上。然而各個集水區所輸出的泥砂，均受到其集水區內特殊的土壤性質及不同的粒徑分佈等不同特性之影響，因此對於磷吸附的能力及其間之相關性都不太相同，都會受到地域性之影響，因此若將本研究之方法應用於其它的集水區時，均需再對於當地泥砂與磷吸附關係之相關性，再重新律定及校正參數，以免因為各集水區的特性不同，若不當引用相關參數將產生極大之誤差，最後值得一提的是所有的方法都均需建立在充足實測資料之基礎上，因此對於基礎水質資料之持續蒐集仍不可偏廢，方能瞭解水庫集水區之土地使用情形，亦方能驗證土地使用管理之成效。

在溶解態磷之研究部份，其主要係為研究如何有效率的採樣，而使採樣之水質資料在減少採樣之次數下，仍能得到河川中具代表性之污染物濃度，依據本研究運用擴散理論結合鏡射效應在河川水面及底床邊界條件之處理所推求出之無因次污染物濃度剖線，並利用剖線在不同條件下所求得之積分值，再推算出濃度剖線平均濃度之發生位置，點繪於圖 5-16 及圖 5-17，最後將兩圖合併成為圖 5-26，可知在無因次雲團尺度 σ' 介於 0.5~1.0 之間時，假設河川中之主要污染源發生之機率落在全水深之機率均相等時，則污染物之平均濃度大約會落在水深之 $0.4D \sim 0.6D$ 之範圍的機率將有 80%，而 σ' 介於 0.8~1.0 之間時，污染物濃度落在全水深之 $0.5D$ 之機會將接近 100%，也因此未來在進行水質採樣時，若經費、設備及人力等資源缺乏之情形下，可在水深之 $0.4 \sim 0.6D$ 之範圍進行採樣，則可以採得較為

接近河川平均濃度之具代表性水質資料。惟此方式之另外一個課題就是必須先瞭解河川中高流量期間之流量之無因次雲團尺度 σ' 為何，這些則有賴於長期對於水量之觀測之外，同時進行水質相關資料及參數之採樣或觀測，以提高未來應用之可靠度。另外，溶解態磷剖線之應用，因其係由擴散理論發展，因此若有其它污染污染物之特性與磷相近者，符合本研究之假設條件時，均可予以適用。

