

碩士論文

結合主成分分析及高斯混合模型建立類神經網路模擬區域地下水中影響氨氮及硝酸鹽氮之因素Combining Principal Component Analysis and Gaussian Mixture Model to Establish a Neural Network to Simulate the Factors Affecting Ammonia Nitrogen and Nitrate Nitrogen in Regional Groundwater

指導教授:林宏嶽 博士

研究生:丁昶庭

中華民國 111 年 7 月

朝陽科技大學環境工程與管理系
Department of Environmental engineering and
Management
Chaoyang University of Techonology

碩士論文 Thesis for the Degree of Master

結合主成分分析及高斯混合模型建立類神經網路模擬區域地下水中影響氨氮及硝酸鹽氮之因素
Combining Principal Component Analysis and Gaussian Mixture Model to Establish a Neural Network to Simulate the Factors Affecting Ammonia Nitrogen and Nitrate Nitrogen in Regional Groundwater

指導教授:林宏嶽 博士(Hong-Yueh Lin)

研究生:丁昶庭(Chang-Ting Ding)

中華民國 111 年 7 月 July, 2022



濁水溪沖積扇的地下水氨氮及硝酸鹽氮污染是一直以來的問題,而臺灣在濁水溪沖積扇長期進行農業行為及畜牧產業,導致廢水淋溶至地下水,除造成自然危害以外,如飲用此地下水也會對人體造成傷害。

監測井數據來自濁水溪沖積扇各個不同地區,而每個地區及每一筆數據都因其地形、地勢、天氣、人文活動、環境及水化學相並隨著時間推移有所不同,而想探討這些參數與氨氮、硝酸鹽氮之關係,因此利用主成分分析識別除氨氮、硝酸鹽氮之原始數據中水質變量之間的關聯,並依後續分析找出如有含氮污染區域可能之水質特性。

主成分分析顯示鹽化因子(42%)、水岩作用(14%)、厭氧還原(10%)、鐵(8%)及溫度(6%)為新的變數,將這些新變量以高斯混合模型分類,且使用BIC找出最佳群數,而排除離群值後分出其混合的六個高斯分布,對這六群數據分別進行(1)變異數分析及成對比較(2)水質菱狀圖(3)克利金法(4)變量重要性-敏感性分析。

交叉比對以上分析推測第二、三群因受到農業的鹽化,導致鹽水與其地下水水岩反應,而農業常見含氮污染為硝酸鹽氮,其中第三群大部分因位於水質補注區,故形成的好氧環境下氮化合物便會傾向形成硝酸鹽氮;第五群則因沿海地區,受到海水入侵影響導致礦化,氮化合物便會形成氨氮。

關鍵字:主成分分析、高斯混合模型、人工類神經網路、氨氮、硝酸鹽氮



Ammonia nitrogen and nitrate nitrogen pollution in the groundwater of the Zhuoshuixi alluvial fan has always been a problem, and Taiwan has long been engaged in agricultural activities and animal husbandry in the Zhuoshuixi alluvial fan, resulting in the leaching of wastewater into the groundwater. In addition to causing natural hazards, such as drinking this groundwater It can also cause harm to the human body.

The monitoring well data comes from different regions of the Zhuoshuixi alluvial fan, and each region and each piece of data vary over time due to its topography, topography, weather, human activities, environment and hydrochemical facies, and I would like to explore these The relationship between parameters and ammonia nitrogen and nitrate nitrogen, so principal component analysis is used to identify the relationship between water quality variables in the raw data except ammonia nitrogen and nitrate nitrogen, and follow-up analysis is used to find out possible water quality characteristics in areas containing nitrogen pollution.

Principal component analysis showed that salinization factor (42%), water-rock interaction (14%), anaerobic reduction (10%), iron (8%) and temperature (6%) were new variables. Mixed model classification, and use BIC to find the optimal number of groups, and separate out six Gaussian distributions of the mixture after excluding outliers, and perform (1) analysis of variance and pairwise comparison (2) on these six groups of data. Water quality diamond (3) Kriging

VERSITYO

method (4) Variable importance-sensitivity analysis.

Cross-comparison of the above analysis speculates that the second and third groups are due to the salinization of agriculture, resulting in the reaction of brine and groundwater rocks, and the common nitrogen pollution in agriculture is nitrate nitrogen. In the formed aerobic environment, nitrogen compounds tend to form nitrate nitrogen; the fifth group is mineralized due to the influence of seawater intrusion in coastal areas, and nitrogen compounds will form ammonia nitrogen.

Key words: Principal Component Analysis, Gaussian Mixture Model, Artificial Neural Network, Ammonia Nitrogen, Nitrate Nitrogen



過了兩年的時間,在研究所畫下句點,感謝林宏嶽老師的細心指導,在 老師身上不僅學到了豐富的學術知識與經驗,同時也學習到許多待人處事 的方法。在學期間跟著老師的腳步到各種實驗的進行,種種磨練都讓我有所 成長,在此誠摯感謝老師的耐心提拔與指導。

同時感謝本校環管系程淑芬教授及中興大學林明德教授,於百忙之中 抽空審閱論文並擔任口試委員,經過委員們的建議及指導,使得論文更加完 善與嚴謹,在此也誠摯感謝委員們的辛勞。

再來非常感謝在學期間所遇到的學長姐、麗芸、嘉禎、冠維、炘圻、育全、靖翔、耕齊、秩宇、書賢、浚銘、麒祐經常分享生活及實驗上的經歷, 也非常感謝研究所同儕咸安、郁翔、長峻、子傑、健誌、先瑾、育珮、怡伶、 雅亘、哲偉、銘綸、珮綺、綉琳、世雄、哲亘與學弟妹幸潔、祈紘、穎涵、 家羚、劭哲的幫忙及協助,因為能與你們一起認真研究、討論、嬉鬧與調侃, 使我的研究生涯得以多采多姿,讓在學校的生活增添一番滋味,預祝各位都 有更美好的未來與成就。

最後感謝我的家人,讓我不用擔心其他事情,支持著我完成學業,以及 我的女朋友湘淩,在我的論文上陪伴我。



#### 總目錄

| 摘要                       |     |
|--------------------------|-----|
| Abstract                 | II  |
| 致謝                       | [V  |
| 總目錄                      | V   |
| 表目錄V                     | Ш   |
| 圖目錄                      | ΙX  |
| 1994<br>圖目錄              | . 1 |
| 1-1 研究緣起                 |     |
| 1-2 研究目的                 | . 2 |
| 第二章 文獻回顧                 | .3  |
| 2-1 含氮污染物                | .3  |
| 2-1.1 地下水氮來源             | .3  |
| 2-1.2 濁水溪沖積扇地下水氨氮及硝酸鹽氮現況 | . 4 |
| 2-1.3 氮可能對於人體及環境之危害      | . 5 |
| 2-2 地下水特性                | .7  |
| 2-2.1 監測項目               | .7  |
| 2.2.2 作用機制               | 10  |
| 2-3 主成分分析                | 14  |
| 2-4 高斯混合模型               | 15  |
| 2-5 類神經網路                | 17  |
| 第二章 研究方法                 | 19  |

| 3-1 研究背景及流程圖            |    |
|-------------------------|----|
| 3-1.1 濁水溪沖積扇            | 19 |
| 3-1.2 濁水溪沖積扇氨氮及硝酸鹽氮概況   | 23 |
| 3-1.3 研究流程圖             | 24 |
| 3-2 變數選擇與前處理            | 25 |
| 3-3 主成分分析               | 26 |
| 3-4 高斯混合模型              | 28 |
| 3-4.1 變異數分析與成對比較        | 31 |
| 3-4.2 水質菱狀圖 Piper plots | 34 |
| 3-4.3 克利金法              | 36 |
| 3-5 人工類神經網路模擬模型         | 37 |
| 3-5.1 變量的重要性 - 敏感性分析    | 41 |
| 第四章 結果與討論               | 44 |
| 4-1 監測項目                | 44 |
| 4-2 主成分分析               | 45 |
| 4-2.1 鹽化作用              | 46 |
| 4-2.2 水岩作用              | 47 |
| 4-2.3 厭氧還原              | 47 |
| 4-2.4 鐵                 | 47 |
| 4-2.5 溫度                | 47 |
| 4-3 高斯混合模型分析            | 48 |
| 4-3.1 變異數分析與成對比較        | 53 |

## JERSITY (

| 4-3.2 水質菱狀圖 Piper plots | 54 |
|-------------------------|----|
| 4-3.3 克利金法              | 56 |
| 4-4 人工類神經網路分析           | 58 |
| 4-4.1 變量的重要性 - 敏感性分析    | 59 |
| 第五章 結論與建議               | 64 |
| 5-1 結論                  | 64 |
| 5-2 建議                  | 65 |
| 附錄                      | 66 |
| 參考文獻                    | 71 |

## VERSITY

#### 表目錄

| 表 3-1 各變異來源公式         | 32 |
|-----------------------|----|
| 表 4-1 各監測項目表          |    |
| 表 4-2 成份特徵值及解釋度       |    |
| 表 4-3 負荷矩陣            | 46 |
| 表 4-4 BIC 最佳分群結果      | 48 |
| 表 4- 5 分群數據量          | 48 |
| 表 4-6 各群平均值           | 49 |
| 表 4- 7 Tukey'HSD 成對比較 | 53 |
| 表 4- 8 網路結構設定         | 58 |
| 表 4-9 人工類神經網路模擬結果     | 59 |
| 表 4- 10 第二群敏感性分析      | 60 |
| 表 4- 11 第三群敏感性分析      | 60 |
| 表 4- 12 第五群敏感性分析      | 61 |

## VERSITY

#### 圖目錄

| 圖 3-1 研究架構圖                   | 24 |
|-------------------------------|----|
| 圖 3-2 變異來源示意圖                 | 32 |
| 圖 3-3 F 值接受域                  | 32 |
| 圖 3-4 水質菱狀圖                   | 35 |
| 圖 3-5 ANN 結構示意圖               | 37 |
| 圖 3-6 K-fold 示意圖              | 41 |
| 圖 4-1 濁水溪沖積扇監測井位置             | 19 |
| 圖 4-2 濁水溪沖積扇頂、扇央及扇尾(包含各監測井位置) | 22 |
| 圖 4-3 硝酸鹽氮概況                  | 23 |
| 圖 4-4 氨氮概況                    | 23 |
| 圖 4-5 氨氮+硝酸鹽氮概況               | 23 |
| 圖 4-6 碎石圖                     | 45 |
| 圖 4-7 成分 1 盒形圖                | 49 |
| 圖 4-8 成分 2 盒形圖                | 49 |
| 圖 4-9 成分 3 盒形圖                | 49 |
| 圖 4-10 成分 4 盒形圖               | 49 |
| 圖 4-11 成分 5 盒形圖               | 49 |
| 圖 4-12 成分 1 原始數據分布            | 50 |
| 圖 4-13 成分 2 原始數據分布            | 50 |
| 圖 4-14 各群成分 1 高斯分布            | 50 |
| 圖 4-15 各群成分 2 高斯分布            | 50 |

## JERSITY

| 圖 | 4- 16 | 成分 3 原始數據分布   | 51 |
|---|-------|---------------|----|
| 圖 | 4- 17 | 成分 4 原始數據分布   | 51 |
| 昌 | 4- 18 | 各群成分3高斯分布     | 51 |
| 圖 | 4- 19 | 各群成分 4 高斯分布   | 51 |
| 昌 | 4- 20 | 成分 5 原始數據     | 52 |
|   |       | 各群成分5高斯分布     |    |
| 圖 | 4- 22 | 1994<br>監測井分類 | 53 |
| 圖 | 4- 23 | 第二群 Piper 圖   | 54 |
| 圖 | 4- 24 | 第三群 Piper 圖   | 55 |
| 昌 | 4- 25 | 第五群 Piper 圖   | 55 |
| 昌 | 4- 26 | 成分 1          | 56 |
| 圖 | 4- 27 | 成分 2          | 56 |
| 昌 | 4- 28 | 成分 3          | 57 |
| 昌 | 4- 29 | 成分 4          | 57 |
| 昌 | 4- 30 | 成分 5          | 58 |
| 昌 | 4- 31 | 第二群變量重要性      | 60 |
| 昌 | 4- 32 | 第三群變量重要性      | 61 |
| 圖 | 4- 33 | 第五群變量重要性      | 61 |

# 第一章 前言

#### 1-1 研究緣起

在全球總水量中,淡水資源僅占 2.53%,在這些淡水水資源中約有 70%都是山地冰及永久積雪,而剩下 30%的淡水資源都以地下水形式儲存在地下,其不但水質、水溫、水量穩定,而且取用方便、費用低廉,因此早為先民所利用,且逐年使用比重與日俱增,但在經濟蓬勃發展的同時,已衍生許多地下水污染情形,此外台灣的地理環境有許多短暫且豐沛的雨量導致河流流量和水質出現了對比鮮明的季節性變化,導致水資源分配不均的問題,加上地表可用的水源有限及分佈不均,有的地區水資源豐富,有的地區貧乏,往往為了滿足日益增加的農業、工業及民生用水的需求量,除了利用水庫調節之外,地下水就成為用水的重要來源之一。

氮是主要的生物地球化學元素之一,通過固氮作用以硝酸鹽(NO3<sup>-</sup>)、亞硝酸鹽(NO<sub>2</sub>)和氨氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)的形式存在於土壤中(Serio et al.,2018)。這土壤中的無機氮很容易通過淋溶作用進入地下水(何等人,2019)。然而地下水中NO<sub>2</sub>的含量通常較低,因為它在氧化條件下很容易轉化為NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(Elisante and Muzuka,2016)。硝酸鹽氮易溶於水,會逐漸積累,特別是在農業地區的地下水中(Gardner et al.,2020; Zhai et al.,2017),而畜牧業廢水含有高量氨氮,排放水體耗掉氧氣,使河川發臭,例如舊濁水溪、新虎尾溪、北港溪,受畜牧廢水影響大(行政院環保署,2019)。因此台灣現況中,濁水溪沖積扇長期的農業及畜牧行為導致的地下水含氮污染,固選擇濁水沖積平原地區作為本次研究之案例區域。



#### 1-2 研究目的

隨著人們越來越重視地下水品質,因此了解台灣地下水常見的含氮污染變得越來越重要,已有許多文獻說明地下水中氮來源,因此探討區域特性 及其自然環境對於氮在地下水環境的影響,利用主成分找出地下水重要水質特性,並使用高斯混合模型篩選出含氮污染之區域,結合兩者探討含氮污染的數據是否有水質特性以及導致污染可能之原因。

## 第二章 文獻回顧

#### 2-1 含氮污染物

#### 2-1.1 地下水氮來源

地下水中氮的來源包括大氣沉降、合成肥料、工業廢水、畜禽廢水和土地入滲液(Gibrilla et al.,2020),其主要分為自然產生及人為活動,自然產生來自於動物排泄、動植物殘骸及異營性生物分解的產物(廖,2016)。動物體代謝後的產物,除二氧化碳和水外,其中主要的含氮污染物氨氮、尿素、尿酸及蛋白質等,被排出之有機含氮廢物均能被異營性細菌所分解成無機狀態之氨氮(劉,2001);而人為活動來自包括化糞池、生活污水、化工廠排放、農肥施用、農藥等(Gibrilla et al.,2020)。

氮型態組要以硝酸鹽(NO<sub>3</sub>-)、亞硝酸鹽(NO<sub>2</sub>-) 和銨(NH<sub>4</sub>+)形式存在,其中 NH<sub>4</sub>+ 屬較新鮮污染物;NO<sub>2</sub>-因容易轉變 NO<sub>3</sub>-, 因此 NO<sub>3</sub>-是地下水中最常見的含氮污染物。根據世界衛生組織(WHO)的最高污染水準(MCL),飲用水中硝酸鹽的安全濃度低於 10 mg/L。識別 NO<sub>3</sub>-來源並消除地下水中的NO<sub>3</sub>-污染是環境科學家最關心的問題(Amo et al.,2018)。地下水系統中的硝酸鹽可能來自合成肥料、土壤氮、生活肥料和工業廢水(Gibrilla et al.,2020;Granger and Wankel,2016),合成氮肥的過度使用被確定為地下水硝酸鹽的主要來源(Gu et al.,2013)。

氨氨的主要來源可以分為自然產生及人為活動導致兩類,自然產生主要是動物的排泄物、動植物殘骸及異營性生物分解的產物。動物體代謝後的產物,除二氧化碳和水外,其中主要的含氮污染物為:氨氮、尿素、尿酸及蛋白質等,而其中這些動植物所排出的有機含氮廢物,均能被異營性細菌所

JERSITY (

分解利用,而成無機狀態之氨氮(劉,2001)。

#### 2-1.2 濁水溪沖積扇地下水氨氮及硝酸鹽氮現況

地下水為人類生活及農業、工業發展重要水資源之一(Hamza et al., 2007),臺灣以農立國,農業佔據臺灣產業很重要的一部份,濁水溪沖積扇長期進行農業及畜牧行為,以及在工業化的進步下,水資源需求日益增加,工業行為加上農業畜牧活動的進行即缺乏管理造成地表水與地下水的污染,由於地下水污染存在較複雜之影響因數且不易發現,造成污染長期累積。廖(2019)說明地下水氨氮之可能來源:

