

# 翡翠水庫底泥磷的來源及內部負荷推估

\*陳怡靜，\*\*吳先琪

\*博士候選人，\*\*教授

臺灣大學環境工程學研究所

## 摘要

依據磷序列分選結果，除了鈍性磷(較難分解的磷)，翡翠水庫底泥與集水區土壤主要的固相磷是有機磷及無機的鐵、錳或鋁結合磷。上游灣潭(S-1)及馬祖林(S-2)被發現具有較高的鈣結合磷，可能與集水區人為的非點源污染有關。歷年底泥含磷量具有明顯隨季節變化特性。底泥孔隙水溶解總磷有明顯向上移動的趨勢。茲推估大壩底泥磷通量為  $0.1-0.01 \text{ ug/cm}^2\text{day}$ ，相當於內部總磷平均負荷量  $500-3800 \text{ kg/yr}$ 。

## 前言

底泥磷來源調查及釋出通量推估，有助瞭解水庫磷營養鹽的內部負荷，保護水質。水庫底泥的來源主要分為三類(Seibold and Berger, 1982)：(1) 岩生性底泥(lithogenous sediment)：自集水區土壤沖蝕進入水庫沉降；(2) 水生性底泥(hydrogenous sediment)：自水體或底泥孔隙水經成岩作用所結晶析出的礦物，沉澱或沉降至底部；(3) 生物性底泥(biogenous sediment)：與有機質有關，水生物體排洩或生物殘骸產生的沉積物。每一類底泥攜帶磷進來，成為不溶的固相磷，再經過各種自然的生物、地質與化學作用，生成底泥孔隙水溶解磷。過去許多學者(Hietys and Lijklema, 1980； Williams, 1976； Golterman, 1988)曾採用酸鹼序列萃取方法對磷分類，以協助評估磷的來源。依操

作型定義，底泥固相磷可分為不安定的磷或吸附性磷(labile-P)、酸萃取磷(主要是鈣結合磷，apatite P)、鹼萃取磷(主要為鐵、錳或鋁結合磷，nonapatite P)、有機磷(organic P)及鈍性磷(residual P)五類。其中，吸附性磷是以吸脫附方式，與黏土、鐵鋁氫氧化物等結合的無機磷酸鹽。有機磷是水生物排洩或生物殘骸沉降的磷，可被微生物礦化分解或水解，生成溶解有機磷與無機磷。和鐵、錳、鋁或鈣等金屬結合的無機磷，可能來自土壤岩生底泥(原生礦物)或水生性底泥(後生礦物)。這些無機磷易受到氧化還原電位或酸鹼值的改變，生成溶解無機磷(Moore and Reddy, 1994)。鈍性磷屬於難溶或難反應之有機磷，在一般環境中不易被轉化為溶解磷。序列萃取方法簡化了磷的物種，但從各種磷相在底泥中比例，仍有助瞭解主要參與底泥磷釋出機制及其環境宿命(Pettersson, 1998; Penn and Auer, 1997)。白(2000)，陳及吳(2002)等人均發現，冬季冷水形成的密度流潛入翡翠水庫底部後，將可能使下層水蓄積的磷被托升或翻轉至上層，使水質惡化。這是翡翠水庫處於亞熱帶氣候環境特殊的水文現象。而颱風及暴雨後，大量泥砂及營養鹽進入水庫沉積及再釋放，也被認為可能是水質漸趨惡化原因。若能量化底泥釋放磷量，將有助解釋水質的變化。

本研究擬討論的主題包括(1)確認翡翠水庫底泥磷的主要型態及來源；(2)分析歷年底泥磷含量隨季節性的變化；(3)底泥磷的型態於暴雨前後的改變；(4)推估水

庫底泥磷的內部負荷。上述研究成果將有助建立水庫磷的質量平衡關係，量化磷的內部負荷對水質的影響。

## 材料與方法

### 底泥採樣與分析

本研究的底泥樣品係於 2000-2002 年間，在翡翠水庫大壩(S-5)、火燒樟(S-4)、後坑子(S-3)、馬祖林(S-2)及灣潭或石碇子(S-1)五個採樣點採集，土壤樣品係於集水區上游黃樺皮寮的岸邊沖積土區(Soil-1)及灣潭茶園(Soil-2)採集，採樣點之地理位置請參見圖 1。底泥採樣，於現地以貫入式之套管底泥採樣器將底泥採集後，現場先量測底泥代表深度 5 公分處及上層水之氧化還原電位，再將採樣底泥柱密封包覆攜回實驗室，取上層 10 公分作為樣本分析化驗。底泥前處理，溶解孔隙水係以離心機分離而得，底泥總量之樣品則先經陰乾程序，再以 20 號篩過篩。

本研究擬採用改良自 Hietyes and Lijklema(1980)發展的序列萃取方法(詳圖 2)對底泥及集水區土壤固相磷進行分選。為瞭解底泥溶解磷濃度隨深度變化，部份底泥樣品取上層 10 公分，以每 2 公分間距為一個樣本分析。溶解總磷及溶解反應性磷(溶解無機磷)的分析，係依據環檢所公告維生素丙法 NIEAW427.51B。底泥總磷以硝酸及過氧酸消化後，再依據維生素丙法分析。