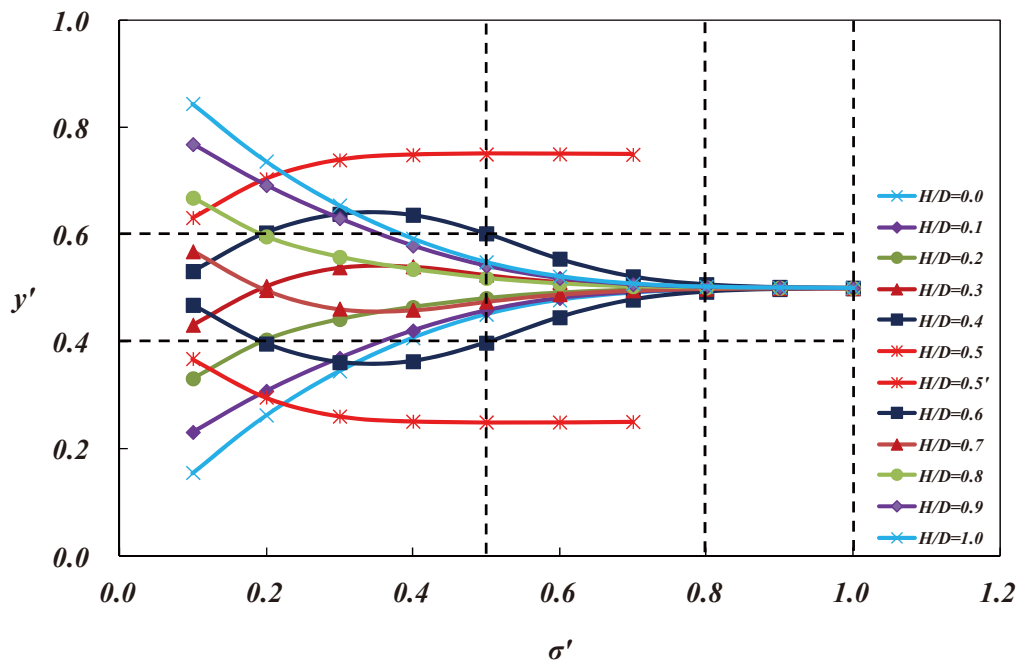



圖 5-26 無因次擴散雲團尺度對與平均濃度產生位置之關係圖

過去對於推估非點源污染量的研相關的研究中，余忠賢於 1996 年的研究中，指出污染量的推估方法不外單位面積法、直接量測法、相關分析法、非點源污染負荷函數規劃模型及數學模式法等幾種方法，在其研究中以德基水庫集水區為例進行非點源污染推估等相關研究，其研究結果以直接測量法在德基水庫集水區為非點源污染推估之最佳方法；於幼華等於 2008 年在北勢河流域進行各類型茶園型態以及肥料的添加對於非點源污染的影響之探討，發現不論文在累積雨量、降雨延時或是茶園地表逕流中總磷濃度等參數不同的各個方面，均造成北勢溪水體的污染負荷，且可能造成總磷濃度增加 23%至 207%之影響，因此建議可在北勢溪水體的週邊山坡植栽及設置草溝等設施來削減排入水體的污染量；林鎮洋等於 2010



年的研究中將翡翠水庫集水區劃分出總磷高輸出(高潛勢)區塊與茶園分佈套疊，並擇定採樣點，採樣結果顯示在雨天時總磷的輸出量較高；另外仇士愷於 2008 年以翡翠水庫為例考慮整個集水區及水庫為研究範圍，利用集水區模擬模式(HSPF 模式)與水庫水質模式(CE-QUAL-W2 模式)配合遺傳演算法建立一優選模式以決定集水區內 BMPs 之配置較佳方案，並模擬逕流量與營養鹽在河道及水庫之實際情形。前述各種污染量之推估相關研究，所採用之方法均有其特點及所代表之意義，利用不同推估的方法可以達到不同的目的與用途，暴雨期監測污染物磷自茶園或者特定人為活動的區域所排放出的量，固然代表了一個區域人為活動的結果，但是磷藉由地表逕流將污染物由各該區域攜入河川的量與實際自各個區域所排出量的差異，可能受到水流路逕長短及流經地質等因素之影響而有所差異，而其中究竟差異為何，實仍有待進一步探討，惟本研究係在高流量期直接量測為主，其以集水區之最下游之測站量測的結果，其最大之特點可以反映出整體集水區之治理及管理之總結成效，同時亦獲知實際由集水區最下游河川控制斷面所輸出進入下游水體之總磷負荷量，其成果亦可與其它類型之研究做進一步之連結及比對，以真正了解磷之傳輸情形，並建立相關管制措施方可對於集水區之進行做進一步之管制。



第六章 結論與建議



6.1 結論

1. 瞭解高流量時期磷的傳輸，對於推估和控制河川中磷的負荷量而言都是非常重要的，本研究發現懸浮固體物與總磷的濃度隨著尖峰流量到達時迅速增加，而直到尖峰流量通過後，兩者則逐漸減少回到河川的背景濃度。顆粒態磷被懸浮固體物的吸、脫附作用之動態經過 24 小時的分析，就分析結果顯示出顆粒態磷的吸、脫附作用均大約在 16 小時之後可以達到平衡，此時溶解態磷及顆粒態磷濃度均達到穩定狀態。
2. 高流量時期之泥砂吸附了集水區內過量的滯留磷，有些部分已超過泥砂所可以吸附之量，而附著在泥砂顆粒表面，因此在高流量時期相較於溶解態磷濃度而言，顯示出高流量時期之泥砂幾乎呈現不斷脫附之狀態，大量的泥砂從集水區沖刷出來時，總是攜帶過量吸附的磷，而伴隨逕流進入河川，初期溶解態磷濃度相對較低時，泥砂之吸附量最大；此外，集水區經歷降雨雨滴沖擊地表，先將表層之土壤沖蝕出，但降雨若持續進行，其集水區表土下層之土壤因平時長時間對於磷之吸附，其所沖蝕出之泥砂所吸附之磷的含量又比表土的量更多，因此在退水之際，雖然溶解態磷濃度逐漸趨緩，但是仍會有比吸附量劇升之現象，也因此使得本研究中之比吸附量與溶解態磷之關係呈現反比之情形，此現象同時存在四次的降雨事件，顯示此一關係廣泛地適用於這些事件中，而由比吸附量與溶解態磷之關係曲線顯示出拉格密爾等溫吸附模式是較適合於描述磷在河川中高流量時期的吸、脫附情形。另外，當暴雨期未造成嚴重的沖刷情形，在此時過量吸附磷的泥砂若尚未大量地被沖刷出集水區，則此時線性等溫吸附模式會較適合在此種情形的應用。
3. 本研究所採得懸浮固體物之粒徑分析資料顯示，在高流量期間之水體中之懸浮固體物因本身顆粒自重及受到水流與紊流所產生之篩分作用下，土壤中較大粒徑成份之泥砂即沈降至河床或滯留在集水區中，懸浮在水流中之泥砂均屬於顆粒較小之黏土及粉土質泥砂，此類泥砂之特點即其泥砂之顆粒粒徑小，比表面積相對其它種類之土質為大，其吸附能力自然較一般之泥砂為強，且