#### 一、 畜舍污水排放:

國內畜牧廢水產生大多來自養豬場及養牛場,由於畜舍大部分為水泥 地,為了維護畜牧場衛生、豬隻健康及降溫,管理人員習慣大量沖洗地面, 因此產生大量畜牧廢水。而飼養過程所產生之糞便尿液大多採用堆肥方式 堆積放置於畜舍周圍,且餵食之飼料多含氮素,若長期滲漏,甚至排放於附 近溝渠將可能造成淺層地下水之含氮物質偏重,而此含氮物質屬較新鮮污 染物由於長期處於還原條件下,變以氨氮形式存在。而根據 2021 年 11 月 底行政院農委會養豬頭數調查報告,雲林縣養豬頭數為全台之最,雲林及彰 化頭數佔全台 42%,其豬之平均每日排放 20~50 公升廢水,相當於 4 個人 每日排放之糞尿,造成水體成受相當污染。而養豬廢水處理技術雖逐漸成 熟,但因養豬戶數減少,頭數集中增加,以致點源污染日益嚴重,加上活性 污泥法需經驗累積,曝氣單元需資金花費,使得養豬戶開機意願降低,讓廢 水處理效果大大減少(傅,2005)。 VERSITYO

#### 二、 水田灌排水:

水田種植期間往往需要大量水源灌溉,且湛水時間經常導致氨氮物質的生成,一般水田底部的梨底層雖能有效阻絕上下水體的交換與滲漏,然而仍有少部分灌排水油田埂附近逐漸入滲致地下水體,另外肥料施用上經常使用三要素(氮磷鉀)組合,但台灣農業生產所施用的氮肥損失較多,易導致土壤中氮量增加(陳,2000),硝酸鹽氮在大部分土壤中經由淋溶作用進入地下水體中(彭,2009)。歷年的經濟部水利署地下水質資料顯示,濁水溪沖積扇具有嚴重之硝酸鹽氮污染問題,地下水硝酸鹽氮濃度於 1992 年後急遽上升,到了近年有許多水井硝酸鹽氮污染數據超標,顯示不只污染範圍擴大且污染日益嚴重,農業地區地下水硝酸鹽氮污染不僅止於臺灣,包括歐、美及亞洲地區...等大量施用化肥之國家亦受到嚴重污染。

環保署與水利署地下水檢測數據顯示,臺灣地下水硝酸鹽氮污染,而污染嚴重區域主要集中在濁水溪沖積扇與屏東平原區域,而這兩個區域主要從事活動以農業為主(行政院環保署,2018)。

#### 2-1.3 氮可能對於人體及環境之危害

氨氮可視為水源是否受到污染之重要指標,各國皆對此污染物訂定標準,臺灣環保署訂定之飲用水檢驗標準濃度不得大於 0.1mg/L,水中存在的氨氮對於人體健康較無影響為低毒性,主要為味覺上之困擾(環保署飲用水檢驗標準),若飲用水源存在大量氨氮,造成處理過程中需要加入大量的氯進行消毒,間接導致消毒副產物的增加。而對生態環境而言,氨氮的危害表現在多個方面,包括消耗水中溶氧,降低水生生物血液與氧結合之能力以及對飲用水健康等負面效應(廖,2019),而最令人注意的是經生物反應後產生

### IERSITY

之硝酸鹽造成水體優養化,導致藻類過度繁殖,水體帶有腥味,甚至產生具有毒性的藍綠細菌,從而引起水質惡化,長期下來可能因氨氮的累積性而改變生態系統之結構與功能(林,2009)。

如氨氮被轉化為亞硝酸鹽或硝酸鹽,而被植物吸收及存在於水體中,且藉由食用植物及飲用水時,人體可能就會暴露於高劑量的硝酸鹽或亞硝酸鹽,其能快速被腸胃吸收,易引起胃漬瘍,其中亞硝酸鹽等化合物會將血紅素(Hemoglobin)轉成高鐵變性血紅素(Methemoglobinemia),而阻礙血液中氧氣的輸送,導致急性後天變性血紅素症,若發生於嬰幼兒稱為藍嬰症(Cyanosis,blue-tinged blood)(Knobeloch et al.,2000)。嚴重時易產生中樞神經系統衰退、噁心等狀況,最後進入昏睡狀態輕度失去意識、昏迷甚至死亡。在1945-1975年間在美國及歐洲紀錄了約2000例高鐵血紅蛋白白血症,死亡率高達7-8%。此外,亞硝酸鹽與硝酸鹽可能轉化成致癌、致突變與致畸型,對人體健康具有潛在之危險性(國家環境毒物研究中心,2004)。硝酸鹽氫誘發胃癌主要是亞硝基化合物所導致。硝酸鹽氫還原產生亞硝酸鹽氫,亞硝酸鹽氫可與胺或醯胺反應生成亞硝胺或亞硝醯胺,兩者都有致癌風險。在流行病學研究也說明,有關攝取大量之硝酸鹽的人群,其胃癌發生率也較一般人高。

目前環保署的飲用水水源標準硝酸鹽氮濃度為 10 mg/l。 (行政院環保署,2005)於高濃度(>10 mg/l、以氮計)時,可能造成孕婦流產及新生兒藍嬰症(缺氧致死);中濃度(1~10mg/l)時可能會致癌,對人體得危害大於氨氮,環境中若存有過多之硝酸鹽氮除造成水體酸化之外,更會使水中營養過剩造成浮游植物大量繁衍,導致水體優養化,造成水域藻類增生,影響水體水

質及生態平衡。

#### 2-2 地下水特性

#### 2-2.1 監測項目

地下水的定義,是指在地下水面以下之土壤或岩石孔隙中的水,亦即位於地面以下,存在於土壤、岩石孔隙、裂隙、溶隙中不管是何種形式的水都屬於地下水,但是一般科學或工程上對地下水的定義,指的是地下水含水層(Groundwater aquifer)中的水才稱為地下水,這些地下水通常是流通性良好,而且可以透過人為的抽取或是可以自行流出地表(蘇,2019)。地下水因為有地層的阻隔,因此較少受到人為的污染,但只要察知受到污染,即屬於非常嚴重的污染。雖與地表的環境並未直接接觸,但是所處的地層環境複雜,因此地下水中所含的成分也相當複雜,透過地下水監測可以得知地下水中有那些污染物質存在,再利用專業知識判別該項物質來自天然的或是人為的污染行為。

地下水的基本性質如下(行政院環保署,2020):

#### 1. 水溫(Temperature,Temp):

一般而言,存在於淺層的地下水其水溫接近當地之年平均氣溫,而越深層的地下水因受地溫梯度的影響通常越高。

#### 2. 導電度(Electric conductivity,EC):

導電度為量測水質的導電性質的強弱,導電度越大者代表水中離子濃度越高。海水的導電度約為 40,000μ S/cm,與淡水相差甚钜,故可做為沿海地區海水人侵與否的指標。導電度對農作物的生長影響很顯著,故亦可將其做為灌溉水的參考指標,灌溉水質的標準為 750 μ S/cm。

VERSITYON

#### 3. 氫離子濃度(pH 值):

pH 值乃是以水中氫離子濃度計算得之,計算方式為 pH=-log [H<sup>+</sup>],為水中氫離子濃度之指標。偏低的酸鹼值會增加金屬的溶解與腐蝕,過高則會增加水管之積垢(如碳酸鈣)。

#### 4. 總硬度(Total Hardness,TH)、鈣(Ca)、鎂(Mg):

來自於地下水接觸地層中之礦物所致,主要為鈣、鎂離子,水體中鈣離子主要來源為土壤中有機物分解產生之二氧化碳溶解於水中成為碳酸,當水流經過石灰層後,把碳酸鈣溶解為碳酸氫鈣(Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)而進入水體中; 鎂則來自白雲石、泥灰岩之碳酸鹽岩石及基性結晶岩中含鎂矽酸岩礦物風化,而鐵、錳、鋅亦會增加水中硬度。水中硬度一般以 Ca、Mg 含量相當於 CaCO<sub>3</sub>之 mg/L 表示之。

#### 5. 總溶解固體物(Total Dissolved Solids,TDS):

在水中溶解的固體物質總量,包括溶解性碳酸氫離子、氯鹽、硫酸鹽、 鈣、鎂、鈉與鉀等;揮發及非揮發性固體,一般可用電導率值大概了解溶液 中的鹽份,一般情況下電導率越高,鹽份越高,則 TDS 也越高。

#### 6. 氣鹽(CI):

天然水中的氯離子多數來自含鹽地層之淋溶;火成岩長期風化或火山活動也能使天然水中富集氣。氣是地下水主要離子中最容易還移之元素,主要是因為其在天然水中不形成錯合物、不參與氧化還原反應、也不會被膠體粒子吸附、又不易為生物所累積等因素所致。地下水中氯離子之化學性甚為穩定,在流動過程中除濃度因物理之稀釋作用外,甚少發生化學作用;氯離子與其他鹽基之交換能力亦較小,故可作為地層水原生化學特性之基本指

WERSITYO

標。

#### 7. 硫酸根(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>):

地下水中之 SO4<sup>2</sup>-主要來自沅積岩中石膏及其他硫酸鹽礦物之溶解與含硫氣體之氧化。在無光無氧狀態下,厭氧細菌也會對地下水產生相當大的影響,主要作用為硝酸根還原作用及硫酸根還原作用。而地下水下游水質也受上游補注區水質之影響;孔隙水則受流經的岩層之岩性及沉積環境等因素之影響。

#### 8. 鉀(K)、鈉(Na):

鉀離子與鈉離子都屬於鹼金屬元素,於地殼中之含量相近,所形成之鹽 類均為易溶,但在地下水中鉀離子含量遠比鈉離子少得多,主要是因為鉀離 子易被植物與黏士礦物吸附。

#### 9. 砷(As)、鐵(Fe)、錳(Mn):

鐵主要來源為區域土壤地質成分淋溶而來。因地下水中溶氧低,地下水 於還原環境下,鐵以二價形態溶於水中,砷幾乎以正三價的砷酸鹽或硫化砷 形式存在。地下水中鐵、錳離子偏高時,容易藉由氧化還原作用形成膠羽懸 浮物等水垢。

#### 10. 鋅(Zn):

鋅是現代文明中,家庭常用的四種金屬之一(鐵、銅、鉛、鋅),它常被用來鍍在鐵的外層以防止鐵生銹。鋅主要來自地層礦物,包括硫化物型態、碳酸鹽型態及矽酸鹽型態,與地下水接觸產生相平衡反應。

## VERSITYON

#### 11. 總鹼度(Total alkalinity, TAlk):

水的鹼度由鈉、鈣和鉀的碳酸鹽、碳酸氫鹽和氫氧化物的存在控制 (Pandey,2012),是用來量度其中和酸的能力,天然水中的鹼度大部分是由弱酸的鹽類所造成,尤其是碳酸氫根,乃是鹼度的主要形式,碳酸氫根總鹼度主要來自於二氧化碳、水及石灰石的反應,另外有些難被生物分解之有機酸 (例如腐植酸)亦會形成鹽類增加天然水中之鹼度。在污染或厭氧的水中,會產生弱酸鹽,例如醋酸、丙酸、氫硫酸的鹽類,加上其他如氨及氫氧根,即構成了水中的總鹼度,含有更高鹼度濃度的水,能提供增強的緩沖和 CO2 封存潛力,這會導致 pH 值降低(Hunt et al.,2021)。

#### 2.2.2 作用機制

隨著環境不斷變遷,影響地下水的潛在因素與機制也變得更為複雜,因此區分地質和人為因素造成水文地球化學成分的影響,對於深入了解地下水的地球化學和性質具有重要意義(Xiao,2022)。

#### 1. 鹽化:

高溶解性固體導致的地下水鹽度在全球範圍內迅速上升,因此地下水鹽化正成為一個嚴重的全球問題(Li et al.,2020)。地下水鹽度是半乾旱區、乾旱區、集約灌溉農業、淺層或中層地下水的典型問題,氣候、地下地質、地形和土地利用模式是影響地下水鹽化的主要因素(Nosetto et al.,2013)。淺層含水層的岩石風化、蒸發鹽的溶解、高蒸發率,沿海地區的鹹水入侵、通過裂縫或斷層的深海遷移和人為干擾導致地下水鹽度的增加(Kishor,2022),某些離子參數可以表明含水層鹽化和污染:Na、K、Ca、Mg、Cl和 SO42-,而 EC 又與離子濃度呈正相關(Hamed

IERSITY

and Dhahri,2013),這些也是地下水主要陰、陽離子成分不同比例組成,可依據地下水中主要離子組成推測可能之水岩反應。

#### 2. 水岩反應:

水是強大的地質營力,在風化、岩溶、成礦、成岩、岩漿、地震、火山 等作用以及各類地質構造的發生與發展過程中都有水的參與。因此水岩反 應不僅是地下水與岩石之間的作用,實際包含氣體、有機物、地下水和岩石 之間的作用,遍及整個地質循環和水文循環。在地質循環過程中,水分子經 歷著水的離子分解和合成過程。相當多的水在與沈積物相互作用時参與化 學反應,分解為離子,被新生成物或氣體所結合。這種水的分解在成氣、成 油、成礦過程中意義重大,可能是改變水化學成分的因素(陽等人,2018)。 如鋁矽酸鹽受風化時,水分子中的氫離子與黏土結合,氫氧根和二氧化碳形 成碳酸氫根,此外區域變質帶中水的合成作用相當發育,如黏土礦物與碳酸 鹽重結晶轉變為鋁矽酸鹽,氫離子與氧離子重新結合,形成水分子等,包含 碳酸鹽礦物溶解、硫酸鹽礦物溶解、矽酸鹽礦物溶解及離子交換(經濟部水 利署,2017)。此外人類活動也會影響地下水化學並深刻改變地下水的水文 地球化學成分,以至於地下水的適用性受到限制,人類活動對地下水化學的 影響不僅是通過輸入人為污染物,還通過誘導地質污染物向不利和有利方 向演變。

#### 3. 海水入侵:

在全球範圍內,沿海地區人口稠密,超過 12 億人居住在海洋 100 公里半徑範圍內,海水的入侵使得沿海含水層的鹽化,導致缺乏可用的淡水, 天然水總是向下流向大海,地下水也以同樣的方式流動(Abulibdeh et IERSITY

al.,2021),但當淡水遇到鹹水時,因鹽水比淡水具有更高的密度,導致鹽水在淡水下方形成楔形物。這個過程被稱為海水入侵或鹽水入侵(Prusty and Farooq,2020)。鹽水入侵改變了碳固定和礦化,可能導致離子濃度升高(Luo et al.,2017),而礦化是將有機化合物轉化為其無機成分,在氮礦化過程中,有機氮被分解代謝釋放出 NH<sub>3</sub>,隨後在土壤溶液中質子化成為陽離子 NH<sub>4</sub>+。因為 NH<sub>4</sub>+最常被釋放,礦化通常被稱為氨化。

#### 4. 氧化還原作用:

地下水環境的氧化還原反應,首先發生於地表水補注進入地下含水層中,此時水中溶氧最高,往深處流動時,溶氧逐漸被地層及地下水中的耗氧物消耗用盡,此種含水層被稱為好氧環境。溶氧已耗畫的地下水進入更深或更下游的含水層時,水中硝酸鹽氮、錳離子、鐵離子等離子含依序被還原成氨氣、亞錳離子、亞鐵離子,此類含水層沿流徑漸為厭氧環境。含水層中的錳主要以錳氧化物的形式存在,它們的溶解性和流動性非常差(Reguera et al.,2005),因此未受污染的地下水中錳含量普遍較低然而,錳氧化物很容易被各種物質還原(Johnson et al.,2016)。也就是說,錳從含水層向地下水的遷移需要一個驅動因素,而還原條件有利於錳的還原溶解和遷移(Weng et al.,2007))。有機氮的降解和還原性物質的氧化消耗大量氧氣,為地下水創造了增強的還原條件,為含水層中錳氧化物的還原溶解創造了有利條件(Gao et al.,2021)。

其依還原程度之高低:溶氧還原作用會優先進行,然後依次為硝酸鹽還原→錳還原→鐵還原→硫酸鹽還原,最後有機物發酵作用,甲烷、氨氮生成,因此硝酸鹽通常出現在地下水的補注區,水中含有高量溶氧,形成的好氧環