## 結果與討論

### 1. 翡翠水庫底泥磷的主要型態及來源

如圖 3 底泥與集水區土壤磷之型態分佈，我們發現，底泥固相磷除了鈍性磷(residual-P)外，主要是有機磷(organic P)(12-28%)與無機的鐵、錳或鋁結合磷(2.9-7.8%)，其次是鈣結合磷(0.7-1.5%)及

吸附磷(labile-P)(0.6-1.0%)。底泥與集水區土壤磷之型態分佈很相似。顯示這些無機鐵、錳或鋁結合磷是集水區土壤沖蝕或是天然的地質岩生性底泥生成。灣潭茶園(Soil-2)的總磷、鈣結合磷及有機磷含量均較岸邊天然沖積土(Soil-2)高(見表 1)，顯示磷的增量可能是農業污染結果。我們也發現底泥的鈣結合磷在上游灣潭(S-1)及馬祖林(S-2)較其它下游測點要高，去除背景地質的影響，極可能是農業肥料的磷酸鈣進入底泥造成。依據磷的型態分布變化結果，亦可做為判釋集水區型態改變的指標。

比較磷含量變化(表 1)，底泥磷含量多較集水區的土壤要高，可能是水庫中水生物的排洩物或生物殘骸的有機磷沉降至底泥所累積，也可能是粒徑的分選作用。前者底泥有機質和總磷之間可能存在特定比例關係；後者則係假設小顆粒粉壤土吸附較高的磷，易被帶入水庫，提高單位底泥的磷含量。根據調查，翡翠水庫底泥粒徑小於 38 $\mu\text{m}$  粉粒或黏粒佔 55-83%(表 1)，但總磷與粒徑之間沒有明顯相關性。底泥總磷較高的後坑子(S-3)及大壩(S-5)有機質相對較高。顯示藻類沉降有機磷，是底泥總磷重要來源。

### 2. 分析歷年底泥磷含量隨季節性的變化

以大壩為例(圖 4)，我們發現近年底泥總磷有增加的趨勢，可能與集水區外部負荷增加有關。底泥磷含量具有季節性變化(圖 5)，根據 2000-2001 年底泥磷數據，後半年夏、秋季底泥總磷均較冬、春季時要高，所增加的磷量應是夏季光合作用較旺盛，藻體量增加快速及死亡沉降於底泥所致，遂使翡翠水庫磷的代謝呈現類似湖泊的季節變化循環特性。

### 3. 底泥磷的型態於暴雨前後的改變

圖 6 是 2001 年 7 月桃芝(Toraji)颱風

侵台前後，水庫底泥磷型態分布。暴雨挾帶的大量泥砂進入水庫，影響了原來底泥型態。研究發現暴雨後，鈦性磷比例增加至 60-83%，比颱風前(平均為 26%)高出甚多。從磷型態分布結果，我們可瞭解有大部份自集水區進入的固相磷是被掩蓋沉積及難分解的鈦性磷，不會對水質產生立即性影響。未來仍應透過整個水庫磷的質量平衡計算加以量化評估。

#### 4. 推估水庫底泥磷的內部負荷

底泥磷含量增加，不代表從底泥進入水庫的溶解磷負荷也會隨著增加。因底泥磷的溶出及進入上層水的能力主要受到底泥-水邊界層，酸鹼值 (pH)、氧化還原電位 (ORP) 及上層水溶氧濃度的影響。陳 (2001) 分析底泥數據得知，翡翠水庫底泥溶解總磷濃度與底泥 pH 值的相關性 ( $R^2=0.79$ ) 高於磷與 ORP 值 ( $R^2=0.57$ ) 的相關性，而溶解總磷濃度與底泥 pH 值變化趨勢剛好相反，當 pH 值降低，溶解磷濃度會顯著提高。依磷分選結果，底泥主要的無機磷是鐵、錳或鋁結合磷。鋁結合磷在 pH 值等於 6 時溶解度最小，而當 pH 值升高或降低時，則有助其溶出。鐵結合磷亦然。Borggaard (1990) 發現，類似翡翠水庫集水區及底泥 (pH 值約在 4-6 之間) 這種弱酸性土質，有利於鐵、錳或鋁膠體 (colloids) 在土壤中移動，並具吸附若干微量物質 (包括磷在內) 的能力。從 pH 值變化可推測底泥固相磷的移動能力。

影響底泥-水邊界層磷釋出的另一個重要因子是上層水的溶氧 (Mortimer, 1971; Hakanson and Janson, 1983)。當底層水呈好氧態時，底泥層上方會形成薄好氧層，因氧化還原電位的變化，底泥二價鐵會迅速氧化為三價鐵，成為過氧氫氧化鐵 Goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) 的膠羽狀鐵 (III) 錯合物，遂將磷酸根吸附或錯合，或生成  $\text{FePO}_4$  (strengite) 予以沉澱，以阻攔磷進入上層水中。由於本研究對象是富含鐵的底泥，這種膠羽狀鐵 (III) 錯合物曾在