黏土礦物之表面含鐵、鋁等礦物時均會增加黏土之吸附量，使得高流量期間河川中之泥砂吸附量比一般更大，而在集水區產生大量之沖刷時，對於河川中之總磷含量將產生重大之影響。

4. 颱風時期的高流量其總磷負荷量遠大於平常時期，而且顆粒態磷在高流量時其顆粒態磷濃度相較於溶解態磷濃度較為高，如此可知高流量時期之總磷決大部份都是有顆粒態磷所組成，本研究中，四個降雨事件的比較可以顯示出碧利斯颱風期間對於集水區的沖刷情形較為嚴重，懸浮固體物的濃度相當高，也是四次降雨事件中之最高者，而顆粒態磷亦在此時成為總磷中的主要成份。這也顯示出顆粒態磷濃度在高流量時期非常重要而且左右著河川中總磷的濃度。
5. 本研究對於溶解態磷剖線之研究係運用擴散理論所推求出之無因次污染物濃度分佈公式，依研究結果可知若經費、設備及人力等資源缺乏之情形下，進行水質採樣時，若無因次雲團尺度 σ' 介於0.5~1.0之間，則可在水深之0.4~0.6D之範圍進行採樣，此時可以採得較為接近河川平均濃度之具代表性水質資料。惟前題必須先瞭解河川中高流量期間之流量之無因次雲團尺度 σ' 為何，這些則有賴於長期對於水量之觀測之同時，對於水質之相關傳輸參數進行採樣或觀測，以提高未來應用之可靠度。
6. 利用磷負荷量與流量的數學迴歸關係，用在平常時期推估磷之負荷量時可以得到可信賴的結果。高流量期間之顆粒態磷又取決於懸浮固體物濃度及吸附在懸浮固體物上磷的量來決定，且因為溶解態磷不斷地在改變，因此磷的吸附及脫附作用也是動態且不斷地在進行，這與平常時期之狀態及環境不同，因此欲提高在高流量時期對磷負荷量推估之準確性，高流量時期應將焦點集中在懸浮固體物的負荷量之掌握，同時也可以對集水區土地利用之管理成效做一檢視。