### ERSIT)

境下氮化合物便會傾向形成硝酸鹽氮(林,2009)。

#### 5. 錯合物的吸附:

As、Mn、Zn...等微量金屬可能吸附在黃鐵礦(FeS2)礦物的表面上(Müller et al.,2002),而黃鐵礦在硫酸鹽還原或產甲烷條件下形成(Thiel et al.,2019)。硝酸鹽反硝化過程的中間體會抑制硫酸鹽還原菌的活性(He et al.,2010),這導致中斷硫化物的產生,可能對水質不利,因硫化物會固定微量金屬,且由於Fe、Mn、As本身對氧化還原敏感,這種轉變在氧化還原條件下,最後會改變地下水中相應微量金屬的存在和流動性(Fakhreddine et al.,2021)。不過黃鐵礦氧化產生的Fe²會被硝酸鹽進一步氧化,從而導致氫氧化鐵的二次形成,氫氧化鐵對痕量金屬(例如 As)具有很強的吸附力,因此降低了As濃度(Neil et al.,2014)。因此有人提出,不含硝酸鹽的厭氧地下水通常表現出較高濃度的鐵和錳,但是當富含硝酸鹽的也下水混合到含水層的厭氧部分時,黃鐵礦衍生的As的移動性,會在形成次生氫氧化鐵時會大大降低(Houbenet al.,2017; Kumar et al.,2020)。

#### 6. 溶解脫附:

在缺氧條件下,鐵氧化物容易發生還原溶解,因此會伴隨釋放結合的有機碳及微量金屬(Patzner et al.,2020)。在氧化還原條件下,Fe 介導的有機碳分解通過多種機制(如異化鐵還原(DIR)或 Fenton 化學)可能會抵消鐵氧化物對有機碳的保護作用(Yu and Kuzyakov,2021),鐵氧化物僅在持續有氧的條件下作為強大的有機碳聚集物,而一旦條件變得缺氧或氧化還原波動,有機碳穩定化的作用可能會大大降低。在這些缺氧條件下,硫酸鹽還原通常受到硫酸鹽可用性低的限制,從而導致硫化物產量低。缺乏硫化物的狀態通常

IERSITY

使 DIR 占主導地位,該途徑對總無氧呼吸的相對貢獻高達 79-82% (Keiluweit et al., 2017)。DIR 的普遍存在不僅促進了 Fe<sup>2+</sup>的釋放,同時由於溶解的硫化物對 Fe<sup>2+</sup>的少量沉澱而同時釋放了有機碳(Canfield et al., 2005),而且有利於 Fenton 化學刺激的有機碳氧化還原界面的礦化,特別是在氧化還原條件下(Chen et al., 2020)。

#### 2-3 主成分分析

現代分析儀器的發展允許收集更多的地球化學數據。因此在大型數據集中檢測模式和減少噪聲的方法變得越來越重要,另外影響水質的眾多參數,包括物理、化學和生物參數,都具有復雜的非線性關係,傳統的數據處理方法不足以達到找出關鍵參數之目的,更好的環境數據分析技術是必要的(Sheykhi et al.,2015),而主成分分析(Principal components analysis,PCA)是一種多元數據分析技術,可用於以更少的維度捕獲大型多維數據中的大部分資訊,從而可以更輕鬆、更量化地對重新表達的數據集進行可視化(Xue et al.,2011)。

在不丟失重要資訊的情況下分析龐大的水質數據集的一種方法是多元統計技術(Gulgundi and Shetty,2018),例如聚類分析、因素分析和 PCA。這些方法可能有助於識別水質變量之間的關聯,找到相同的參數並對水質參數進行分群(Gaikwad et al.,2020; Loh et al.,2020)。Gaikwad et al.(2020)對印度馬哈拉施特拉邦熱帶西海岸地下水進行了主成分分析,推導出地下水污染的空間控制過程,以找到影響的重要參數地下水化學(礦物風化溶解、含鹽廢水污染、鉀肥、農肥);Loh et al.(2020)使用主成分分析和常規水化學圖對地下水水化學的質量和主要控制進行了評估,顯示矽酸鹽礦物溶解以及

JERSITY

農用化學品和生活廢水的影響是地下水水化學的主要控制因素。

PCA 讓數據集在旋轉坐標系中重新表達,其中前幾個維度盡可能解釋大部分的方差,使得在檢查原始數據變量之間的相關性時特別有用,因為它選擇的新軸位於相關性最高的方向上(Gotelli and Ellison,2004)。每項變量在新軸上的投影稱為其負荷,表示每個變量在該軸上的相對重要性;每個樣本在新軸上的投影稱為其分數(Meglen,1992)。主成分(Principal components, PC)是變量的線性組合,成分1是第一個軸上所有樣本的得分,成分2是第二個軸上的樣本得分,依此類推,每個PC成正交,也就是說垂直的n維度模擬,因此不相關。

有間接或直接的手段來減少特徵之間的冗餘並選擇具有最小冗餘的特徵也有助於後續類神經建模,在水文地質系統、生物科學和其他處理大量變量的應用科學中PCA得到許多應用。

#### 2-4 高斯混合模型

單獨使用聚類分析會丟失有關每個聚類中變量的關係資訊,將PCA與聚類分析結合使用可提供更多資訊(Xue et al.,2011)。Marrer et al.(2021)表示高斯混合模型(Gaussian Mixture Model,GMM)客觀地分類出最能代表與水文循環相關的流域特徵分佈的一組建模位置,而本研究假設通過關於氮及背景地下水之間水質差異的知識,可以更加穩健和準確的區分含氮污染和非含氮污染,這個概念在許多學科中廣泛開發的監督分類方式類同,包括統計學、機器學習、數據挖掘和模式識別(Bishop,2006; McLachlan,2004),意思即先分類為氮和背景地下水的化學數據集建立統計分類模型來區分含氮污染。

### IERSITY

Maurer et al.(2021)表示 GMM 屬於一類稱為聚類算法的統計學習模型, 其目的是在特徵空間中找到數據相對同性質的區域,雖然任何數量的聚類 算法也可以有效地用於建模位置的空間分佈,但因為 GMM 中的每個潛在 組件(均值、標準差、屬於該群機率)都受到每個數據點的影響,這不一定適 用於其他聚類算法,例如 k-means,其中均值僅基於分配給給定聚類的點來 計算,因此 GMM 更能表示整個特徵空間中的所有點。

GMM 通過將多個加權混合高斯分量相加來平滑地逼近任何概率分佈,因此每個 GMM 代表一個集群,它的優點之一是根據聚類分佈為樣本分配不同的權重,可以評估它更可能屬於的集群,並根據各自的集群類別對其進行定義(Yakai et al.,2019)。

Penny(1996)表示探索和了解數據中的離群值是分析中的重要組成部分。數據中之所以出現離群值可能是因為,數據收集或報告出錯、測量系統失效或是在數據集中包含了錯誤或缺失值代碼。離群值的存在可能會使估計值失真,可能導致所有分析都會朝著這些離群值偏倚。離群值還會增大樣本方差,不過有時保留數據中的離群值也是有必要的,刪除它們會低估樣本方差,讓數據朝著反方向偏倚,無論是刪除還是保留離群值,都必須要找到它們。

GMM 方法中涉及的一項關鍵任務是確定要包含在模型中的最佳分群數量,建議使用貝葉斯訊息準則(Bayesian information criterion,BIC)作為選擇組件數量的指標,在一項嚴格的研究(Steele and Raftery,2009)中,用於GMM方法中BIC 被證明在廣泛的應用領域優於其他方法,例如偏差訊息準則(Deviance Information Criterion,DIC)和 Akaike 訊息準則(Akaike Information

JERSITYO

Criterion, AIC) (Srivastav et al., 2013) •

#### 2-5 類神經網路

類神經網路(Artificial Neural Network,ANN)是自然生物神經元的功能模仿,是其基本數據處理元素,就像大腦中的生物神經元一樣,它由簡單但高度相互連接的處理器(也稱為神經元)組成,模仿著生物神經元從不同來源獲取輸入,將它們一起對輸入數據執行非線性運算並得出結果(Lim,2005)。加權鏈接是神經元連接的來源,信號通過這些連接從一個神經元傳遞到另一個神經元,每個神經元通過其連接接收多個輸入信號,並通過輸出神經元連接作為輸出傳輸,每個神經元輸入的強度通過權重及其反覆調整來證明,從而導致神經網路學習過程。

ANN 模型比線性回歸模型更適合探討因素與污染物之間長期的變化 (Gao et al.,2021),這一種資訊處理技術遵循生物神經網路,在不知道它們之間潛在的物理和化學過程的情況下,探索輸入因素和輸出自變量之間複雜的潛在非線性關係(Hagan et al.,1996; Ausati and Amanollahi,2016),Noori et al. (2009)表明高維、不相關、冗餘或嘈雜的變量可能是沒有意義的,變量的影響程度可能不會在觀察到的數據集中明確表現出來,適當選擇可以提高推理模型的有效性,也利於提高模型性能,因此選擇與輸出最相關的輸入變量是 ANN 應用建模的關鍵步驟,特別是在環境科學中,它通常需要處理參數之間極其複雜的非線性關係,而可用的監測數據的大小有限(Chang et al.,2014)。

交叉驗證方法(K-fold)對於數據少的小型網絡數據是一種較簡單的方法 (Demirbay et al.,2022),在這種方法中,所有數據集以隨機方式打亂,將訓練

VERSITY

集分割成 k 個子樣本,一個單獨的子樣本被保留作為驗證模型的數據,其他 k-1 個樣本用來訓練。交叉驗證重複 k 次,每個子樣本驗證一次,平均 k 次的結果或者使用其它結合方式,最終得到一個單一估計。而交叉驗證方 法也已應用於多層感知器 ANN,能用於防止過度擬合(Vu et al.,2022)。

9

9

9

1994

大

## 第三章 研究方法

#### 3-1 研究背景及流程圖

本研究將使用濁水溪沖積扇做為研究背景,以及其地區之監測井資料 共15年(2005~2019)做為研究數據,位置圖如下:



圖 4-1 濁水溪沖積扇監測井位置

#### 3-1.1 濁水溪沖積扇

濁水溪沖積扇位於台灣西部海岸,以濁水溪流域為主要範疇,全區地勢平緩,高程約介於海拔0公尺~100公尺之間,北起烏溪南岸,難止於北港溪略南,東以八卦台地及門六丘陵山脊線為界,並沿台地及丘陵間之隘口向東擴及竹山、名間一帶,西臨台灣海峽,面積約為1800平方公里。(林,2009)

#### 1. 地理位置:

本區位處亞熱帶,月平均溫以一月最低,七月最高;相對濕度 亦以一月最低,六月最高;蒸發量受地形、季節之改變而有顯著差 JERSITY

異性。一般而言,沿海區域較大,平原段次之,山區最小;本區降雨量分佈型態不均,雨季一般自四月中旬開始至九月中旬結束,兩季期間降雨量約佔全年總兩量之八成,且本區雨量分佈呈現自上游山區向西部海岸及平原漸減之趨勢型態。

#### 2. 河流:

本區之河流,共計14條。其中濁水溪與北港溪為主要影響的河川,濁水溪為台灣第一大河川,發源於中央山脈,而北港溪屬發源於斗六丘陵之低山性平地河川,其餘的12條細流均發源於附近的台地或平原地帶。

#### 3. 土地類型:

全區土地類型以山林地為最大,耕地次之。近年來受經濟發展 快速的影響,土地利用的趨勢也有別於以往的改變,直接從事生產 用地及其他用地遞減,而交通用地與建築用地均逐年遞增。沿海地 區由於養殖漁業獲利較高,逐漸取代收益表現不佳的農業,但早年 的養殖業需大量淡水調和保持水質潔淨,在地表水源長期供應不足 的情況下,遂以大量地下水源取代。嚴重超抽行為也引發地層下陷 的災害,地表高程低於海平面的結果,導致沿海地區每逢大雨便發 生積水不退的情形,造成重大損失。

#### 4. 水文地質:

濁水溪流域地形大致為東高西低分佈型態,由高山山脈、丘陵、 台地、以至於本研究區域之沖積扇平原。主要地層分佈均呈南北狹 長而略向西之弧形帶狀分佈,中下游丘陵及平地區域在地表均為現 JERSITY

代沖積層,次為台地礫石層,下為頭嵙山礫石層三者之總厚度在數百公尺以上;以上各岩層均由未固結之粘土細石、砂、礫等所組成;其中砂及礫層孔隙發達,含水性能甚佳,構成主要含水層。更深則為上新世或更老之地層,主要由較緻密之砂頁岩所組成,透水及含水性均不佳。上游山脈大部份屬第三紀亞變質岩系板岩極發達,由於含有許多複雜之褶曲與斷層構造,地質條件並不穩固,山崩眾多,風化侵觸亦甚顯著,以致溪流終年混濁。本沖積扇也由這些板岩、變質砂岩、石英之碎屑等經上游侵蝕並隨水流搬運而往平原地區堆積所形成。

而沖積扇依其地形、地質及剖面分佈狀況可略分為扇頂、扇央及扇尾三分區(圖 4-2),分別敘述為下(經濟部中央地質調查所,1999):

#### 1. 扇頂區:

員林、溪州、西螺、虎溪、東和連線以東,其地質材料以礫石為主,各含水層間無明顯之阻水層存在,地面水可直接補注至深層,及所謂濁水溪沖積扇頂非受壓含水層區,亦為本區主要地下水補助區。扇頂以外區域,阻水層主要分佈均以海相沉積泥層為主。

#### 2. 扇央區:

非受壓含水層區以西,至好修、趙甲、潭墘、田洋、北港連線以東。就地層材料種類而言,本區以砂礫材料所佔比例較大。因各 含水層間均有明顯之阻水層存在,故地面水無法直接補注各含水 層。

# WERSITYO

#### 3. 扇尾區:

扇央區以西至沿海,含水層有阻水層覆蓋,各含水層間亦如扇央 區皆有明顯阻水層存在,就其地層材料種類中,砂礫所佔比例相對較 小,而粉砂、泥及粘土所佔比例相對較大。

根據上述分區情況,濁水溪沖積扇僅在非受壓含水層區地面水可直接補注至深層地下水,而在非受壓含水層之界線以西之扇央及扇尾的區域,地面補注水因受阻水層的影響而無法直接補注至深層地下水;含水層一除非受壓含水層區外,因海相沉積泥並非全面覆蓋的影響,於扇央及扇尾的區域仍有部分地區之含水層因未受阻水層阻隔,屬建區域地面水應可直接補注至含水層。

扇央



圖 4-2 濁水溪沖積扇頂、扇央及扇尾(包含各監測井位置)

## VERSITYO

#### 3-1.2 濁水溪沖積扇氨氮及硝酸鹽氮概況

圖 4-3~圖 4-5 為濁水溪沖積扇硝酸鹽氮、氨氮及相加後平均值克利金模擬結果,氨氮與硝酸鹽氮的比較顯示大部分含氮污染都是以 NO3<sup>-</sup>作為主要污染以及下半部雲林縣污染較為上半部彰化縣嚴重,其中六合屬水質補注區,水中含有高量溶氧,形成的好氧環境下氮化合物便會傾向形成硝酸鹽氮,口湖、文光其臨近海邊,可能海水入侵導致礦化氮化合物便會傾向形成氨氮。

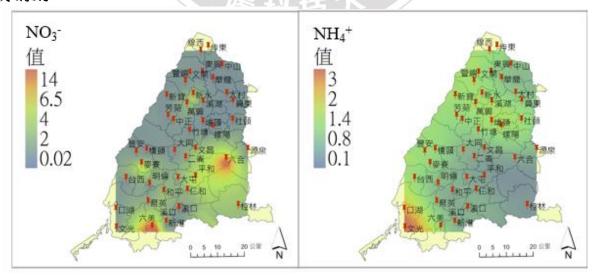


圖 4-3 硝酸鹽氮概況

圖 4-4 氨氮概況

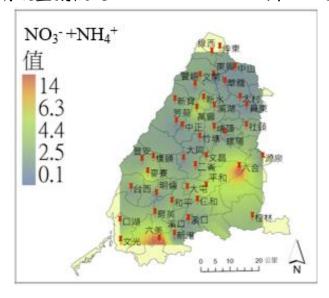


圖 4-5 氨氮+硝酸鹽氮概況

# INERSITYO

#### 3-1.3 研究流程圖

本研究架構如圖 3-1 所示,將資料前處理後分為兩部分,做為類神經網路輸入或輸出,輸入進行主成分分析,並使用高斯混合模型進行聚類,將各群組做水質菱狀圖、變異數分析及克利金法模擬主成分,另外將分類結果套用至氨氮及硝酸鹽氮進行人工類神經分析後檢視變量的重要性,最後將各結果交叉比對,得出結論與建議。

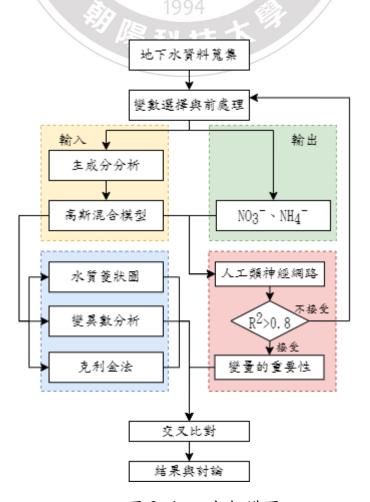


圖 3-1 研究架構圖

# VERSITY OX

### 3-2 變數選擇與前處理

在原始地球化學數據集裡,個別數據點可能丟失或低於檢測閾值,以致數據集不完整,解決此問題的一種方法是用相關變量的其他測量值平均值填充缺失數據或者從數據集中刪除該變量(Meglen,1992)。