翡翠水庫底泥採樣管中觀察到，顯示水庫底部溶氧變化對磷的釋出影響很大。圖 7 為翡翠水庫 2000-2001 年間，底層水總磷及溶氧隨時間的變化。2000 年底層水的變化較不穩定。在 2-3 月時，已知水庫的密度流曾帶入豐富含高溶氧及總磷的低溫水進入大壩下層 (Chen and Wu, 2002)，使溶氧及總磷濃度明顯上升。但在 1 月密度流未來之前，由於底泥耗氧量需求已使溶氧降至零，下層總磷濃度也累積至  $38\mu\text{g/L}$ ，接近優養的狀態。2001 年起的底層水，當溶氧降低時，水中總磷確有明顯的增加。推測這些總磷便是因溶氧的阻滯消失或降低，使孔隙水自由溶解磷得以因鐵離子干擾減少才釋放出來。再未發展複雜的底泥模式，並將底泥 pH 值變化及上層水溶氧參數均納入模擬之前，我們先採用兩種簡單的方法估算底泥進入水庫的磷通量。第一種方法是假設短時間內，大壩底層水距底泥-水邊界上方 1m 以內未受擾動，底層水總磷均來自底泥釋放。茲以大壩底層水總磷濃度隨時間變化的累積量換算磷通量，結果如表 2 所示。第二種方法是假設磷在孔隙水主要為分子擴散運動 (Ulrich, 1997; Hupfer et al., 2000)，暫不考慮底泥-水邊界層溶氧對磷釋出之影響，以 Fick's Law 推估底泥磷通量：

$$F = \varphi^2 D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (1)$$

其中：

$F$ : 磷通量,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{day}$

$\varphi$ : 孔隙率, 無因次 ( $\varphi^2$  考慮 tortuosity 的影響)

$D$ : 擴散係數,  $\text{cm}^2/\text{day}$  (茲採用 Krom 及 Berner (1980), 磷於  $20^\circ\text{C}$  之擴散係數為  $3.6\text{E}-6 \text{ cm}^2/\text{sec}$ )

$C$ : 孔隙水溶解磷濃度,  $\mu\text{g/L}$

$X$ : 底泥深度,  $\text{cm}$  (假設為  $5\text{cm}$ )

如表 2 所示，我們發現 2000 年在低溶氧時，1 月及 9 月推估的通量分別為  $0.02$  及  $0.04 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{day}$ ，以兩種方法預測磷通量的數量級很接近。但當上層水有較高溶氧時，如 2000 年 6 月，第 1 種方法預測的

磷通量幾乎為零，第二種方法以 Fick's Law 推估磷通量卻很大。造成誤差的原因可能是溶氧三價鐵的阻滯，使大量溶解磷無法進入上層水，或是底層水受到外界的擾動與稀釋，使磷的濃度降低。2001 年底層水溶氧較低，顯示較未受到外界擾動。兩種方法預估磷通量的數量級均很接近，為 0.01-0.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{day}$ 。李 (1994) 曾於實驗室以底泥管柱上層吹空氣模擬好氧狀態之磷通量，為 0.088  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{day}$ ，以吹氮氣模擬無氧狀態下磷通量為 1.95  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{day}$ 。其中，實驗室好氧的磷通量和此處推估的磷通量接近。因此，我們若以 0.01-0.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{day}$  數量級代表底泥溶解總磷的年平均通量，將通量乘以水域面積 10.24  $\text{km}^2$ ，得到水庫內部總磷負荷量為 500-3800  $\text{kg}/\text{yr}$ 。未來仍希望透過較詳細的底泥傳輸模式模擬磷通量，及瞭解整個機制的動態的變化。上述研究成果將有助於建立水庫內磷的質量平衡關係，及水質改善方案評估。

### 結論與建議

將集水區土壤與底泥磷的型態分布作比較，得知底泥固相無機磷主要是鐵、錳或鋁結合磷，且多由集水區岩生礦物而來。灣潭與馬祖林底泥的鈣結合磷較其他測點要高，可能是受到人為農業污染影響。水庫內部總磷負荷約為 500-3800  $\text{kg}/\text{yr}$ 。水庫底泥磷含量具季節變化特性，且磷型態組成會因暴雨入流污染負荷量而變。由於底泥磷的釋出對水質的影響是動態變化的，建議未來可繼續下列工作，對底泥磷的釋出动機及對水質的影響有更深入的瞭解：

1. 可應用地化模式，將底泥磷物種確認成果及孔隙水主要離子濃度數據應用於預測底泥孔隙水平衡態的溶解磷濃度，瞭解底泥磷持續的釋出潛勢。
2. 結合水庫磷的內部負荷和外部負荷，建