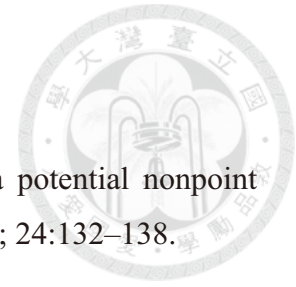
6.2 建議

1. 本研究對於高效率量測之方法建立，因目前只進行到理論推衍及方法建立之階段，目前之資料僅足以檢定相關參數，惟尚無足夠之資料進行後續之驗證，因此此方法有賴未來持續進行高流量期之採樣來進行驗證，以利爾後真正應用於高流量期之採樣作業，另外對於不同集水區河川的應用上，因為不同河川其泥砂及水流特性均不相同，相關參數仍應依實際量測資料去律定方能測得較準確之結果。
2. 污染物磷自茶園或者特定人為活動的區域所排放出的量，在藉由地表逕流將污染物由各該區域攜入河川的量與實際自各個區域所排出量的差異，可能受到水流路逕長短及流經地質等因素之影響而有所差異，而其中究竟差異為何，可做為更進一步的探討，並可將降雨強度與沖刷之嚴重程度做進一步之統計分析，相關分析結果亦可進一步納入本研究之方法中，以增加採樣成果之準確性。
3. 顆粒態磷吸附所應用之拉格密爾等溫吸附模式中之係數 K_m 及 v_m ，在本研究中發現其在高流量期間其係數有相當之相關性，而溶解態磷濃度剖線也需要相關基礎參數的配合，並且參數需不斷地律定，確認參數之準確性，也才能廣泛地應用在河川顆粒態磷及溶解態磷濃度之採樣及推估應用上，其實在任何研究上，水文、水質資料一直很缺乏，因此基礎水量、水質資料之持續蒐集仍不可偏廢，暴雨期間更是如此，雖然暴雨期之水文監測或採樣必須在相當艱困的環境中進行，但是若可以獲得有關單位之重視，則在設備及儀器之提升後，可以將危險性降至最低，而此期間所做的任何監測或採樣，往往會比平常時期所測得之資料更具代表性。
4. 高流量時期，河川中之顆粒態磷濃度，同時也可能是土地使用政策的一面鏡子，檢視著平時之土利使用之管理成效，良好的水土保持與土地使用管理，可以減少土壤吸附過量之顆粒態磷，因此高流量時期顆粒態磷負荷量的掌握則是一把重要的鎖鑰，它其實也是集水區內整體生物活動及自然現象之整體呈現，相關的觀念也仰賴政府的政策與民眾的觀念提升才能維持，然而降低

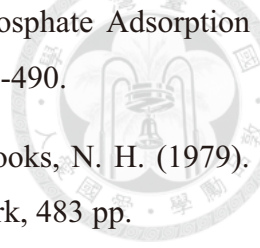
磷在土壤中總量的方式，可以透過公眾教育、生活污水截流處理後排放、肥料與殺蟲劑施用之控制及農業活動之管制等方式來達成。

5. 臺灣水庫庫址已不易覓得及獲得興建之共識下，現在已存在之水庫必須支應未來幾十年之用水需求，水源區雖然生活用水所產出之磷的量或許不高，但是水庫對於磷之承受是累積性的，以目前現有之水庫到底還能支應臺灣地區的用水需求多久？會是一個很大的問號，不過可以努力的是，是否在開發程度不高地區，適度的在人口較集中地區，施設污水處理設備將污水淨化再排出，對於目前集水區之農業對於肥料、農藥之使用是否已完全輔導農民更有效率地施用，都可以是持續努力的目標。

參考書目



- Abrams, M. M., and Jarrell, W. M. (1995). Soil phosphorus as a potential nonpoint source for elevated stream phosphorus levels. *J. Environ. Qual.*; 24:132–138.
- Beauchemin, S., Simard, R. R., and Cluis, D. (1996). Phosphorus sorption-desorption kinetics of soil under contrasting land uses. *J. Environ. Qual.*, 25(6), 1317-1325.
- Bowes, M. J., House, W. A., Hodgkinson, R. A., and Leach, D. V. (2005). Phosphorus–discharge hysteresis during storm events along a river catchment: the River Swale, UK. *Water Res.*, 39(5), 751-762.
- Bowes, M. J., Smith, J. T., Jarvie, H. P., and Neal, C. (2008). Modelling of phosphorus inputs to rivers from diffuse and point sources. *Sci. Total Environ.*, 395(2-3), 125-138.
- Chapra, S. C. (1997). *Surface Water - Quality Modeling*. McGraw-Hill, New York, 844 pp.
- Chen, Y. C., Liu, J. H., Kuo, J. T. and Lin, C. F. (2013). Estimation of phosphorus flux in rivers during flooding. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 5653-5672.
- Clark, M. M. (2009). *Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 630 pp.
- Correll, D. L. (1998). The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: a review. *J. Environ. Qual.*, 27(2), 261-266.
- Di Toro, D. M., O'Connor, D. J., Thomann, R. V., and John, J. P. St. (1982). Simplified Model of the Fate of Partitioning Chemicals in Lakes and Streams, *In Modeling the Fate of Chemicals in the Aquatic Environment*, 165-190, Dickson, K. L., Maki, A. W. and Jr, J. C. (eds.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 413 pp.
- Dong, A., Simsiman, G. V., and Chesters, G. (1983). Particle-size distribution and phosphorus levels in soil, sediment, and urban dust and dirt samples from the Menomonee River Watershed, Wisconsin, USA. *Wat. Res.*, 17, 569-577.