基於地下水的複雜性,統一刪除該變量及資料或低於檢測閾值的數據 用檢測限值的一半替代。此外變量的值通常大小不同,甚至單位可能不同。 為了確保所有項都是無量綱的純數字並且所有測量幅度的大差異都被最小 化,數據必須被標準化(Xue et al.,2011)。

為了給所有測量值賦予相同的權重,這在地球化學研究中通常是合適的(Xue et al., 2011),原始數據集中的每個變量通常通過減去其平均值並除以其標準偏差(公式 3-1)來自動縮放(Moreda-Pineiro et al., 2001):

$$a_{ij} = \frac{\left(x_{ij} - \bar{x}_j\right)}{\sigma_i} \tag{公式 3-1}$$

其中 $x_{ij}$ 是原始數據集X中變量j的第i個數據點,j的均值和標準差為 $\bar{x}_{i}$ 和 $\sigma_{i}$ ,

 $a_{ij}$ 是新生成的數據集 A 中變量j 的第 i 個數據點,

# IVERSITYON

### 3-3 主成分分析

主成分分析是一種用於多變量數據降維的數據線性組合方法,藉由正交變換,將其分量相關的原隨機向量轉化為其分量不相關的新隨機向量,將原座標系統轉換成新的正交座標系統,使其指向樣本點散佈最開的多個正交方向,然後對多維度變數系統進行降維度的處理,使其能以一個較高的精度轉換成低維變數系統,具有以下特性:

- ▶ 通過少數主成分可以解釋原始資訊的大部分變異
- ▶ 主成分之間沒有相關性
- ▶ 降低資料維度

因此主成分降維度方法,盡可能地保留了原始資訊,每個主成分之間不相關,從而更集中地反映原始變量中包含的變化資訊。

輸

輸出:映射矩陣  $W = \{W_1, W_2, ..., W_l\}$ 

步驟(中國大學 MOOC-慕課, 2019):

n (1) 使用標準化數據

個 (2) 計算樣本數據的協方差矩陣:

$$\Sigma = \frac{1}{n-1} \quad X^{\mathsf{T}} X \tag{公式 3-2}$$

維 在這個公式中,

度  $X^T \in X$ 的轉置,

樣 通過變換特徵方程得到協方差矩陣Σ的 m 個特徵值(λ<sub>k</sub>)

$$♠$$
 (  $k = 1, 2, ..., m$  ) ∘

數

據

所 26

構

(3) 協方差矩陣Σ進行特徵值分解所得的特徵值按其大到小排序  $λ_1 \ge λ_2 \ge ... \ge λ_d$ 

本研究特徵值大於 1 及方差百分比累計至 80%做為主成分對地下水歷史數據所提取的主要特徵。

- (4) 取前 l 個最大特徵跟所應對特徵項量  $W_1$  , $W_2$  , ... , $W_i$  組成映射矩陣 W
- (5) 將

麁

簡而**應**之,PCA 測量給定數據集中的每個變量如何相關(自協方差矩陣),了解**%**析數據的傳播方向(自特徵向量),並呈現這些方向的相對重要性(自特徵(數)。由於每個特徵向量,即每個 PC,都有一個特徵值,因此每個特徵值都**能**出了其對應分量對數據總變異的重要性,反過來說,特徵向量的分數代表**據**原始變量在每個新 PC 上的相關性,特徵向量中的得分越高,變量對 PC. **越**重要。

最後可以提取的 PC 總數是樣本數和變量數中的較小者,在 PCA 中前幾個主成份(PC)解釋了數據中的大部分差異,資訊不一定限於第一個 PC,為了提取雙多的資訊,通常必須考慮除第一個 PC 之外的 PC,尤其是當第一個 PC (不能解釋數據中的大部分差異時,那 PCA 中需要保留多少 PC,有幾種方法可以確定要保留多少,例如通過給定 PC 方差百分比累計至 80%、查看碎石公園或 PC 特徵值大於 1,這樣的意義是保證每個因素至少能解釋超過一個變數(Johnson et al.,2002;Lattin et al.,2003;Mudge,2007)。在這些標準中,使用方差從大到小排序的碎石圖上特別有吸引力。在這個圖上通常有一

27

個"拐點",低於它所有的方差都很小;只有肘部以上的 PC 被保留 (Cattell,1966;Lattin et al.,2003)。

特徵向量矩陣 P 也稱為加載矩陣,原始數據集與該矩陣的乘積得出分數矩陣 T,它是原始數據集在主成分子空間中的投影。得分矩陣的列稱為得分向量  $t_i$ ,它們中的每一個都與對應的 PC $_{pj}$ 相關聯(Mujica et al.,2011, Yang,2004)。直觀地說,分數矩陣從非物理空間的角度表示原始數據集,其對應的變量向量不相關,並且數據變化最大化,因此可以更直接的方式顯示過程特徵(Mujica et al.,2011)。

### 3-4 高斯混合模型

高斯混合模型(Gaussian Mixture Model,GMM)作為一種典型的軟聚類方法,可以通過訓練高斯分佈的若干加權組合,並增加混合分量的數量來逼近任意概率分佈(公式 3-6,每個高斯模型都可以看作一個模式分類。將觀察向量表示為 $X=[X_1,X_2,...,X_d]^T$ ,i=1,2,...,d 其中  $X_i$  為第 i 個主成分,以辨識區域中的特性,並使用貝葉斯資訊準則(BIC)的最小值確認最佳分類。

步驟(Ihler,2016)如下:

### (1) 隨機化參數:

 $\pi_k$ (第 k 個標籤的機率)  $= \frac{1}{N} \Sigma_n [y_n = k] \qquad (公式 3-3)$ 

$$\mu_k(\mathbf{k})$$
 群集的平均)
$$= \frac{\Sigma_n[y_n = k]x_n}{\Sigma_n[y_n = k]} \qquad (公式 3-4)$$

JERSITY O

 $\sigma_k(\mathbf{k}$  群集的方差)

$$=\frac{\Sigma_n[y_n=k]\|x_n-\mu_k\|^2}{\Sigma_n[y_n=k]}$$

(公式 3-5)

其中N為樣本數

(2) 數據對數似然函數:

(公式 3-6)

(3) 基於給定的參數  $\{\pi_k, \mu_k, \sigma_k\}$ 評估後驗概率( $\Gamma$ ):

(4) 得到新參數使用 Γ 重新評估參數:

$$\pi j = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \gamma j(X_n) \tag{公式 3-8}$$

$$\mu j = \frac{\sum_{n=1}^{N} \gamma j(X_n) X_n}{\sum_{n=1}^{N} \gamma j(X_n)}$$
 (公式 3-9)

$$\sum j = \frac{\sum_{n=1}^{N} \gamma j(Xn)(Xn-\mu j)(Xn-\mu j)T}{\sum_{n=1}^{N} \gamma j(Xn)}$$
 (公式 3-10)

(5) 再次評估對數似然性:

$$In\ p(x; \pi, \mu, \Sigma) = \sum_{i=1}^{N} In \{ \sum_{k=1}^{K} \pi_k N(x_i | \mu_k, \sigma_k) \}$$
 (公式 3-11)

- (6) 重複迭代直到指定值或似然函數判斷收斂
- (7) 最小化 BIC

最佳聚類-貝葉斯訊息準則 BIC:

$$BIC = -2 logLikelihood + M In(n)$$
 (公式 3-12)

其中

n 是模型中使用的觀測值數量,

M 是模型中自由参數的總數,

對於具有 K 個分量的 GMM 可以得到為:

$$M = K(d+1) + \frac{1}{2}Kd(d+1) + (K-1)$$
 (公式 3-13)

其中d表示觀測向量的個數,

選擇最小化 BIC 的 K 值作為高斯混合模型的分群數。

### (8) 離群值:

離群值分析計算從每個點到多元正態分佈的中心的馬氏

(Mahalanobis) 距離。該測度與相對於相關性結構的多元正態密度 等高線有關,與中心的距離越遠,成為離群值的概率就越高,公 式如下:

$$D_M(x) = \sqrt{(x-\mu)^T \Sigma^{-1} (x-\mu)}$$
 (公式 3-14)

其中

Σ 是 多維隨機變量的協方差矩陣,

μ 為樣本均值,

如果協方差矩陣是單位向量,也就是各維度獨立同分佈,馬氏距離就變成了歐氏距離。

# VERSITYON

### 3-4.1 變異數分析與成對比較

在統計上,常用 t-檢定來檢驗兩群體之間的某些特徵是否有差異(劉,2019),然而有時必須確定三個或多個組間是否存在差異,使用 t-檢定會導致信心水準降低,而變異數分析是把全部觀察值的總變異分解成組間變異和組內變異(公式 3-15),示意圖如(圖 3-2),然後將組間變異與隨機組內進行比較,從而判斷總體均數間的差別是否具有統計學意義。因此 ANOVA 較為常用方法,已經有多個文獻使用 ANOVA 評估不同組間自然生態系統中的 化學 變 異性 (Hossain et al.,2022)(Akingboye et al.,2022)(Popescu et al.,2016),而 ANOVA 是在檢定因數各水準的母體平均數是否相等的統計檢定方式,是在檢定母體平均數,而不是變異數,H<sub>0</sub>為真總變異相對較小。

### 多變量變異數分析基於三個假設:

- (1)各組資料均為常態分佈
- (2)各組間的變異數均相等
- (3)各個樣本是互為獨立

### > ANOVA 運算邏輯

$$SST = SSB + SSE$$
 (公式 3-15)

其中

SST 為總變異;SSB 為組間變異;SSE 為組內變異總變異(SST)為所有觀測值減掉總平均數的平方和

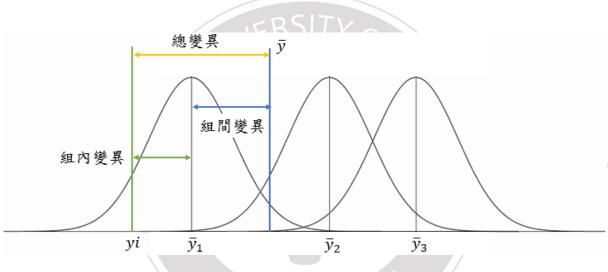


圖 3-2 變異來源示意圖

變異來源計算公式以下

表 3-1(Jodus 學習,2020)表示:

表 3-1 各變異來源公式

| 變異來源 | 平方合(SS)   | 自由度(df) | 均方(MS)                                   |
|------|---|---------|--|
| 組間   | $SSB = \sum_{j=1}^{k} n_{j} (\bar{y}_{j} - \bar{\bar{y}})^{2}$              | k-1     | $MSB = \frac{SSB}{k-1}$                  |
| 組內   | $SSE = \sum_{j=1}^{k} \sum_{i=1}^{n_j} (\overline{y}_j - \overline{y}_i)^2$ | n-k     | $MSE = \frac{\overrightarrow{SSE}}{n-k}$ |
| 總和   | $SST = \sum_{j=1}^{k} \sum_{i=1}^{n_j} (\bar{y}_j - \bar{\bar{y}})^2$       | n-1     |  |

其中k為組別數,n為樣本數。

假設檢定採 F值檢定,公式如下:

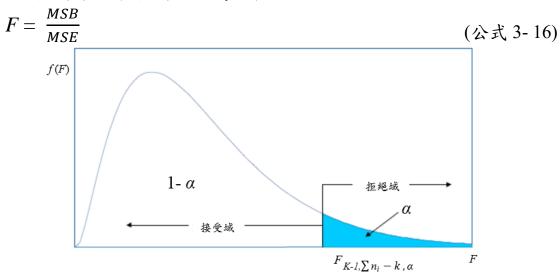


圖 3-3 F 值接受域

由於 ANOVA 只能得出「組間是否有差異」的結論,如經過變異數分析的處理過後,發現結果 F 值為顯著時,具體哪幾組之間有差異,仍需要進一步統計分析,這時就需要用到兩兩比較方法,常見的比較方法有Bonferroni 法、Tukey'HSD 法和 Dunnett 法。

### (1) Bonferroni 法

進行兩兩比較時調整檢驗水準。通常組間比較以 0.05 作為檢驗水準, 但在兩兩比較時,每次比較就會有 5% 的概率發生 I 類錯誤。

使用 Bonferroni 法的思路,是通過將 0.05 除以要比較的次數,降低檢驗水準,從而減少假陽性錯誤。如 4 組兩兩比較共需比較 6 次,則兩兩比較的檢驗水準需調整為 0.05/6=0.0083,即認為 p<0.0083 才算有統計學差異。但是該方法在比較次數較多時不太適合使用,因為校正後的檢驗水準會過小。

### (2) Tukey'HSD 法

Tukey 法是常見的兩兩比較方法,該方法曾經只能用於各組樣本數相等的情形,後來提出了改進的 Tukey Kramer 法,可用於各組例數不等的情形,該方法可作為兩兩比較的首選方法。

### (3) Dunnett 法

Dunnett 檢定,專門用於比較 1 個對照組和多個試驗組間的差異,試驗組之間不做比較。

而高斯混合模型分群可能使分群樣本數不同,因此使用改良後 Tukey Kramer 作為兩兩比較方法。

公式如下:

$$HSD = q \sqrt{\frac{\frac{MSE}{n_i} + \frac{MSE}{n_i}}{2}}$$
 (公式3-17)

其中 ni 及 ni 各為該組樣本數,

q 為學生範圍分佈值,經查表得知。

隨後計算各組間平均值兩兩相減與 HSD 比較,大於 HSD 則為顯著差異,反之不顯著。

### 3-4.2 水質菱狀圖 Piper plots

在地下水的化學分類有許多不同的方,而 Piper 的三線性圖是用於天然水域分類的最廣泛使用的圖形方法之一(Saber et al.,2021)。 Piper 圖根據水樣中的主要陽離子(Ca、Mg、Na、K)和陰離子(HCO3-、SO42-、Cl)的濃度繪製圖,其被廣泛用於確定水樣化學的異同及水化學成分並對水進行分類(Abbasi et al.,2020)。

如圖 3-4 主要的陽離子和陰離子比例(以當量濃度百分比表示)分別顯示在左側和右側的底部三角形中。總溶解離子含量(質量濃度,µg/m³)和陽離子和陰離子組成的相對百分比投影到圖表頂部中心的菱形。

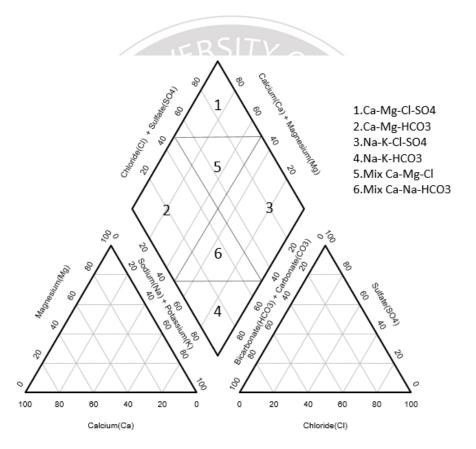


圖 3-4 水質菱狀圖

- 1區:為鹼土類/非碳酸氫鹽類,以硫酸鈣、硫酸鎂、氯化鈣及氯化 鎂為主。受農業活動所污染之地下水、工礦業所排放廢水、硬 水及火山活動區的地下水皆屬於此區範圍。
- 2區:為鹼土類/碳酸氫鹽類,以碳酸氫鈣及碳酸氫鎂為主。主要是由於雨水中含碳酸,滴溶至含鈣鎂岩層所致,屬於典型的淺層地下水。
- 3區:為鹼類/非碳酸氫鹽類,以硫酸鈉及氯化鈉為主,屬海水入侵及海岸地區地下水範圍。
- 4區:為鹼類/碳酸氫鹽類,以碳酸氫鈉為主,屬未受污染之深層地 下水。
- 5區及6區:為中間型,屬於已遭受到污染但屬輕微,常合併分入 1、4區。

## VERSITYO

### 3-4.3 克利金法

克利金法是最佳線性無偏差值方法,通過研究變異函數來構建估計誤差的最小方差,描述對點的空間自相關,它表示相鄰觀測值之間的空間依賴性,變差函數 $\gamma_h$ 可以定義為由h分隔的所有點的屬性值之差的方差的二分之一,如下所示 (Nouck et al.,2013)公式為:

$$\gamma_h = \frac{1}{2n} \Sigma_{i=1}^n [z(x_i) - z(x_i + h)]^2$$
其中
1994

 $\gamma_h$ 是距離 h 處所有對的估計值,

 $Z(x_i)$ 為 i 點的值,

 $Z(x_i + h)$ 是與 $x_i$ 相隔離散距離h的其他點的值,

 $x_i$ 是測量 $z(x_i)$ 值的地理參考位置,

n表示由距離 h 分隔的觀測值對的數量。

地理統計為針對空間中資料內差所需而發展,主要以區域化變數理論為基礎,利用變異圖進行區域化隨機變量之資料結構分析,而得區域化變數空間相依性,以克利金等方式推估未採樣點數值之最佳線性無偏估計,進行空間推估與模擬,進而輔助空間資料決策分析之能力,目前已廣泛應用於各領域中。本研究為探硝酸鹽氮與氨氮污染與主成分之間關係,應用克利金法進行推估主成分濃度及趨勢之空間分布。