立磷的質量平衡關係，量化磷的內部負荷對水質的影響。

### 誌謝

茲感謝台北翡翠水庫管理局「翡翠水庫底泥性質及對水質影響潛勢研究(二)」計畫經費支持與本實驗室人員採樣分析工作的協助，使本研究得以順利進行，在此一併誌謝。

### 參考文獻

1. Borggaard, O.K., S.S. Jorgenson, J.P. Moberg, and B. Raben-Lange, "Influence of Organic Matter on Phosphate Adsorption by Aluminum and Iron Oxides in Sandy Soils", *J. Soil Sci.*, 41, 443-439 (1990).
2. Chen, Y.I. and Wu, S.C., "Effects of Sediment Phosphorus Release Associated with the Density Current on Water Quality of a Sub-tropical and Deep Reservoir (Taiwan)", 9<sup>th</sup> International Specialised Conference on Watershed and River Basin Management, Edinburgh, Scotland, UK (2002).
3. Golterman, H.L. and A. Booman, "Sequential Extraction of Iron-Phosphate and Calcium-Phosphate from Sediments by Chelating Agents", *Verh. Int. Ver. Limnol.*, 23, 904-909 (1988).
4. Hakanson, L. and M. Jansson, "*Principles of Lake Sedimentology*", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1983)
5. Hieltjes, A. and L. Lijklema, "Fractionation of Inorganic Phosphate in Calcareous Sediment," *J. Environ. Qual.*, 9, 405-407 (1980).
6. Hupfer, M., R. Pthig, R. Bruggemann and Geller W., "Mechanical Resuspension of Autochthonous Calcite (seekreide) Failed to Control Internal Phosphorus Cycle in a Eutrophic Lake", *Wat. Res.*, 34(3), 859-867 (2000).
7. Krom, M.D. and R.A. Berner, "The

- experimental Determination of the Diffusion Coefficient of Sulfate, Ammonium and Phosphate in Anoxic Marine Sediment”, *Limnol. Oceanogr.*, 25, 237(1980)
8. Moore, P.A. and K.R. Reddy, “Role of Eh and pH on Phosphorus Geochemistry in Sediments of Lake Okeechobee, Florida”, *J. Environ. Qual.*, 23, 955-964(1994).
  9. Mortimer, C. H., “Chemical Exchanges between Sediments and Water in the Great Lake-Speculation on Probable Regulatory Mechanisms”, *Limnol. Oceanogr.*, 16, 387(1971).
  10. Pettersson, K., “Mechanisms for Internal Loading of Phosphorus in Lakes”, *Hydrobiologia*, 373/374, 21-25(1998).
  11. Seibold, E. and W.H. Berger, “*The sea floor, an introduction to marine geology*”, 288(1982).
  12. Williams, J.D.H., “Forms of Phosphorus in the Surficial Sediments of Lake Erie”, *J. Fish. Res. Board Can.*, 33, 413-429(1976).
  13. Ulrich K.U, “ Effects of Land Use in the Drainage Area on Phosphorus Binding and Mobility in the Sediments of Four Drinking Water Reservoirs, *Hydrobiologia*, 345 (1), 21-38(1997).
  14. 白書禎，翡翠水庫水質垂質結構季節性變化檢驗與監測，台北翡翠水庫管理局委託，台灣大學海洋研究所執行(2000)。
  15. 陳怡靜，翡翠水庫底泥磷營養鹽釋出潛勢研究，第 14 屆環境規劃與管理研討會，4-56 (2001)。
  16. 李佳芳，水庫水體中磷濃度的一維模式，國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文(1994)。