- 
- Edzwald, J. K., Toensing, D. C., and Leung, M. C.-Y. (1976). Phosphate Adsorption Reactions with Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 10(5),485-490.
- Fischer, H. B., List, E. J., and Koh, R. C. Y., Imberger, J., and Brooks, N. H. (1979). *Mixing in Inland and Coastal Waters*. Academic Press, New York, 483 pp.
- Fulweiler, R. W., and Nixon, S. W. (2005). Export of nitrogen, phosphorus, and suspended solids from a southern New England watershed to Little Narragansett Bay. *Biogeochemistry*, 76, 567-593.
- Furumai, H., and Ohgaki. S. (1989). Adsorption-desorption of phosphorus by lake sediments under anaerobic conditions. *Water Res.*, 23(6), 677-683.
- Gainswin, B. E., House, W. A., Leadbeater, B. S. C., and Armitage, P. D. (2006). Kinetics of phosphorus release from a natural mixed grain-size sediment with associated algal biofilms. *Sci. Total Environ.*, 360(1-3), 127– 141.
- Gale, P. M., Reddy, K. R., and Graetz, D. A. (1994). Phosphorus retention by wetland soils used for wastewater disposal. *J. Environ. Qual.*, 23(2), 370-377.
- Gikas, G. D., Yiannakopoulou, T., and Tsihrintzis, V. A. (2006). Modeling of non-point source pollution in a Mediterranean drainage basin, *Environmental Modeling and Assessment*, 11, 219-233.
- Green, D. B., Logan, T. J., and Smeck, N. E. (1978). Phosphate adsorption-desorption characteristics of suspended sediments in the Maumee River Basin of Ohio, *J. Environ. Qual.*, 7(2), 208- 212.
- Harter, C. D. (1968). Adsorption of phosphorus by lake sediment. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32(4), 514-518.
- Hatch, L. K., Reuter, J. E., and Goldman, C. R. (1999). Daily phosphorus variation in a mountain stream. *Water Resour. Res.*, 35(12), 3783-3791.
- Healy, F. P., and Hendzel, L. L. (1980). Physiological indicators of nutrient deficiency in lake phytoplankton, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 37, 442-453.
- Hilton, J. Buckland, P., and Irons, G. P. (2002). An assessment of a simple method for estimating the relative contributions of point and diffuse source phosphorus to

in-river phosphorus loads. *Hydrobiologia*, 472(1-3), 77–83.

House, W. A., Denison, F. H., Smith, J. T., and Armitage, P. D. (1995). An investigation of the effects of water velocity on inorganic phosphorus influx to a sediment. *Environ. Pollut.*, 89(3), 263-271.

Idris, O. A. A. and Ahmed, H. S. (2012). Phosphorus sorption capacity as a guide for phosphorus availability of selected Sudanese soil series, *Afr. Crop Sci. J.*, 20, Suppl. s1, 59-65.

Ige, D. V., Akinremi, O. O., Flaten, D. N., Ajiboye, B., and Kashem, M. A. (2005). Phosphorus sorption capacity of alkaline Manitoba soils and its relationship to soil properties, *Can. J. Soil. Sci.*, 85(3), 417-426.

Karickhoff, S. W., and Brown, D. S. (1978). Paraquat Sorption as a Function of Partical Size in Natural Sediments. *J. Enviro. Qual.*, 7(2), 246-252.

Kronvang, B. (1992). The export of particulate matter, particulate phosphorus and dissolved phosphorus from two agriculture river basins: implications on estimating the non-point phosphorus load. *Water Res.*, 26(10), 1347-1358.

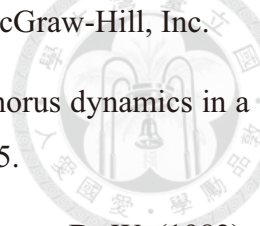
Ku, W. C., DiGiano, F. A., and Feng, T. H. (1978). Factors affecting phosphate adsorption equilibria in lake sediments. *Water Res.*, 12(12), 1069-1074.