克利金空間推估法係由區域化變數理論所推演而得,主要是應用自然界中隨機變數的諸多現象之相關特性,如定常性或是非定常性,對於單一點位或是區塊性之資料推估所發展出相對應的推估系統方程式。如一般最常見的有,簡單克里金法、普通克里金法、協同克里金法、分層克里金法和非線性克里金法,其中普通克里金法使用最為頻繁(Yimit et al., 2011)。Yimit et al.(2011)使用普通克里金法繪製了地下水灌溉源的鹽度圖。

VERSITYON

### 3-5 人工類神經網路模擬模型

人工類神經網路(Artificial Neural Network,ANN)結構分為三個主要層,即輸入層、隱藏層和輸出層(圖 3-5)。一般使用實際數據並嘗試減少人工神經網路輸出與實際輸出之間的差異,通常根據實際輸出和網路輸出之間的差異來平衡神經網路,模擬持續進行直到輸出與目標差異最小化或達到反覆運算次數滿足點。在多層感知器中,誤差函數可以替代加權係數,最初在外層計算誤差值並反饋給前一層以改變加權係數和誤差,訓練過程中,神經網路被訓練以識別輸入向量之間的相似性並達到分類,ANN模型需要精確的技術組件來進行設計、開發和擴展。通常為了達到不同 ANN 結構的目標,通常會嘗試選擇和使用具有計算誤差值的適當網路,在訓練階段,從觀察到的數據中獲取環境知識;將反覆運算學習演算法應用於輸入變量的數量以找到網路的最佳調整(Sahoo et al.,2005)。通常輸入原始數據會直接降低 ANN模型的準確性和速度。因此避免此類問題,應將輸入數據標準化和優化,從而防止過度減輕重量,而本研究使用標準化後之 PCA 作為輸入,包含一個輸入層、兩個隱藏層和一個輸出層並為每個聚類各別分析。。

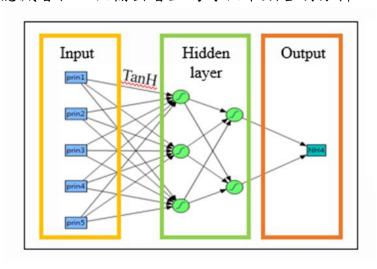


圖 3-5 ANN 結構示意圖

JERSITY

設計 ANN 模型,必須將數據分為兩部分(1)訓練數據(2)驗證數據。訓練數據已用於查找輸入和觀察到的輸出之間的關係;驗證數據用於評估網路的性能。使用優化數據則可以提高 ANN 性能的速度和準確性。人工神經網路通常是設計者預先設定的網路結構,最後驗證模型的適當性和優化,可以使用決定係數(R²)和均方誤差(RMSE)判斷結果。許多研究人員已經使用人工神經網路模型來模擬水化學並預測工程和優化問題(Ehteshami et al.,2016; Wagh et al.,2016; Barzegar and Moghaddam,2016)。用於硝酸鹽氮及氨氮模擬的 ANN 架構由基於各個網路的 R² 和 RMSE 值的性能決定。本研究利用反向傳播演算法來模擬。

所提出的演算法已用於通過以下步驟獲得最佳 ANN 模型。

- (1) 進行主成分分析以選擇模型架構的重要輸入變量
- (2) 透過高斯混合模型進行聚類分析
- (3) 將每群數據隨機分成兩組;訓練(80%)和測試(20%)。
- (4) 反向傳播 (BP) 演算法輸出值的表達式由(公式 3-19)給出:

$$y_k = f_o \times \left[ \sum_{i=1}^{M_N} w_{kj} \times f_h \left( \sum_{i=1}^{N_N} w_{ji1} x_i + w_{jo} \right) \times f_h \left( \sum_{i=1}^{N_N} w_{sj2} w_{ji} + w_{so} \right) + w_{ko} \right]$$
 (公式 3-19)

 $W_{iil}$ 是第一層隱藏層中的權重,

連接輸入層中的第i個神經元和第一隱藏層中第j個神經元 $W_{sj2}$ 是第一層隱藏層中的權重,

連接第一層隱藏層中的第 j 個神經元和第二隱藏層中第 s 個神經元

JERSITY C

 $W_{io}$ 是第j個隱藏神經元的偏差,

Wso 是第 j 個隱藏神經元的偏差,

Wki 是輸出層中的權重,

連接隱藏層中的第 j 個神經元和輸出層中第 k 個神經元,

 $W_{ko}$ 是第k個輸出神經元的偏差,

fh是隱藏神經元的啟動函數,

fo.是輸出神經元的啟動函數,

 $X_i$ 是輸入層的第i個輸入變量。

 $N_N \cdot M_N$ 和  $L_N$ 是輸入層和隱藏層中神經元的數量,

y,是計算的輸出變量。

(5) 由於給定的輸入值範圍從負無窮到正無窮大,因此在輸入層使用 tan-sigmoid 傳遞函數將輸出值限制在-1 到+1 的範圍作為活化函數:  $e^{2x}-1$ 

$$\frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1}$$
 (公式 3-20)

(6) 反向傳播作為根據性能函數計算其誤差梯度的一個監督網路, (Hagan et al.,1996), 即期望的輸出和輸出之間的誤差通過權重和偏差的調整計算並通過網路反向傳播(Akpan et al.,2013)。通過反覆運算重複該過程,直到獲得最小誤差:

$$z_{k+1} = z_k - \alpha_k g_k \tag{公式 3-21}$$

(7) 其中 $g_k$ 是當前梯度,

 $Z_k$ 是當前權重和偏差的向量,

 $\alpha_k$ 是學習率。

(8) 在某個反覆運算 p 處特定神經元 i 的連接權重,如(公式 3-22)所示:

$$w_i(P+1) = w_i(p) + \Delta w_i(p)$$
 (公式 3-22)

其中 $w_i(p)$ 是第i個神經元在p次反覆運算時的權重,而 $\Delta w_i(p)$ 是可以使用公式計算的權重校正因數,公式如下:

$$\Delta w_i(p) = \alpha x_i(p)e(p) \tag{公式 3-23}$$

(9) ANN 模型通過 R<sup>2</sup>和RMSE值進行驗證,由以下公式計算:

$$R^{2} = \left[\sum_{j=1}^{N} (P_{i} - \bar{P})(O_{i} - \bar{O})\right]^{2} \left[\sum_{j=1}^{N} (P_{i} - \bar{P})^{2} (O_{i} - \bar{O})^{2}\right]^{-1}$$
(公式 3-24)

$$RMSE = \left[ N^{-1} \sum_{i=1}^{N} (P_i - O_i)^2 \right]^{0.5}$$
 (公式 3-25)

N是觀察次數,

 $P_i$ 是預測值,

 $O_i$ 是觀測數據,

 $\bar{P}$ 和 $\bar{O}$ 是 $P_i$ 和 $O_i$ 的平均值。

基於簡約原則,隱藏層的數量應設置得盡可能低(Gao et al.,2018)。因此為了找到性能最好的模型,依次嘗試了適合的隱藏層及神經元數量。而有限的數據及最小化數據測試的不確定性和過度擬合問題而使用 K-fold 方法(圖3-6)將數據隨機分成 5 子集,將每個子集分別做一次驗證集,其餘的 4 組子集數據作為訓練集,將得到 5 個模型分別在驗證集中評估的結果,對 5 次的評估結果取平均,作為整體性能。



圖 3-6 K-fold 示意圖

### 3-5.1 變量的重要性 - 敏感性分析

Sobol 法(Sobol,1993)是一種全域敏感性分析方法,用於分析參數的敏感性。該方法已用於各種研究(Zhang et al.,2019)(Jepsen et al.,2018)(Houle et al.,2017)。這種敏感性分析方法分解了模擬 ANN 結果中的方差,估計每個參數的相對影響以及參數之間的相互作用對結果方差的影響(Cebolla et al.,2022)。

### Sobol 法運算邏輯如下:

假設此模擬模型被一個函數 Y = f(X)所表示,其中 X 是 d 個不確定模型輸入  $\{X_1, X_2, ... X_d\}$  的向量,而 Y 是變量模型的輸出,方差分解寫作(公式 3- 26):

$$Y = f_0 + \sum_{i=1}^d f_i(X_i) + \sum_{i < j}^d f_{ij}(X_i, X_j) + \dots + f_{1,2,\dots,d}(X_1, X_2,\dots, X_j)$$
 (公式 3-26)

其中 $f_0$ 為Y的期望值, $f_i$ 為 $X_i$ 的函數, $f_{ij}$ 是 $X_i$ 和 $X_j$ 的函數,而分解條件為:

$$\int_{0}^{1} f i_{1} i_{2...} i_{s}(X i_{1}, X i_{2}, ..., X i_{s}) dX_{k} = 0 , k = i_{1}, ..., i_{s}$$
 (公式 3-27)

即分解中的所有項都是正交的,而推導出:

 $f_0 = E(Y) \tag{公式 3-28}$ 

 $f_i(X_i) = E(Y|X_i) - f_0$  (公式 3-29)

 $f_{ij}(X_i, X_j) = E(Y|X_i, X_j) - f_0 - f_i - f_j$  (公式 3-30)

從中可以看出, $f_i$ 是單獨改變  $X_i$ 的效果(稱為  $X_i$ 的主效應),而  $f_{ij}$ 是同時改變  $X_i$ 和  $X_j$ 的效果,加上它們各自的效果變化,這稱為二階交互,進一步假設 f(X)平方可積分得到:

$$\int f^{2}(X) dX - f_{0}^{2} = \sum_{s=1}^{d} \sum_{i=1}^{d} \sum_{s=1}^{d} \sum_{i=1}^{d} dX_{i_{1}}...dX_{i_{s}}$$
 (公式 3-31)

左侧為Y的方差,右側為方差項

$$Var(Y) = \sum_{i=1}^{d} V_i + \sum_{i < i}^{d} V_{ij} + ... + V_{12...d}$$
 (公式 3-32)

其中

$$V_i = \text{Var}_{X_i} \left( \mathbb{E}_{X_i} (Y \mid X_i) \right) \tag{2.3}$$

$$V_{ij} = \operatorname{Var}_{X_{ii}} \left( \operatorname{E}_{X_{\sim ii}} (Y \mid X_i, X_j) \right) - V_i - V_j \tag{2.3}$$

 $X_{i}$ 符號表示除 $X_{i}$ 之外的所有變量的集合。

上面的方差分解顯示如何將模型輸出的方差分解為可歸因於每個輸入的項,以及它們之間的交互作用。

總之所有項總和為模型輸出的總方差。

靈敏度 Si 的基於方差的直接測量,稱為主要效應:

$$S_i = \frac{Vi}{\text{Var}(Y)} \tag{公式 3-35}$$

這是 $X_i$ 的主效應對輸出方差的貢獻,因此它衡量單獨變化 $X_i$ 的影響。當變量的數量很大時,這需要評估 $2^d$ -1個指標,這可能對計算量要求過高。出於這個原因,使用總效應指數度量 $S_{Ti}$ 。這測量了對 $X_i$ 的輸出

JERSITY

方差的貢獻,包括由其與任何其他輸入變量的任何順序的相互作用引 起的所有方差:

$$S_{Ti} = \frac{E_{X\sim i}(Var_{\chi i}(Y|X\sim_i))}{Var(Y)} = 1 - \frac{Var_{X\sim i}(E_{\chi i}(Y|X\sim_i))}{Var(Y)}$$
 (公式 3-36)

務 場科技大等

## 第四章 結果與討論

### 4-1 監測項目

經由前處理後,剩餘之變數選擇及輸出,如表 4-1 所示,其中導電度、 總硬度、總溶解固體物、氯鹽、硫酸鹽、砷、鋅、鐵、鈉、鉀、鈣、鎂、氨 氮及硝酸鹽氮擁有較大的標準差,代表其大部分數值和其平均值之間差異 較大,之後使用主成分群找水質特性,並使用高斯混合將其分類出來。

表 4-1 各監測項目表

| 項目    | 單位               | 簡寫                            | MIN     | 平均±標準差           | MAX   |
|-------|------------------|-------------------------------|---------|------------------|-------|
| 高度    | m                | WT                            | 0.54    | 4 ± 4            | 43.01 |
| 水溫    | $^{\circ}$ C     | Temp                          | 22.2    | $27 \pm 1.2$     | 31.5  |
| 導電度   | $\mu$ mho/cm25°C | EC                            | 131     | $3927 \pm 9567$  | 48600 |
| 酸鹼值   |                  | pН                            | 5.7     | $6.86 \pm 0.2$   | 7.7   |
| 總硬度   | mg/L             | TH                            | 58.9    | $854 \pm 1079$   | 5900  |
| 總溶解固體 | mg/L             | TDS                           | 85      | $2860 \pm 110$   | 40100 |
| 氣鹽    | mg/L             | Cl                            | 1.8     | $1091 \pm 3658$  | 19000 |
| 硫酸鹽   | mg/L             | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 6.7     | $322 \pm 422$    | 2530  |
| 總有機碳  | mg/L             | TOC                           | 0.1     | $2.08 \pm 0.1$   | 7.15  |
| 砷     | mg/L             | As                            | 0.00015 | $0.013 \pm 0.03$ | 0.496 |
| 鋅     | mg/L             | Zn                            | 0.001   | $0.014 \pm 0.02$ | 0.26  |
| 鐵     | mg/L             | Fe                            | 0.0025  | $1.353 \pm 2.21$ | 24.2  |
| 錳     | mg/L             | Mn                            | 0.0025  | $0.81 \pm 0.9$   | 6.43  |
| 鈉     | mg/L             | Na                            | 2.4     | $649 \pm 2099$   | 10800 |
| 鉀     | mg/L             | K                             | 0.534   | $33 \pm 78$      | 565   |
| 鈣     | mg/L             | Ca                            | 18.2    | $168 \pm 83$     | 487   |
| 鎂     | mg/L             | Mg                            | 2.48    | $106 \pm 234$    | 1390  |
| 總鹼度   | mg/L             | TAlk                          | 45.2    | $364 \pm 103$    | 826   |
| 氨氮    | mg/L             | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.005   | $0.99 \pm 1.49$  | 10.2  |
| 硝酸鹽氮  | mg/L             | NO <sub>3</sub> -             | 0.01    | $1.70 \pm 4.9$   | 65.4  |



### 4-2 主成分分析

依據主成分分析所提取因素(特徵值大於1及解釋度達到80%),如表4-2 所示,得到五個主成分(PC)。

表 4-2 成份特徵值及解釋度

成分 百分比 特徵值 7.63 42.43 % 1 2.53 14.08 % 2

累計百分比 42.43 % 56.51 % 3 1.83 10.19 % 66.71 % 07.88 % 74.60 % 4 1.42 5 1.04 05.81 % <u>80.41 %</u> 6 85.63 % 0.93 05.22 %

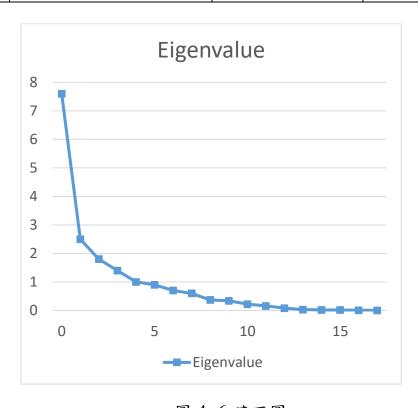


圖 4-6 碎石圖

表 4-3 自荷矩陣

| 名稱                            | 成分1         | 成分2          | 成分3   | 成分4         | 成分5   |
|-------------------------------|-------------|--------------|-------|-------------|-------|
| WT                            | -0.38       | <u>0.57</u>  | -0.34 | 0.37        | 0.01  |
| Temp                          | -0.06       | 0.15         | 0.34  | -0.46       | 0.65  |
| Ec                            | 0.99        | 0.01         | -0.06 | -0.00       | 0.05  |
| pН                            | 0.38        | <u>-0.57</u> | -0.05 | -0.17       | -0.30 |
| TH                            | 0.93        | 0.32         | -0.04 | 0.05        | -0.03 |
| TDS                           | 0.98        | 0.06         | -0.07 | 0.02        | 0.04  |
| Cl                            | 0.94        | -0.21        | -0.03 | -0.04       | 0.07  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.82        | 0.04         | 0.00  | 0.18        | -0.07 |
| TOC                           | -0.07       | 0.18         | 0.50  | -0.46       | -0.15 |
| As                            | 0.30        | -0.52        | 0.59  | 0.29        | -0.19 |
| Zn                            | -0.25       | 0.37         | 0.31  | 0.41        | 0.32  |
| Fe                            | 0.16        | -0.13        | 0.68  | <u>0.58</u> | 0.01  |
| Mn                            | -0.09       | 0.19         | 0.55  | -0.14       | -0.12 |
| Na                            | <u>0.91</u> | -0.30        | -0.03 | -0.09       | 0.05  |
| K                             | <u>0.70</u> | -0.15        | 0.07  | -0.89       | 0.41  |
| Ca                            | <u>0.67</u> | <u>0.66</u>  | 0.01  | 0.04        | -0.11 |
| Mg                            | <u>0.96</u> | 0.14         | -0.03 | 0.01        | -0.05 |
| TAlk                          | 0.01        | <u>0.64</u>  | 0.29  | -0.37       | -0.36 |