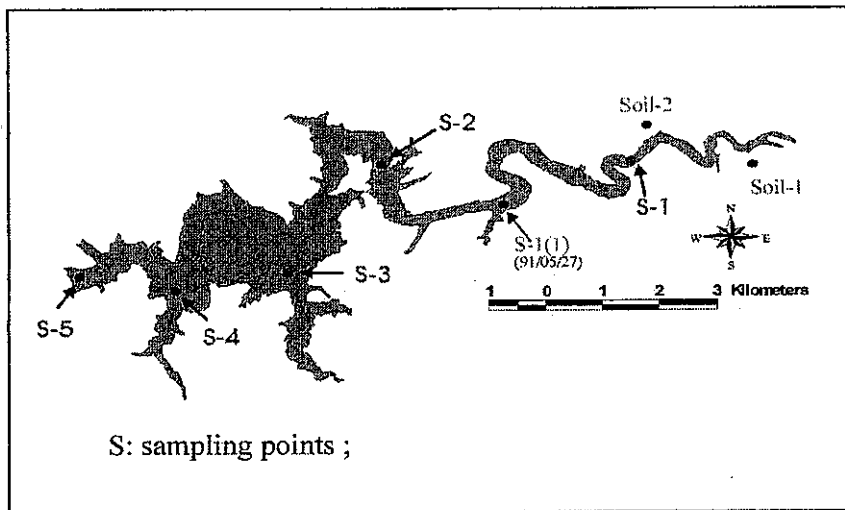
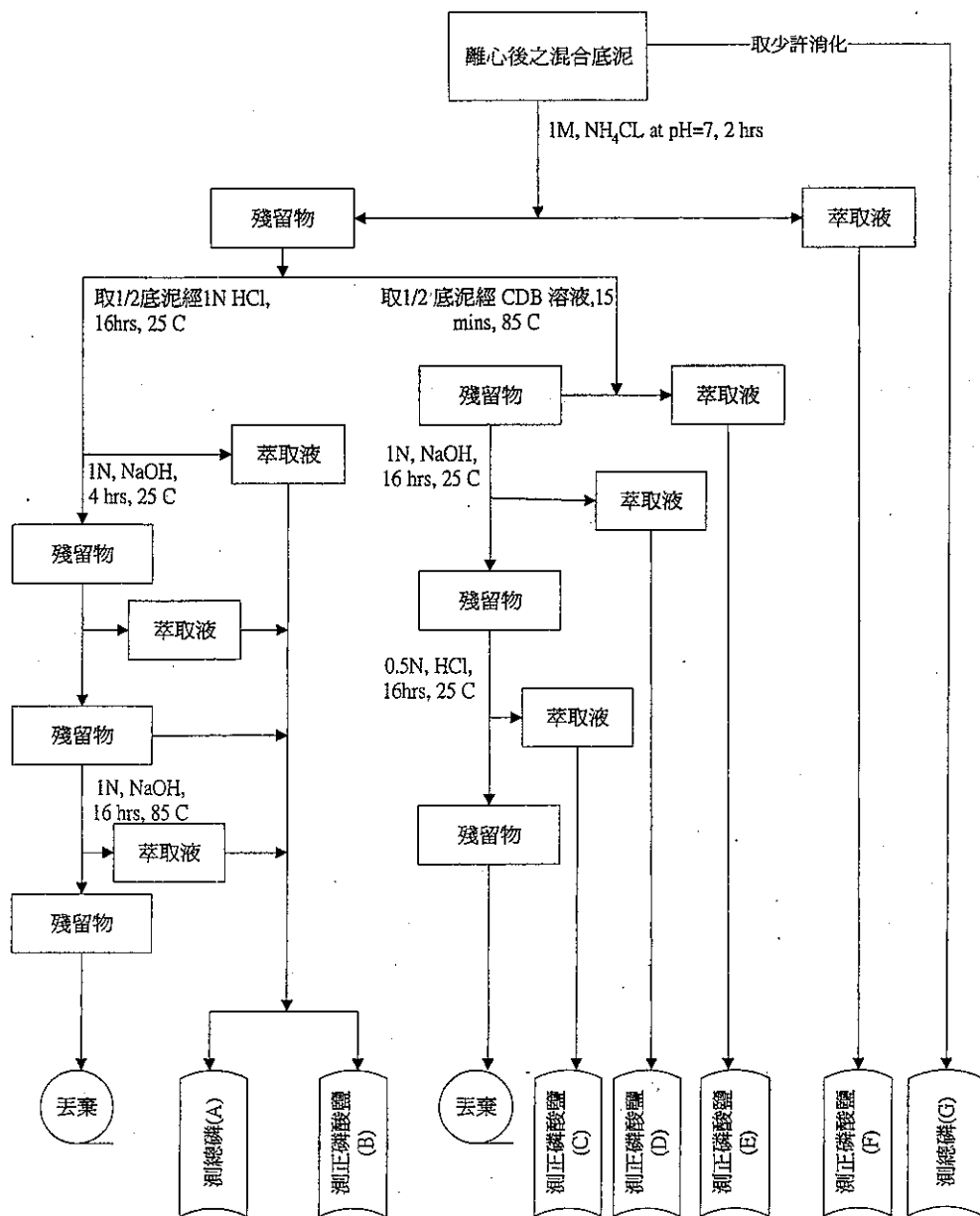


圖 1 翡翠水庫底泥及集水區土壤採樣點位置

表 1 底泥與集水區土壤粒徑、有機質與磷的比較

採樣點	小於 38 $\mu$ m 粒徑比例, %	有機質 OM; %	總磷 TP, mg/kg
Soil-1 黃榨皮寮 岸邊沖積土	—	—	131.08
Soil-2 灣潭茶園	—	—	392.57
S-1 石碇子	55.61	1.9	417.43
S-2 馬祖林	83.48	2.2	254.29
S-3 後坑子	65.73	3.1	409.34
S-4 火燒樟	66.35	2.2	203.40
S-5 大壩	69.11	2.8	498.65



- (A)-(B)= 有機磷(organic-P)
- (C)=鈣結合磷(apatite-P)
- (D)+(E)=鐵及鋁結合磷(non-apatite-P)
- (F)=不安定的磷(labile-P)
- (G)=總磷(TP)
- (G)-(C)-(D)-(E)-((A)-(B))=鈍性磷(residual-P)