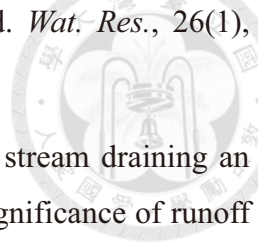
Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38(11), 2221-2295.

Lesack, L. F. W., Hecky, R. E., and Melack, J. M. (1984). Transport of carbon, nitrogen, phosphorus, and major solutes in the Gambia River, West Africa. *Limnol. Oceanogr.*, 29(4), 816-830.

Liu, M., Hou, L., Xu, S., Ou, D., Yang, Y., Zhang, B., and Liu, Q. (2002). Adsorption of phosphate on tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary. *Environmental Geology*, 42, 657–665.

Logan, B. E. (1999). *Environmental Transport Processes*. John Wiley & Sons, Inc., 654 pp.

- 
- Maidment, D. R., editor in chief. (1993). *Handbook of Hydrology*, McGraw-Hill, Inc.
- Meyer, J. L. (1979). The role of sediments and bryophytes in phosphorus dynamics in a headwater stream ecosystem. *Limnol. Oceanogr.*, 24(2), 365-375.
- Miller, M. H., Robinson, J. B., Coote, D. R., Spires, A. C., and Draper, D. W. (1982). Agriculture and water quality in the Canadian Great Lake Basin: III. Phosphorus. *J. Environ. Qual.*, 11(3), 487-493.
- Moazed, H., Hoseini, Y., Naseri, A. A., and Abbasi, F. (2010). Determining Phosphorus Adsorption Isotherm in Soil and its Relation to Soil Characteristics. *Int. J. Soil Sci.*, 5(3), 131-139.
- Morrissey, F. A., and Grismer, M. K. (1999). Kinetics of Volatile Organic Compound Sorption/ Desorption on Clay Minerals. *J. of Contaminant Hydrology*, 36, 291-312.
- Nash, D. M., and Halliwell, D. J. (2000). Tracing phosphorus transferred from grazing land to water. *Water Res.*, 34(7), 1975-1985.
- Pan, G., Krom, M. D., and Herut, B. (2002). Adsorption - desorption of phosphate on airborne dust and riverborne particulates in East Mediterranean Seawater. *Environ. Sci. Technol.*, 36(16), 3519-3524.
- Pionke, H. B., Gburek, A. N., Sharpley, A. N., and Schnabel, R. R. (1996). Flow and nutrient export patterns for an agricultural hill-land watershed. *Water Resour. Res.*, 32(6), 1795-1804.
- Reddy, K. R., Flaig, E., Scinto, L. J., Diaz, O., and DeBusk, T. A. (1996). Phosphorus assimilation in a stream system of the Lake Okeechobee basin. *Water Resour. Bull.*, 32(5), 901-915.
- Reddy, K. R., Conner, G. A. O., and Gale P. M. (1998). Phosphorus Sorption Capacities of Wetland Soils and Stream Sediments Impacted by Dairy Effluent, *J. Environ. Qual.*, 27(2), 438-447.
- Redfield, A. C., Ketchum, B. H., and Richards, F. A. (1963). The influence of organisms on the composition of seawater. In: Hill, M. N. (Ed.). *The Sea*, Vol. 2. Interscience, New York, 26-77.