結合表 4-3 負荷矩陣歸納先前文獻中地下水水質特性,得出濁水溪沖積扇地下水水質特徵並命名依序為鹽化作用(42%)、水岩作用(14%)、厭氧還原(10%)、鐵(8%)及溫度(6%)等五項作為主要水質特徵。

### 4-2.1 鹽化作用

成分 1 其中某些離子參數可以表明含水層鹽化和污染:Na、K、Ca、Mg、Cl和 SO4<sup>2-</sup>, EC、TDS、TH與離子濃度呈正相關,這些離子也是地下水主要陰、陽離子成分不同比例組成。



### 4-2.2 水岩作用

天然水中的鹼度大部分是由弱酸的鹽類所造成,尤其是碳酸氫根,另外有些難被生物分解之有機酸或是污染或厭氧的水中會產生弱酸鹽,碳酸氫根總鹼度主要來自於二氧化碳、水及石灰石的反應:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca^{2+} + 2HCO_3^{-1}$$

這導致 Ca 的增加。

硫酸鹽礦物的溶解,使得硫酸根與鐵反應之錯合物吸附 As 離子,導致 As 濃度的降低,而鈣導致高鹼度,含有高鹼度濃度的水提供較強的緩沖和 CO<sub>2</sub> 封存能力,這導致 pH 降低。

### 4-2.3 厭氧還原

鐵氧化物僅在持續有氧的條件下作為強大的有機碳聚集物,而一旦條件變得缺氧,有機碳穩定化的作用可能會大大降低。錳氧化物可以通過有機物的氧化還原,從含水層介質轉移到地下水,導致地下水中錳的增加。地層中的鐵錳氧化物若被還原,其中的砷吸附在其上也因此脫附並被還原為三價砷。

### 4-2.4 鐵

厭氧富還原程度之高低:溶氧還原作用會優先進行、然後依次為硝酸鹽 還原→錳還原→鐵還原→硫酸鹽還原。顯示較強還原環境。

#### 4-2.5 温度

僅有溫度,與其他因子較無相關。

# VERSITYON

### 4-3 高斯混合模型分析

BIC 最小化結果(表 4-4)顯示最佳分類為六類,分類出數據量及各群平均值見表 4-5 及表 4-6,其中有 10 筆數據為離群值,分在第零群。

盒形圖(圖 4-7~10)顯示第五群之主成分一(鹽化因子)明顯高過於其他類群,而分布圖與原始高斯分布比較(圖 4-12~圖 4-21),顯示 GMM 分出其中混合的高斯分布,後續進行 ANOVA 及成對比較找出其區域主成分特性;使用水質菱狀圖找出其地下水水化學項;使用克利金模擬未採樣點之主成分。

表 4-4 BIC 最佳分群結果

| N 類群     | BIC            | 最佳     |
|----------|----------------|--------|
| 3        | 13465.4        |        |
| 4        | 13367.7        |        |
| 5        | 13343.4        |        |
| <u>6</u> | <u>13304.3</u> | 最小 BIC |
| 7        | 13365.9        |        |
| 8        | 13396.3        |        |

表 4-5 分群數據量

| N 類群 | 數據量 | 百分比(%) |
|------|-----|--------|
| 1    | 261 | 30%    |
| 2    | 140 | 16%    |
| 3    | 96  | 11%    |
| 4    | 192 | 21%    |
| 5    | 69  | 8%     |
| 6    | 114 | 13%    |
| 0    | 10  | 1%     |

表 4-6 各群平均值

| N 類群 | 成分1   | 成分2   | 成分3   | 成分4   | 成分5   |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1    | -1.37 | -0.45 | 0.35  | -0.48 | 0.55  |
| 2    | -0.47 | 1.87  | -0.89 | -0.63 | 0.43  |
| 3    | -0.50 | -0.05 | -1.62 | -0.66 | -1.2  |
| 4    | -0.42 | 0.33  | 0.76  | 1.09  | -0.45 |
| 5    | 8.43  | -1.24 | -0.80 | 0.28  | 0.61  |
| 6    | 0.27  | -0.63 | 1.38  | 0.16  | -0.43 |

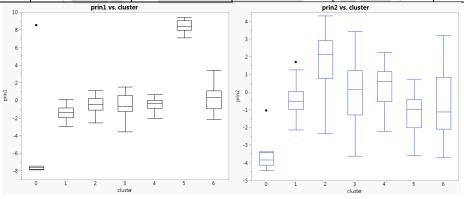


圖 4-7 成分1盒形圖

圖 4-8 成分 2 盒形圖 prin4 vs. cluster

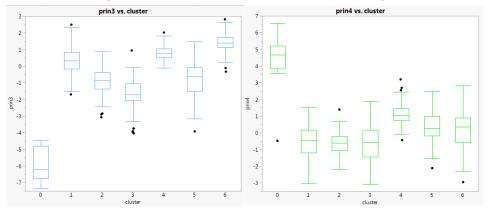


圖 4-9 成分 3 盒形圖

圖 4-10 成分 4 盒形圖

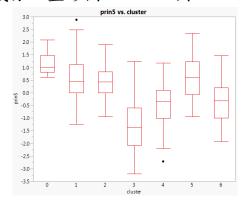


圖 4-11 成分 5 盒形圖

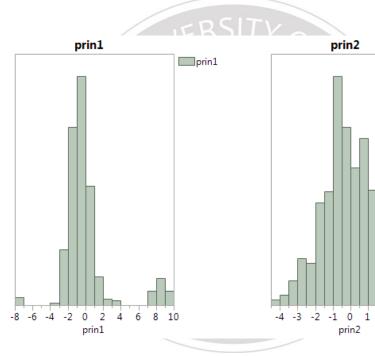


圖 4-12 成分1原始數據分布

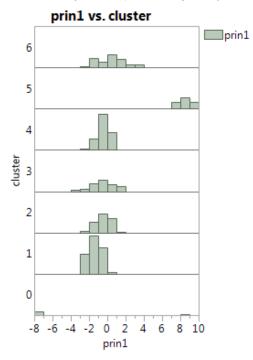
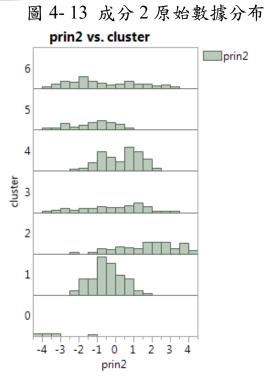


圖 4-14 各群成分 1 高斯分布



prin2

圖 4-15 各群成分 2 高斯分布

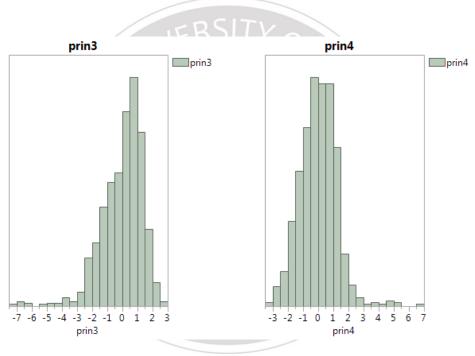


圖 4-16 成分 3 原始數據分布

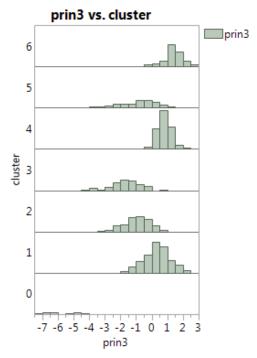


圖 4-18 各群成分 3 高斯分布

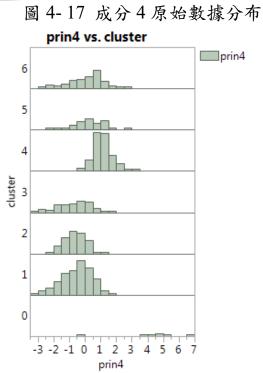


圖 4-19 各群成分 4 高斯分布

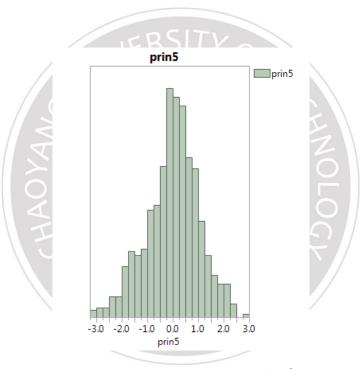


圖 4-20 成分 5 原始數據

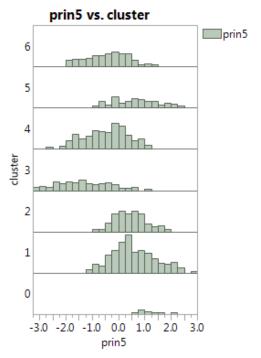


圖 4-21 各群成分 5 高斯分布

## VERSITYON

### 4-3.1 變異數分析與成對比較

經過離群值分析後,將排除離群值,故變異數分析與成對比較及後續僅 討論第 1~6 群。

變異數分析評估各類群中水質特徵之間的顯著差異,表 4-7 Tukey'HSD 成對比較與圖 4-22 監測井分類對照,其中第一群大致位於彰化周圍較無明顯水質特徵;第二、三群大致位於雲林地區,有較明顯之水岩作用;第四群位於濁水溪扇央地區,有較明顯之水岩作用、厭氧還原、鐵、溫度;第五群位於沿海地區,有較明顯之鹽化、鐵、溫度作用;第六群大致位於雲林地區 周圍,有較明顯之厭氧還原、鐵、溫度。

| 大 + / Tukey Hob 成對 W大 |    |       |                 |   |    |                              |                   |    |
|-----------------------|----|-------|-----------------|---|----|------------------------------|-------------------|----|
| N群<br>/數據量            | 鹽化 | 水岩 作用 | <b>厭氧</b><br>還原 | 鐵 | 溫度 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | NO <sub>3</sub> - | TN |
| $1/_{261}$            | D  | CD    | C               | C | A  | С                            | С                 | BC |
| 2/ <sub>140</sub>     | С  | A     | D               | С | A  | D                            | A                 | A  |
| 3/ <sub>096</sub>     | C  | BC    | Е               | C | C  | D                            | В                 | В  |
| $4/_{192}$            | C  | В     | В               | A | В  | BC                           | D                 | C  |
| 5/ <sub>069</sub>     | A  | Е     | D               | В | A  | A                            | D                 | A  |
| 6/144                 | B  | D     | Α               | В | В  | В                            | D                 | BC |

表 4-7 Tukey'HSD 成對比較

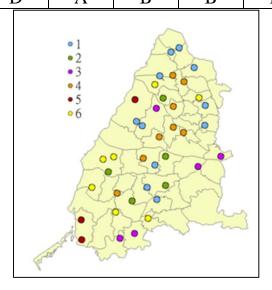


圖 4-22 監測井分類



### 4-3.2 水質菱狀圖 Piper plots

經變異數及成對比較後,第二、三、五群水質特性有較高含氮污染,故 後續僅討論第二、三、五群。

如圖 4-23 及圖 4-24 所示, Piper 圖顯示第二、三群水化學相為 1、2 及 5 區域, 其區域 2 屬鹼土碳酸氫鹽類及鹼土非碳酸氫鹽類, 以碳酸氫鈣及碳酸氫鎂為主地下水, 為典型的淺層淡水地下水, 而區域 1 及 5 以硫酸鈣、硫酸鎂、氯化鈣及氯化鎂為主地下水, 屬受農業活動、工礦業排放之污染地下水或石膏地下水; 圖 4-25 顯示第五群水化學相, 其區域 3 為鹼類非碳酸氫鹽類, 以硫酸鈉或氯化鈉為主, 屬海水入侵地下水。

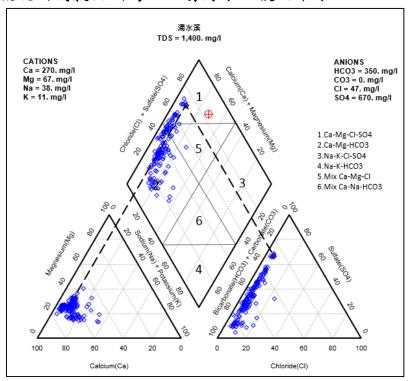


圖 4-23 第二群 Piper 圖

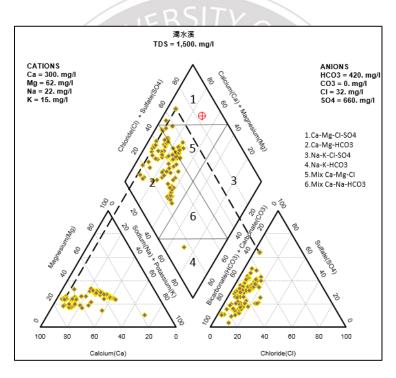


圖 4-24 第三群 Piper 圖

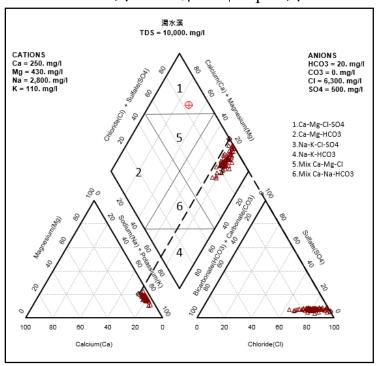


圖 4-25 第五群 Piper 圖



### 4-3.3 克利金法

成分 1(鹽化因子):較高鹽化因子都位於第五群,其位於沿海地區加上 水化學屬於海水,因此鹽化最嚴重。

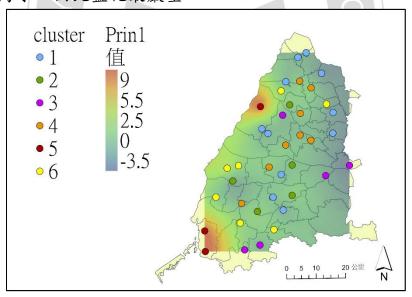


圖 4-26 成分 1

成分 2(水岩作用): 其大致位於第二群及濁水溪中游。

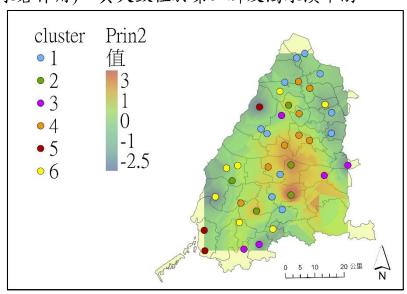


圖 4-27 成分 2

JERSITY,

成分 3(厭氧還原): 地面水開始流入地下後,沒有氧氣的來源,加上地層中的生物殘餘所形成的有機碳,開始消耗溶氧,其中扇頂區的地下水中還有溶氧,但往中下游流動,到扇央時溶氧就沒了,形成厭氧環境。

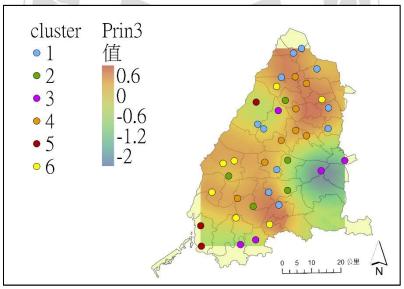


圖 4-28 成分 3

成分 4(鐵):集中在濁水溪沖積扇中下游區域。

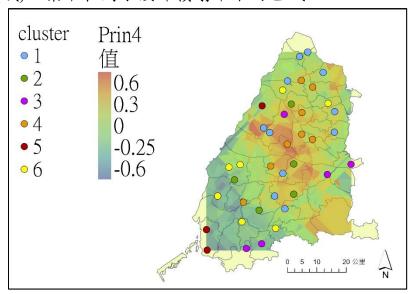


圖 4-29 成分 4

成分(溫度):上半部溫度較高區域位置大多位於山區,及沿海監測井, 下半部則大致位於城鎮區。

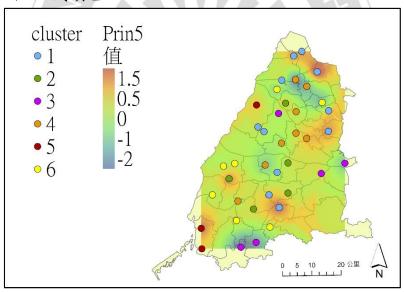


圖 4-30 成分 5

### 4-4 人工類神經網路分析

依序嘗試網路結構後,如表 4-8 所示,其表 4-9 顯示每群 R squared 皆可 0.8 以上,其第二、三群模擬硝酸鹽氮及第五群模擬氨氮獲得最佳表現, T 為訓練  $R^2$ 、V 為驗證  $R^2$ 、TR 為訓練 RMSE、VR 為驗證 RMSE。

表 4-8 網路結構設定

| 參數   | 數值    |
|------|-------|
| 隱藏層數 | 2     |
| 神經元數 | 20/25 |
| 迭代次數 | 500   |
| 學習率  | 0.001 |