圖 2 固相磷序列萃取流程

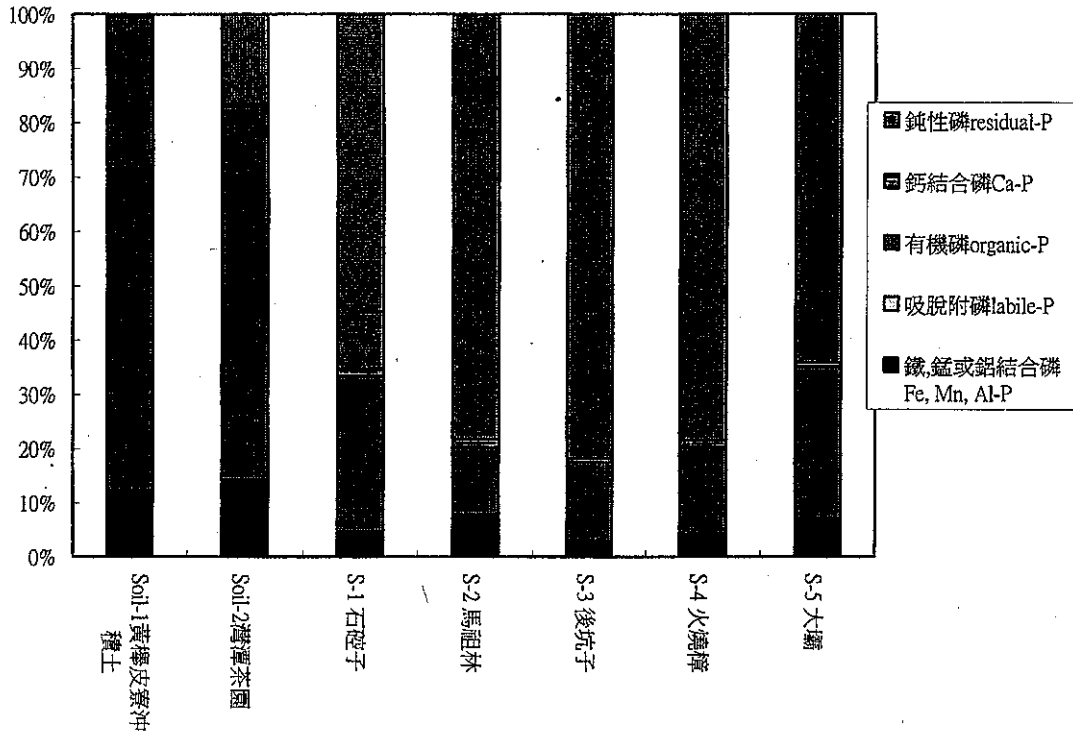


圖 3 底泥與集水區土壤磷之型態分佈

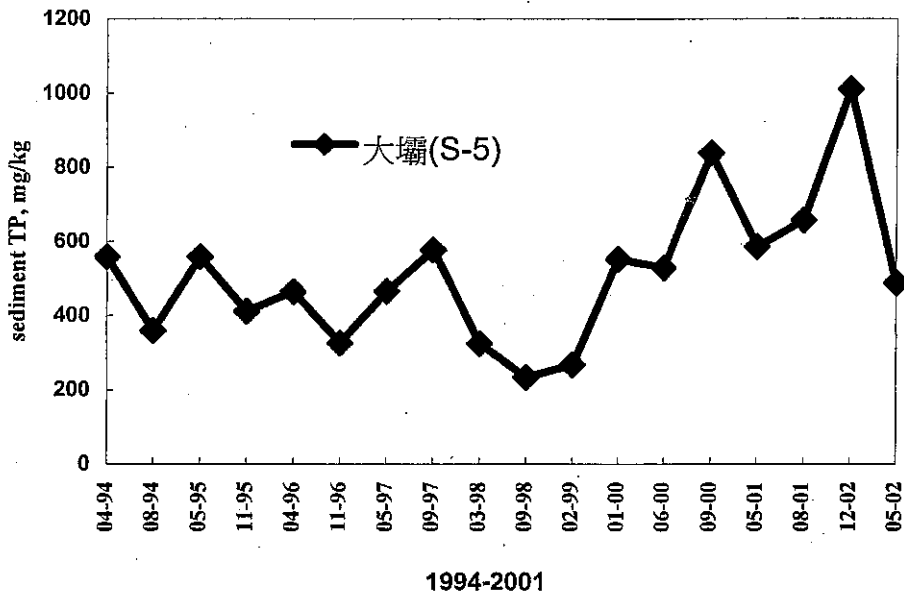


圖 4 大壩歷年來底泥總磷變化