- 
- Savenko, V. S. (1999). Phosphorus discharge with suspended load. *Wat. Res.*, 26(1), 41-47.
- Sharpley, A. N., and Syers, J. K. (1979). Phosphorus inputs into a stream draining an agricultural watershed, II, amounts contributed and relative significance of runoff types. *Water Air Soil Pollut.*, 11(4), 417-428.
- Thomann, R. V., and Mueller, J. A., (1987). *Principles of Surface Water Quality Modeling and Control*. Harper & Row, New York, 644 pp.
- Unsitalo, R., Yli-Halla, M., and Turtola, E. (2000). Suspended solid as a source of potentially bioavailable phosphorus in surface runoff waters from clay soils. *Water Res.*, 34(9), 2477-2482.
- Williams, J. D. H., Syers, J. K., Harris, R. F., and Armstrong, D. E. (1970). Adsorption and desorption of inorganic phosphorus by lake sediments in a 0.1M NaCl system. *Environ. Sci. Technol.*, 4(6), 517-519.
- Wang H., Appan, A., and Gulliver, J. S. (2003), Modeling of phosphorus dynamics in aquatic sediments: I—model development, *Water Research*; 37: 3928-3938
- Warwick, J. J., Cockrum, D., and Horvath, M. (1997). Estimating Non-point Source Loads and Associated Water Quality Impacts. *J. Water Resour. Plann. Manage.*, ASCE, 123(5), 302-310.
- 仇士愷，「最佳管理作業(BMPs)最佳化配置之研究－應用於翡翠水庫集水區」，國立臺灣大學土木工程學研究所碩士論文，2004年。
- 朱佳仁，「環境流體力學」，科技圖書股份有限公司出版，成陽出版股份有限公司發行，2003年5月。
- 余忠賢，「德基水庫集水區非點源污染負荷之研究」，國立臺灣大學農業工程學研究所碩士論文，1996年。
- 易任、王如意，「應用水文學」，國立編譯館出版，茂昌圖書有限公司發行，1992年7月。

於幼華、張尊國、游以德，「北勢溪茶園施肥用藥對水資源衝擊改善對策研擬」，經濟部水利署臺北水源特定區管理局委託，財團法人台灣水利環境科技研究發展教育基金會執行，2008年12月。

林鎮洋、何嘉浚、陳秋揚、溫清光、范致豪、張智華、徐宗宏、楊文龍，「非點源污染現地處理技術研究計畫」，行政院環境保護署委託，國立臺北科技大學水環境研究中心執行，民國2010年12月。

范正成、張尊國、張文亮、郭振泰、龍梧生、柳文成、林裕彬、徐貴新、魏敏裕，「翡翠水庫集水區污染源削減計畫」，行政院環境保護署委託，國立臺灣大學農業工程學研究所執行，2006年。

施英隆，「環境化學」，五南圖書出版股份有限公司出版，2000年2月。

郭振泰、余嘯雷、林鎮洋等，「水庫集水區非點源污染控制手冊及分級分區管理措施之研訂」，經濟部水資源局委託，國立臺灣大學土木工程學研究所執行，1997年。

郭振泰、邱照淋、顏本琦、洪鼎侃、林晉祥等，臺灣地區水庫入流泥砂、水質觀測方法及水壩安全評估風險分析(一)~(三)，經濟部水資源局委託，國立臺灣大學暨嚴慶齡工業發展基金會合設工業研究中心執行(1998-2000)。

郭振泰、徐年盛、陳彥璋等，新店溪清潭自來水水源水質保護區水質水量持續監測計畫-臺北水源特定區地表水量監測暨管理系統規劃(1/2)，經濟部水利署臺北水源特定區管理局委託，國立臺灣大學執行，2006年12月。

郭振泰、徐年盛、陳彥璋、吳銘圳等，臺北水源特定區內水質涵容能力推估，經濟部水利署臺北水源特定區管理局委託，國立臺灣大學水工試驗所執行，2006年12月。

陳建宏，「暴雨期水庫入流污染量推估方法之研究」，國立臺灣大學土木工程學研究所碩士論文，1998年。

陳怡靜，「水文變化、生物地質化學作用及集水區人為活動對水庫磷質量平衡及藻

類消長之影響－以台灣亞熱帶深水水庫為例」，國立臺灣大學環境工程學研究所博士論文，2004年。

莊惠如，「吸附性污染物負荷量之高效率推估」，國立臺灣大學土木工程學研究所碩士論文，2005年。

游以德、林鎮洋、張尊國，翡翠水庫上游集水區茶園非點源污染最佳管理作業」，經濟部水利署臺北水源特定區管理局委託，財團法人台灣環保文教基金會執行，民國2009年12月。

黃政龍，「暴雨時期河川污染物磷負荷量推估方法之研究」國立臺灣大學土木工程學研究所碩士論文，2006年7月。

劉紀宏，「水庫入流污染物負荷量推估方法之研究」，國立臺灣大學土木工程學研究所碩士論文，民國2000年。

賴建良，「吸附模式應用於高流量時水庫污染負荷量之推估」，國立臺灣大學土木工程學研究所碩士論文，1999年。