表 4-9 人工類神經網路模擬結果

|         | [           | NC          | )3-  | 1    | ]    | NE   | $\mathbf{I}_4$ | ]           |
|---------|-------------|-------------|------|------|------|------|----------------|-------------|
| Cluster | Т           | >v          | TR   | VR   | Т    | v    | TR             | VR          |
| 1       | 0.87        | 0.88        | 0.48 | 0.49 | 0.85 | 0.88 | 0.40           | 0.36        |
| 2       | <u>0.97</u> | <u>0.95</u> | 0.20 | 0.40 | 0.88 | 0.89 | 0.39           | 0.33        |
| 3       | <u>0.97</u> | 0.99        | 0.29 | 0.21 | 0.96 | 0.98 | 0.40           | 0.40        |
| 4       | 0.81        | 0.80        | 0.36 | 0.43 | 0.83 | 0.81 | 0.31           | 0.31        |
| 5       | 0.92        | 0.94        | 0.19 | 0.19 | 0.97 | 0.98 | <u>0.13</u>    | <u>0.14</u> |
| 6       | 0.89        | 0.90        | 0.34 | 0.30 | 0.89 | 0.94 | 0.23           | 0.22        |

### 4-4.1 變量的重要性 - 敏感性分析

影響第二、三、五群之氮主要為水岩作用及鹽化作用,都與氮為正比。根據文獻(Houben et al., 2017;Kumar et al., 2020)推測可能原因為,不含硝酸鹽的厭氧地下水通常表現出較高濃度的鐵和錳,但是當富含硝酸鹽的地下水混合到含水層的厭氧部分時,黃鐵礦衍生的 As 的移動性,會在形成次生氫氧化鐵時會大大降低(Houbenet al., 2017;Kumar et al., 2020)。而淺層含水層的岩石風化、蒸發鹽的溶解、高蒸發率,沿海地區的鹹水入侵、通過裂縫或斷層的深海遷移和人為干擾導致地下水鹽度的增加,鹽水入侵改變了礦化,在氮礦化過程中,有機氮被分解代謝釋放出 NH3,隨後在土壤溶液中質子化成為陽離子 NH4+。

表 4-10 顯示第二群依據總影響程度,依序為主成分 1  $\rightarrow$  主成分 2  $\rightarrow$  主成分 3  $\rightarrow$  主成分 5  $\rightarrow$  主成分 4。

| 項目  | 主要影響  | 總影響   |
|-----|-------|-------|
| 成分1 | 0.082 | 0.609 |
| 成分2 | 0.044 | 0.534 |
| 成分3 | 0.026 | 0.489 |
| 成分4 | 0.021 | 0.442 |
| 成分5 | 0.032 | 0.406 |

表 4-10 第二群敏感性分析

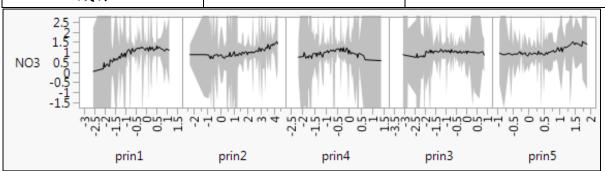


圖 4-31 第二群變量重要性

表 4-11 顯示第三群依據總影響程度,依序為主成分 2  $\rightarrow$  主成分 5  $\rightarrow$  主成分 1  $\rightarrow$  主成分 4  $\rightarrow$  主成分 3  $\circ$ 

|      | ) - )   \ |              |
|------|-----------|--------------|
| 項目   | 主要影響      | 總影響          |
| 成分 1 | 0.079     | 0.315        |
| 成分2  | 0.345     | <u>0.631</u> |
| 成分3  | 0.008     | 0.135        |
| 成分4  | 0.038     | 0.303        |

表 4-11 第三群敏感性分析

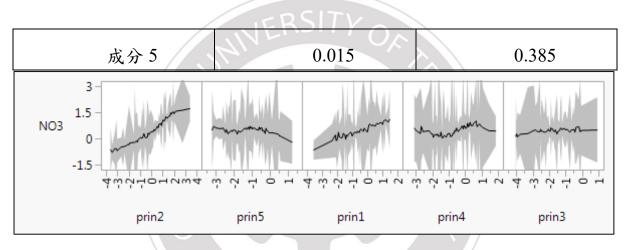


圖 4-32 第三群變量重要性

表 4-12 第五群依據總影響程度, 依序為主成分  $2 \rightarrow$  主成分  $1 \rightarrow$  主成分  $3 \rightarrow$  主成分  $3 \rightarrow$ 

| 項目  | 主要影響  | 總影響   |
|-----|-------|-------|
| 成分1 | 0.147 | 0.439 |
| 成分2 | 0.423 | 0.597 |
| 成分3 | 0.014 | 0.099 |
| 成分4 | 0.032 | 0.238 |

表 4-12 第五群敏感性分析

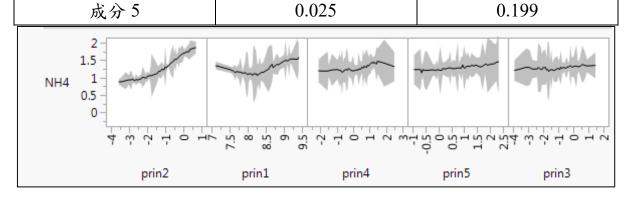


圖 4-33 第五群變量重要性

## IERSITY

監測井數據來自濁水溪沖積扇各個不同地區,而每個地區及每一筆數據都因其地形、地勢、天氣、人文活動、環境及水化學相並隨著時間推移有所不同,而想探討這些參數與氨氮、硝酸鹽氮之關係,因此利用主成分分析識別除氨氮、硝酸鹽氮之原始數據中水質變量之間的關聯,並依後續分析找出含氮污染區域可能之水質特性。

主成分分析以 5 個主成分代替原始數據的 80%成為新的變量,分別是鹽化因子(42%)、水岩作用(14%)、厭氧還原(10%)、鐵(8%)及溫度(6%),後續將這些新變量以高斯混合模型分類,且使用 BIC 找出最佳群數,而排除離群值後分出其混合的六個高斯分布,對這六群數據分別進行(1)變異數分析及成對比較(2)水質菱狀圖(3)克利金法(4)變量重要性-敏感性分析。

變異數分析及成對比較找出第二、三、五群含氮污染較高,故後續僅討論二、三、五群,分類後將各群與監測井地理位置比較後,其中(1)第二、三群大致位於雲林地區,有較明顯之水岩作用;第五群位於沿海地區,有較明顯之鹽化、鐵、溫度作用。(2)依據水質菱狀圖顯示,第二、三群水化學相包含了鹼土碳酸氫鹽類及鹼土非碳酸氫鹽類,以碳酸氫鈣及碳酸氫鎂為主地下水,屬典型的淺層淡水地下水,而以硫酸鈣、硫酸鎂、氯化鈣及氯化鎂為主地下水,屬受農業活動、工礦業排放之污染地下水或石膏地下水;第五群水化學相為鹼類非碳酸氫鹽類,以硫酸鈉或氯化鈉為主,屬海水入侵地下水。(3)克利金法模擬濁水溪沖積扇主成分數據,其第二群擁有較高水岩作用尤其位於濁水溪中游部分;第三群位於水質補注區的監測井擁有低厭氧環境,故判斷好氧環境;第五群位於沿海地區,其擁有較高鹽化因子(4)ANN模型模擬最佳結果後,使用變量重要性-敏感性分析結果顯示鹽化因子及水模型模擬最佳結果後,使用變量重要性-敏感性分析結果顯示鹽化因子及水

ERSITY

岩作用為較高敏感性變數。

綜合以上分析推測第二、三群因受到農業的鹽化,導致鹽水與其地下水水岩反應,而農業常見含氮污染為硝酸鹽氮,其中第三群大部分因位於水質補注區,故形成的好氧環境下氮化合物便會傾向形成硝酸鹽氮;第五群則因沿海地區,受到海水入侵影響導致礦化,氮化合物便會形成氨氮。

的粤科技大学

# 第五章 結論與建議

經由以上各章節之結果討論,得出以下結論,並提供後續研究之建議。

## 5-1 結論

- 高斯混合模型區分出濁水溪沖積扇混合的高斯分布,將含氮污染區分出來,且變異數分析所有類群中以第二、三、五群含氮污染較高,其中第二、三群主要以硝酸鹽氮的形式存在,第五群以氨氮的形式存在,人工類神經結果表示,如要建立模擬模型,則第二、三群模擬硝酸鹽氮;第五群模擬氨氮較為適合。
- 2. 主成分分析將原始數據降維,歸納濁水溪沖積扇地下水水質特性, 地下水水質特徵依序以鹽化作用(42%)、水岩作用(14%)、厭氧還原 (10%)、鐵(8%)及溫度(6%)等五項作為主要水質特徵,其含氮污染 之水質特性可能為較高鹽化作用(海水入侵)及水岩作用(碳酸鈣溶 解導致高濃度鈣及總鹼度,黃鐵礦次生物降低 As 污染)。
- 3. 水質菱狀圖、變異數分析與成對比較及克利金模擬主成分,交叉比對後,第二、三群因受到農業的鹽化,導致鹽水與其地下水水岩反應,而農業常見含氮污染為硝酸鹽氮,其中第三群大部分因位於水質補注區,好氧環境下氮化合物便會傾向形成硝酸鹽氮;第五群則因沿海地區,受到海水入侵影響導致礦化,便會形成氨氮,找出其地區影響氨氮及硝酸鹽氮之因素。
- 4. 根據人工類神經模擬結果顯示,第二、三群模擬硝酸鹽氮及第五群 模擬氨氮可獲得最佳表現(較高之決定係數值與較低均方誤差)。

# INERSITYO

## 5-2 建議

- 後續研究可使用高斯混合模型模擬參數,根據區域特性提升數據量,以進一步增進模型性能。
- 因本研究溶氧、氧化還原電位,數據量不足,後續研究可增加其因子,以更加確定地下水環境。
- 3. 後續研究可增加不同污染物(易與地下水氨氮相互作用)模擬。



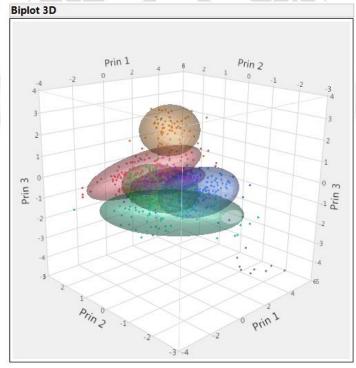


圖 附錄-1 高斯混合模型立體圖1

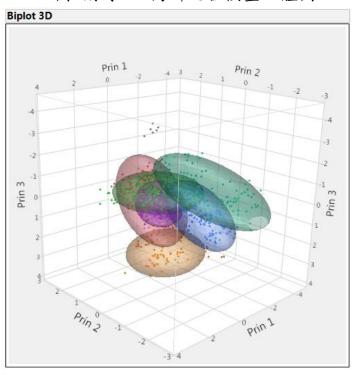


圖 附錄-2高斯混合模型立體圖2



### cluster0 vs. cluster

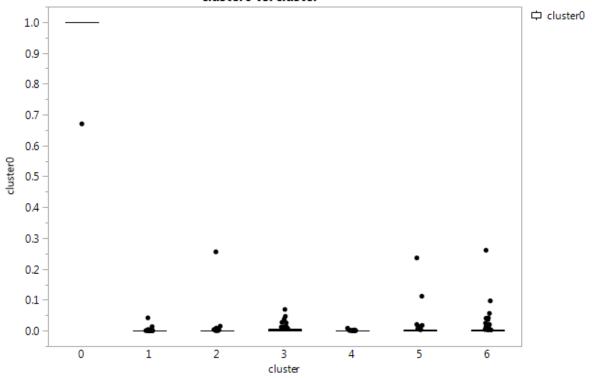


圖 附錄-3離群值的軟分配

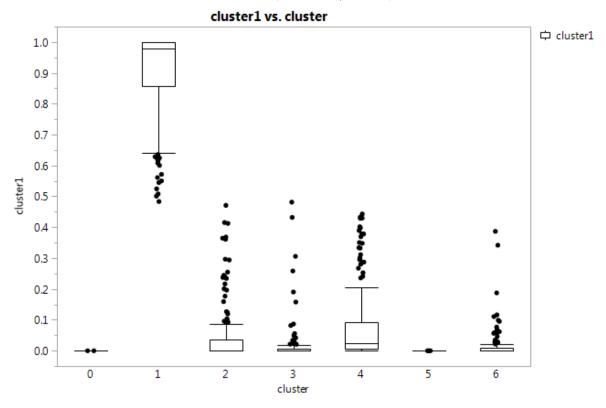


圖 附錄-4第一群的軟分配



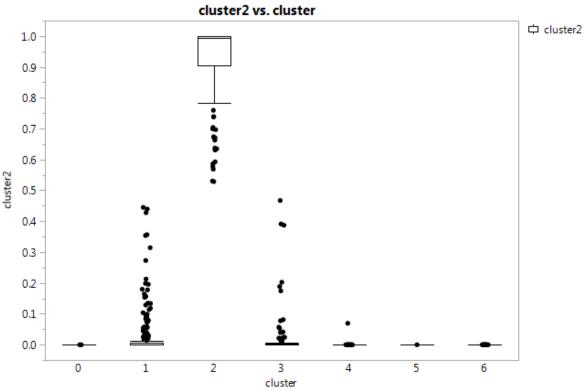


圖 附錄-5第二群的軟分配

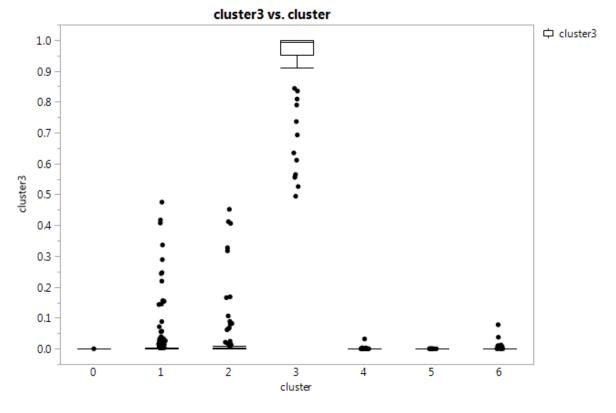
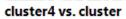


圖 附錄-6第三群的軟分配





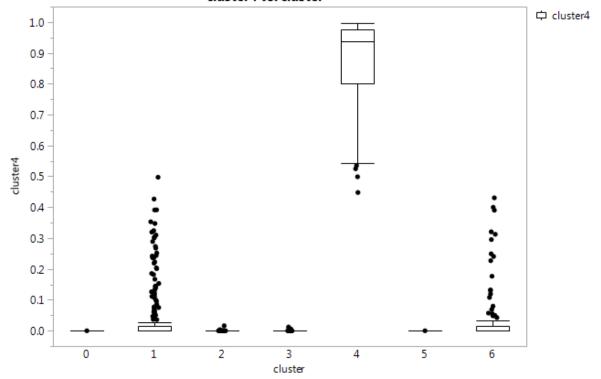


圖 附錄-7第四群的軟分配

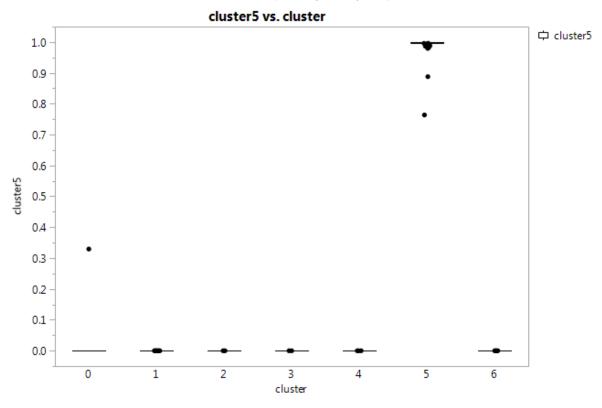


圖 附錄-8第五群的軟分配



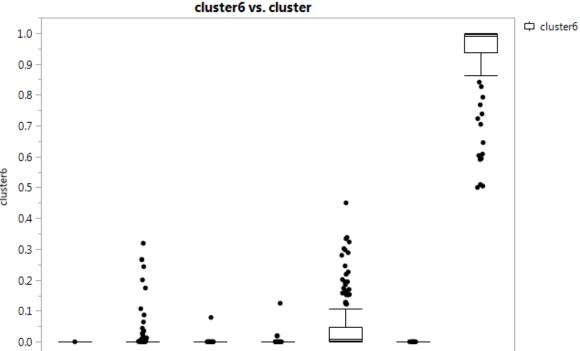


圖 附錄-9第六群的軟分配

3 cluster 4

## FRSITY O 参考文獻

- 中國大學 MOOC-慕課,52 主成分分析,(2019)。檢自
   https://www.youtube.com/watch?v=5MbjJOnUZDc&t=1s&ab\_channel=%E
   4%B8%AD%E5%9B%BD%E5%A4%A7%E5%AD%A6MOOC %E6%85%95%E8%AF%BE
- 2. 行政院環境保護署,「永續水質推動計畫-氨氮削減示範計畫(核定本)」,臺北(2019)。
- 3. 行政院環境保護署,「107年度地下水水質檢測分析與評估」,臺北 (2018)。
- 4. 行政院環境保護署,「水質小百科」,全國環境水質監測資訊網,臺北 (2022)。
- 5. 林建文,「濁水溪沖積扇地下水硝酸鹽氮污染潛勢評估與預測模式建立」,碩士論文,國立中央大學,桃園(2009)。
- 6. 國家衛生研究院國家環境毒物研究中心,「氨」,環境毒物知多少,苗栗(2004)。
- 7. 陳鴻堂,「合理化施肥的意義與措施」,臺中區農業專訊,第二十四期,臺中(2000)。
- 傅正貴,「以人工溼地處利畜牧廢水及畜牧污泥堆肥研究」,碩士論文,國立中山大學,高雄(2005)。
- 9. 彭宗仁,「水體中硝酸鹽污染之危害」,中興大學土壤環境科學系,保育專欄,臺中(2009)。
- 10. 經濟部中央地質調查所,「台灣地區地下水觀測網第一期計畫濁水溪沖