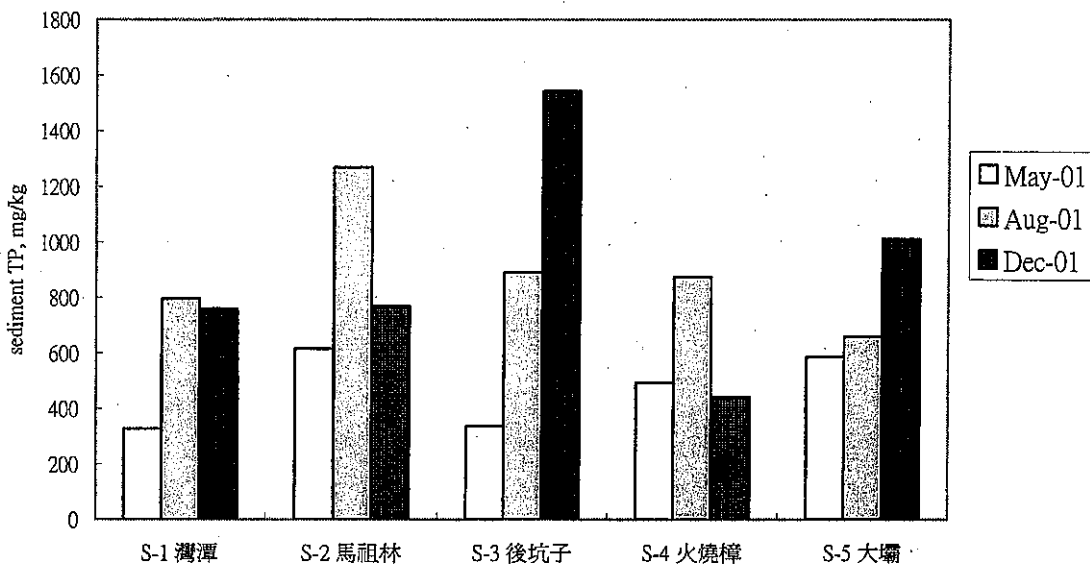
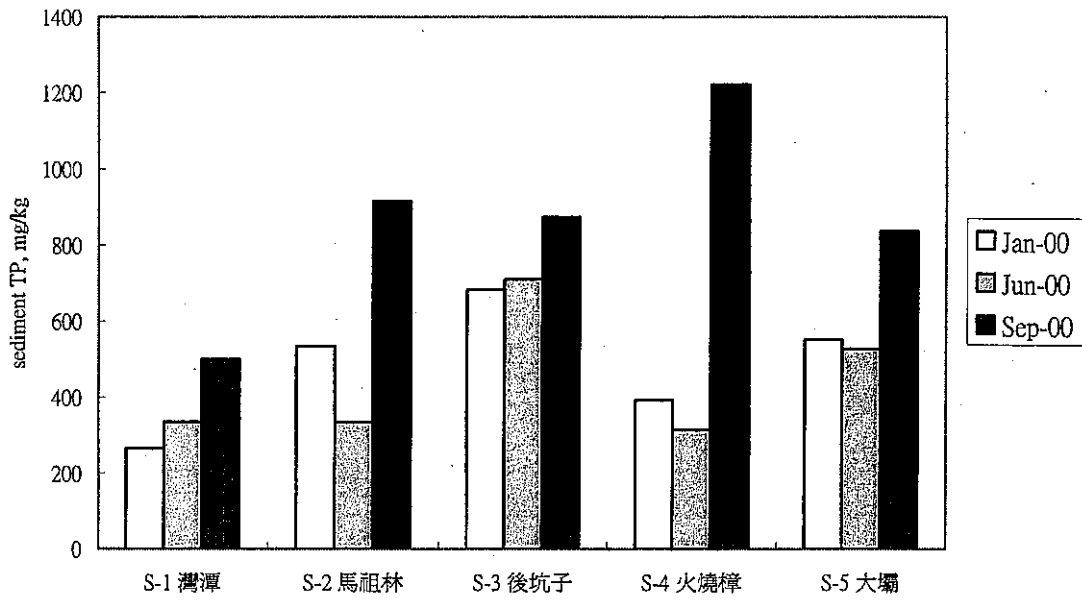
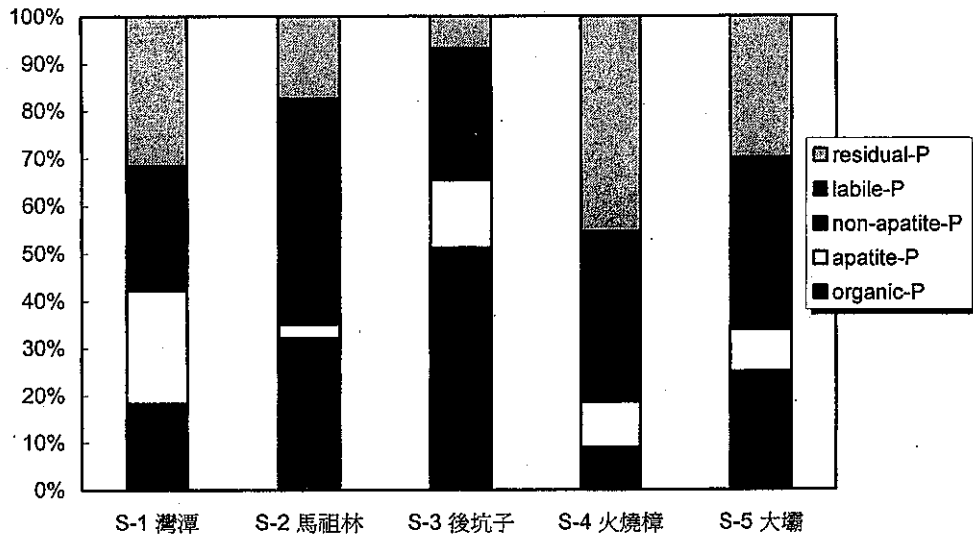
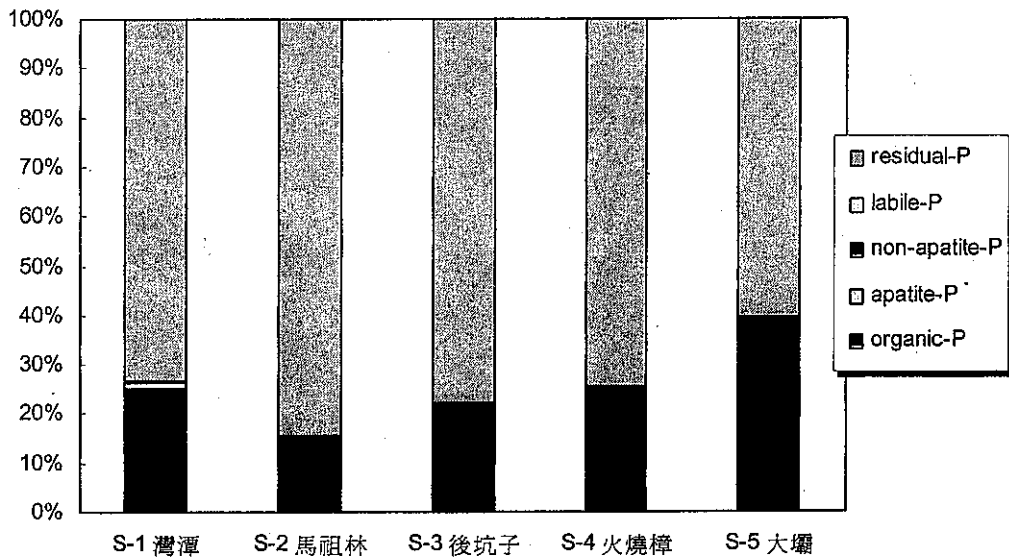


圖 5 2000-2001 年底泥磷含量隨季節性變化



(a) 颱風前



(b) 颱風後

圖 6 颱風前後底泥磷型態分布變化

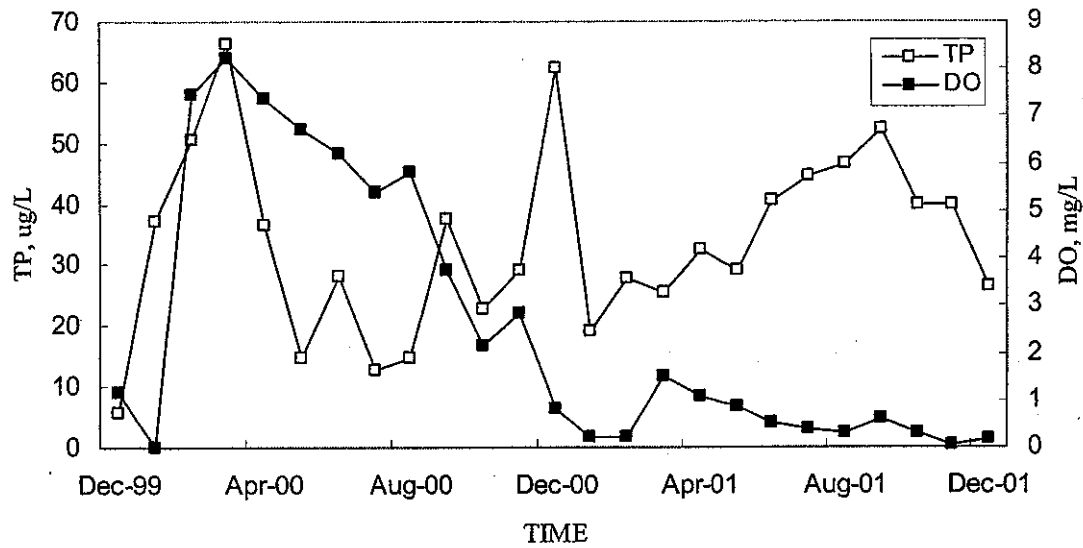


圖 7 大壩底層水總磷及溶氧隨時間變化

表 2 底泥溶解總磷(DTP)釋出通量推估

Sampling date	DTP flux, ug/cm <sup>2</sup> day		Bottom DO, mg/L
	(1) method	(2) method	
Jan-00	0.02	0.02	0
Jun-00	-0.01	0.13	6.18
Sep-00	0.04	0.05	1.19
May-01	0.014	0.03	0.86
Aug-01	0.013	0.05	0.31

(1) method: 假設短時間內, 大壩底層水未受擾動, 底層水總磷均來自底泥釋放。以大壩底層水總磷濃度隨時間變化的累積量換算磷通量。

(2) method: 假設磷在孔隙水主要為分子擴散運動, 以 Fick's Law 推估底泥磷通量。