# IERSITY

積扇水文地質調查研究總報告」,臺北(1999)。

- 11. 楊雪,胡俊良,劉勁松,羅朝暉,張煜,劉芳枝,趙震乾,李雲安, 「湖南香花嶺礦區地下水的水文地球化學特徵及形成機制」,環境科學 學報,38卷,第7期,湖南(2018)。
- 12. 廖銳卓,「臺灣中部地區地下水中氨氮之探討」,碩士論文,國立中興 大學,臺中(2019)。
- 13. 蘇秋生,「多變量統計與時間序列分析於地下水質管理上之應用-以嘉南平原地下水分區為例」,,碩士論文,崑山科技大學,臺南(2009)。
- 14. 劉文御,「水產養殖環境學(水質、底質、循環用水、魚蝦病控制)」,行政院農業委員會水產試驗所專著,第001號,第29-32,107-109頁,基隆(2001)。
- 15. Ammar Abulibdeh, Talal Al Awadhi, Noura Al Nasiri, Ali Al Buloshi, Montasser Abdelghani, "Spatiotemporal mapping of groundwater salinity in Al-Batinah, Oman," *Groundwater for Sustainable Development*, Elsevier, Vol. 12, (2021).
- 16. Abhishek Srivastav, Ashutosh Tewari, Bing Dong, "Baseline building energy modeling and localized uncertainty quantification using Gaussian mixture models," *Energy and Buildings*, Elsevier, Vol. 65, pp.438-447(2013).
- 17. Alexander Ihler, "Clustering (4): Gaussian Mixture Models and EM,"(2016), Retrieved from

https://www.youtube.com/watch?v=qMTuMa86NzU&t=244s&ab\_channel=

#### AlexanderIhler

- 18. Anand Kumar, Chander Kumar Singh, Benjamin Bostick, Athena Nghiem, Brian Mailloux, Alexander van Geen, "Regulation of groundwater arsenic concentrations in the Ravi, Beas, and Sutlej floodplains of Punjab, India," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, Vol. 276, pp.384-403(2020).
- 19. Baojing Gu, Ying Ge, Scott X. Chang, Weidong Luo, Jie Chang, "Nitrate in groundwater of China: Sources and driving forces," *Global Environmental Change*, Elsevier, Vol. 23, No. 5,pp.1112-1121(2013).
- 20. Barış Demirbay, Duygu Bayram Kara, Şaziye Uğur, "Multivariate regression (MVR) and different artificial neural network (ANN) models developed for optical transparency of conductive polymer nanocomposite films," *Expert Systems with Applications*, Elsevier, Vol. 207, (2022).
- 21. Barbara Müller, Mikael D Axelsson, Björn Öhlander, "Adsorption of trace elements on pyrite surfaces in sulfidic mine tailings from Kristineberg (Sweden) a few years after remediation," *Science of The Total Environment*, Elsevier, Vol. 298, No. 1-3, pp.1-16(2002).
- 22. Chengcheng Li, Xubo Gao, Siqi Li, Jochen Bundschuh, "A review of the distribution, sources, genesis, and environmental concerns of salinity in groundwater," *Environmental Science and Pollution Research*, Springer, Vol. 27, NO. 33, pp.41157-41174(2020).
- 23. Christopher W. Hunt, Joseph E. Salisbury, Douglas Vandemark, Steffen Aßmann, Peer Fietzek, Christopher Melrose, Rik Wanninkhof, Kumiko

JERSITY (

- Azetsu-Scott, "Variability of USA East Coast surface total alkalinity distributions revealed by automated instrument measurements," *Marine Chemistry*, Elsevier, Vol. 232, (2021).
- 24. Chunmei Chen, Steven J. Hall, Elizabeth Coward, Aaron Thompson, "Iron-mediated organic matter decomposition in humid soils can counteract protection," *Nature Communications*, Nature, Vol. 11, No. 1,pp.2255(2020).
- 25. Chelsea W. Neil, Y. Jeffrey Yang, Don Schupp, Young Shin Jun, "Water chemistry impacts on arsenic mobilization from arsenopyrite dissolution and secondary mineral precipitation: implications for managed aquifer recharge," *Environmental Science and Technology*, Elsevier, Vol. 48, No. 8, pp.4395-4405(2014).
- 26. Donald E Canfield, Erik Kristensen, Bo Thamdrup, "Aquatic Geomicrobiology," *Aquatic Geomicrobiology*, Academic Press, Cambridge, (2005).
- 27. Fi John Chang, Chang Han Chung, Pin An Chen, Chen Wuing Liu, Alexandra Coynel, Georges Vachaud, "Assessment of arsenic concentration in stream water using neuro fuzzy networks with factor analysis," *Science of The Total Environment*, Elsevier, Vol. 494-495, pp.202-210(2014)
- 28. Abass Gibrilla, Joseph R. Fianko, Samuel Ganyaglo, Dickson Adomako, Geophrey Anornu, Nafisatu Zakaria, "Nitrate contamination and source apportionment in surface and groundwater in Ghana using dual isotopes (<sup>15</sup>N and <sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub>) and a Bayesian isotope mixing model," *Journal of*

Contaminant Hydrology, Elsevier, Vol. 233, (2020).

- 29. Georg J. Houben, Maria A. Sitnikova, Vincent E.A. Pos, "Terrestrial sedimentary pyrite as a potential source of trace metal release to groundwater a case study from the Emsland, Germany," *Applied Geochemistry*, Elsevier, Vol. 76, pp.99-111(2017).
- 30. Gemma Reguera, Kevin D. McCarthy, Teena Mehta, Julie S. Nicoll, Mark T. Tuominen & Derek R. Lovley, "Extracellular electron transfer via microbial nanowires," *Nature*, Nature, Vol. 435, No. 7045, pp.1098-1101(2005).
- 31. Guang Hui Yu, Yakov Kuzyakov, "Fenton chemistry and reactive oxygen species in soil: Abiotic mechanisms of biotic processes, controls and consequences for carbon and nutrient cycling," *Earth-Science Reviews*, Elsevier, Vol. 214, (2021).
- 32. Hoang Lan Vu, Kelvin Tsun Wai Ng, Amy Richtera, Chunjiang An, "Analysis of input set characteristics and variances on k-fold cross validation for a Recurrent Neural Network model on waste disposal rate estimation," *Journal of Environmental Management*, Elsevier, Vol. 311, (2022).
- 33. Huan Xin Weng, Ya Chao Qin, Xun Hong Chen, "Elevated iron and manganese concentrations in groundwater derived from the Holocene transgression in the Hang-Jia-Hu Plain, China," *Hydrogeology Journal*, Springer, Vol. 15, No. 4, pp.715-726(2007).

- WERSITY
- 34. Jena E. Johnson, Pratixa Savalia, Ryan Davis, Benjamin D. Kocar, Samuel M. Webb, Kenneth H. Nealson, Woodward W. Fischer, "Real-time manganese phase dynamics during biological and abiotic manganese oxide reduction," *Environmental Science and Technology*, ACS Publications, Vol. 50, No. 8, pp.4248-4258(2016).
- 35. Jianhong Xue, Cindy Lee, Stuart G. Wakeham, Robert A.

  Armstronga, "Using principal components analysis (PCA) with cluster analysis to study the organic geochemistry of sinking particles in the ocean," *Organic Geochemistry*, Elsevier, Vol. 42, No. 4, pp.356-367(2011).
- 36. Jinghua Wang, Jianmin Jiang, "Unsupervised deep clustering via adaptive GMM modeling and optimization," *Neurocomputing*, Elsevier, Vol. 433, pp.199-211(2021).
- 37. Job G. Urang, Ebong D. Ebong, Anthony E. Akpan, Emmanuel I. Akaerue, "A new approach for porosity and permeability prediction from well logs using artificial neural network and curve fitting techniques: A case study of Niger Delta, Nigeria," *Journal of Applied Geophysics*, Elsevier, Vol. 183, (2020).
- 38. Jodus 學習, 14.ANOVA, (2020), Reetrieved from <a href="https://www.youtube.com/watch?v=gbbCW0gjQHQ&ab\_channel=Jodus%E">https://www.youtube.com/watch?v=gbbCW0gjQHQ&ab\_channel=Jodus%E</a> 5%AD%B8%E7%BF%92.
- 39. Joana Thiel, James M. Byrne, Andreas Kappler, Bernhard Schink, Michael Pester, "Pyrite formation from FeS and H<sub>2</sub>S is mediated through microbial

- JERSITY
- redox activity," *Biological Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 116, No. 14, pp.6897-6902(2019).
- 40. Julie Granger, Scott D. Wankel, "Isotopic overprinting of nitrification on denitrification as a ubiquitous and unifying feature of environmental nitrogen cycling," *Biological Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 133, No. 42, pp.E6391-E6400(2016).
- 41. Kamal Kishor, Manvendra Patel, Prosun Bhattacharya, Charles U. Pittman Jr., DineshMohana, "Sources, spatio-temporal distribution and depth variations in groundwater salinity of the semi-arid Rohtak district, Haryana, India," *Groundwater for Sustainable Development*, Elsevier, Vol. 18, (2022).
- 42. Kay I. Penny, "Appropriate Critical Values When Testing for a Single Multivariate Outlier by Using the Mahalanobis Distance," *Series C*, Journal of the Royal Statistical Society, Vol. 45, No. 1, pp.73–81(1996).
- 43. Lynda Knobeloch, Barbara Salna, Adam Hogan, Jeffrey Postle, Henry Anderson, "Blue babies and nitrate-contaminated well water," *Environmental Health Perspectives*, PubMed Central, Vol. 108, No. 7, pp.675-678(2000).
- 44. Lim Reservoir, "Reservoir permeability determination using artificial neural network," *J. Korean Socups Geosyst*, Korean, Vol. 40, pp.232-238(2005).
- 45. Lu, Yakai, Tian, Zhe, Peng, Peng, Niu, Jide, Li, Wancheng, Zhang, Hejia, "GMM clustering for heating load patterns in-depth identification and

JERSITY

- prediction model accuracy improvement of district heating system," *Energy and Buildings*, Elsevier, Vol. 190, pp.49-60(2019).
- 46. Mohamed Saber, Omar Ahmed, Esmat A. Keheila, Mohamed Abdel-Moneim Mohamed, Sameh A. Kantoush, Mohammed Abdel-Fattah, Tetsuya Sumi, "Assessment of the Impacts of Groundwater Overdrafting on Water Quality and Environmental Degradation in the Fares Area, Aswan, Egypt," Natural Disaster Science and Mitigation Engineering: DPRI reports, Aswan, Egypt, pp.529–551(2021).
- 47. Mohammad Shahid Gulgundi, Amba Shetty, "Groundwater quality assessment of urban Bengaluru using multivariate statistical techniques," *Applied Water Science*, Springer, Vol. 8, No. 1, (2013).
- 48. Marco Keiluweit, Tom Wanzek, Markus Kleber, Peter Nico, Scott Fendorf, "Anaerobic microsites have an unaccounted role in soil carbon stabilization," *Nature Communications*, Vol. 8, No. 1771, pp.1771(2017).
- 49. Min Luo, Jia Fang Huang, Wen Feng Zhu, Chuan Tong, "Impacts of increasing salinity and inundation on rates and pathways of organic carbon mineralization in tidal wetlands: a review," *Hydrobiologia*, Springer, Vol. 827, No. 1, pp.31-49(2019).
- 50. Monique S. Patzner, Carsten W. Mueller, Miroslava Malusova, Moritz Baur, Verena Nikeleit, Thomas Scholten, Carmen Hoeschen, James M. Byrne, Thomas Borch, Andreas Kappler, Casey Bryce, "Iron mineral dissolution releases iron and associated organic carbon during permafrost thaw," *Nature*

JERSITY,

- Communications, Nature, Vol. 11, No. 1, pp.6326(2020).
- 51. Marcelo D. Nosetto, Ana M. Acosta, Dushmantha H. Jayawickreme, Silvina Ballesteros, Robert B. Jackson, Esteban Jobbágy, "Land-use and topography shape soil and groundwater salinity in central Argentina," *Agricultural Water Management*, Elsevier, Vol. 129, pp.120-129(2013).
- 52. Pramod K. Pandey, Michelle L. Soupir, Chris R. Rehmann, "A model for predicting resuspension of Escherichia coli from streambed sediments," *Water Research*, Elsevier, Vol. 4, pp.115-126(2012).
- 53. Pintu Prusty, Farooq Syed Hilal, "Seawater intrusion in the coastal aquifers of India a review," *HydroResearch*, Elsevier, Vol. 3, pp.61-74(2020).
- 54. Qiang He, Zhili He, Dominique C Joyner, Marcin Joachimiak, Morgan N Price, Zamin K Yang, Huei-Che Bill Yen, Christopher L Hemme, Wenqiong Chen, Matthew M Fields, David A Stahl, Jay D Keasling, Martin Keller, Adam P Arkin, Terry C Hazen, Judy D Wall, Jizhong Zhou, "Impact of Elevated Nitrate on Sulfate-reducing Bacteria: a Comparative Study of Desulfovibrio Vulgaris," *Nature*, The ISME Journal, Vol. 4, No. 11, pp.1386-1397(2010).
- 55. Russell Steele, Adrian E. Raftery, "Performance of Bayesian Model Selection Criteria for Gaussian Mixture Models," Technical report No. 559, Department of Statistics University of Washington, The United States of America, (2009).
- 56. Shokry Abdelaziz, Mohamed I. Gad, Abdel Hamid M.H. El Tahan,

- ERSITY
- "Groundwater quality index based on PCA: Wadi El-Natrun, Egypt," Journal of African Earth Sciences, Elsevier, Vol. 172, (2020).
- 57. Sarah Fakhreddine, Henning Prommer, Bridget R Scanlon, Samantha C. Ying, Jean-Philippe Nicot, "Mobilization of arsenic and other naturally occurring contaminants during managed aquifer recharge: a critical review," *Environmental Science and Technology*, Elsevier, Vol. 55, NO. 4, pp.2208-2223(2021).
- 58. Satyajit Gaikwad, Suryakant Gaikwad, Dhananjay Meshram, Vasant Wagh, Avinash Kandekar, Ajaykumar Kadam, "Geochemical mobility of ions in groundwater from the tropical western coast of Maharashtra, India: implication to groundwater quality," *Environment Development and Sustainability*, Springer, Vol. 22, No. 3, pp.2591-2624(2020).
- 59. Tessa Maurer, Francesco Avanzi, Carlos A. Oroza, Steven D. Glaser, Martha Conklin, Roger C. Bales, "Optimizing spatial distribution of watershed-scale hydrologic models using Gaussian Mixture Models," *Environmental Modelling & Software*, Elsevier, Vol. 142, (2021).
- 60. Vahideh Sheykhi, Farid Moore, Abdollah Kavousi-Fard, "Combining self-organizing maps with WQI and PCA for assessing surface water quality a case study, Kor River, southwest Iran," *International Journal of River Basin Management*, Taylor & Francis, Vol. 13, No. 1, pp.41-49(2015).
- 61. Younes Hamed, Ferid Dhahri, "Hydro-geochemical and isotopic composition of groundwater, with emphasis on sources of salinity, in the

- aquifer system in Northwestern Tunisia," *Journal of African Earth Sciences*, Elsevier, Vol. 83, pp.10-24(2013).
- 62. Yvonne Sena Akosua Loh, Bismark Awinbire Akurugu, Evans Manu, Abdul-Samed Aliou, "Assessment of groundwater quality and the main controls on its hydrochemistry in some Voltaian and basement aquifers, northern Ghana," *Groundwater for Sustainable Development*, Elsevier, Vol. 10, (2020).
- 63. Zhipeng Gao, Haicheng Weng, Huaming Guo, "Unraveling influences of nitrogen cycling on arsenic enrichment in groundwater from the Hetao Basin using geochemical and multi-isotopic approaches," *Journal of Hydrology*, Elsevier, Vol. 595, (2021).