



# 東海大學

環境科學與工程學系 研究所  
碩士論文

磷從農業土壤到海岸濕地間之傳輸  
Phosphorus transport from agricultural soils to  
coastal wetlands

研究生：廖文翰  
指導教授：劉雨庭 博士

中華民國 一百零四 年 七 月

東海大學環境科學系碩士班

論文口試委員審定書

環境科學與工程學系碩士班廖文翰君所提之論文

題目：磷從農業土壤到海岸濕地間之傳輸

Phosphorus transport from agricultural soils to coastal wetlands

---

經本委員會審議，認為符合碩士資格標準。

論文口試委員召集人 鄭裕民 (簽章)

委員 王博能

中華民國 104 年 7 月 30 日

東海大學碩士班研究生  
論文指導教授推薦書

環境科學與工程學系廖文翰君所提之論文

題目：磷從農業土壤到海岸濕地間之傳輸

Phosphorus transport from agricultural soils to coastal wetlands

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授：  (簽章)

104年 7 月 31 日

# 致謝

首先，我要衷心感謝我的指導教授 劉雨庭博士。老師總是不厭其煩的教導我任何事，這兩年在老師的悉心指導下，獲益良多；老師實事求是的精神、精湛的分析力，深深為我所欽佩。老師在百忙之中仍然能詳細的指引學生探究學術的真理，並在論文寫作上給予極大的幫助，我深深的感動並受用於指導教授的付出和關懷，希望老師多注意身體的健康。

接下來，我要感謝口試委員鄒裕民教授、江博能教授，百忙之中抽空閱覽本論文並提出寶貴建議和指導，教授們學有專精的指導提升了本論文的品質和正確性。

在這兩年之間，感謝許良境學長，教導我做實驗的技巧；感謝我的同學宋睿哲，每次採樣都陪我去，還有常常陪我做各種實驗；感謝我的同學黃瀨儀，每次都幫我訂耗材，還有教我 ICP 的使用方法。

時光飛逝歲月如梭，碩士的生涯也將要結束，俗話說學得越多才會發現懂得越少，還有一句是魔鬼總是藏在細節裡，越是看似簡單的東西，越需要細心、耐心，在碩士生涯的尾聲才深深的體會到這兩個道理，也算是有一些小小的心境上的成長。

## 摘要

世界人口急遽的增加產生了大量的糧食需求，現代農業仰賴著大量的化學肥料，磷做為肥料被施用於土壤中，然而只有大約 15%~30% 的磷素會被作物所吸收利用，剩餘的磷素被土壤固定，流失到環境中，是一個巨大的損失，將土壤中固定的磷釋放是增加磷有效率的可行方法。流失的磷最終藉由河流傳輸回到海洋，其中超過 90% 的磷是以顆粒的型態被傳輸，濕地作為陸地與海洋的接口具有接受與儲存逕流的能力，為了加強濕地對於磷的截除能力與效率，前提是必須瞭解磷的傳輸機制，空間和時間的變化與環境特性如何影響磷物種的變換，什麼物種的磷佔主導地位，生物地質化學因素如何控制磷的釋放，以及磷的釋放發生在陸地與海洋接口的什麼地方。本實驗以台中高美濕地與周圍農地作為研究區域，採集農地土壤、渠道底泥、濕地土壤、水中顆粒，為了瞭解環境中磷的物種，利用化學序列萃取方法與 X 光吸收近邊緣結構(XANES)兩種方法。

實驗結果為磷的物種會受到 pH 值影響，在 pH 較低的地方鈣結合磷的含量較少，鐵結合磷的含量較多；在 pH 較高的地方鈣結合磷的含量較多，鐵結合磷的含量較少。鐵結合磷為主要被河流傳輸的物種，其原因為水將土壤或底泥與空氣隔絕形成土壤與底泥缺氧的狀態，造成土壤中的  $\text{Fe}^{3+}$  還原為  $\text{Fe}^{2+}$ ，可溶的  $\text{Fe}^{2+}$  還原為  $\text{Fe}^{3+}$  再與水中的  $\text{PO}_4$  結合，就是水中鐵結合磷的顆粒。化學序列萃取與使用 XANES 光譜分析物種含量的結果，雖然在鐵結合磷與鈣結合磷有相近的趨勢，但是鋁結合磷的結果並沒有此趨勢，因為化學序列萃取在回收率的表現是不好的，加上過程中有不少不確定的干擾因素，所以化學序列萃取物種的結果有待商榷，XANES 光譜是比較好的方法。

# Abstract

The world population growth increase food needs. Modern agriculture depends on a large number of chemical fertilizers, phosphorus as fertilizer use in soil. But only about 15% to 30% of phosphorus will absorb by crops, other will fix by soil, create a critical loss in environment. Release fixed phosphorus in the soil is a possible ways to increase the efficiency of phosphorus. The phosphorus lost from soil transmitted by rivers finally back to the ocean. More than 90% of phosphorus transmitted in particle type in rivers. Wetlands as the interface between terrestrial and ocean, it have the ability to receive and store runoff. In order to enhance the ability and efficiency of phosphorus retention in wetlands, the prerequisite is to understand the transformation mechanism of phosphorus. How the spatial and temporal changes and environmental features affect conversion of phosphorus species. What species dominates the P repository, what biogeochemical factors control the P releases, and at what point the P release occurs in the terrestrial and ocean interfaces. In this study, study area is Gaomei Wetland and around agriculture field. And collect agricultural soil, sludge from irrigation ditch, and sediment in the wetland as the samples. There have two methods used to determine the phosphorus species in environment, chemical sequential extraction and X-ray absorption near edge structure (XANES). The experiment results, pH will affect the distribution of phosphorus species. Place which in low pH calcium phosphorus content were less than iron phosphate content. The place in high pH calcium phosphate content is more than iron phosphate. Iron phosphate is the main species transmission in rivers. Because water has separated air and soil or sludge, make soil or sludge into hypoxia condition. Make  $\text{Fe}^{3+}$  in soil reduce to  $\text{Fe}^{2+}$ , soluble  $\text{Fe}^{2+}$  in water oxidation to  $\text{Fe}^{3+}$ .  $\text{Fe}^{3+}$  in water combines with  $\text{PO}_4$  and become iron phosphate particles. The results of chemical sequential extraction and XANES spectroscopy, the iron phosphate and calcium phosphate have similar trend. However, the results of aluminum phosphate were different in two methods. The recovery of chemical sequential extraction is not good, and there has a lot of uncertainty in the process, so the results of the chemical sequential extraction aren't credible, XANES spectrum is a better method.

# 目錄

1.前言.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 研究目的.....	2
2.文獻回顧.....	3
2.1 磷的歷史.....	3
2.2 磷的循環.....	5
2.3 土壤中的磷.....	6
2.4 磷的物種分析.....	8
2.4.1 化學序列萃取.....	8
2.4.2 光譜方法.....	13
3.實驗材料與方法.....	16
3.1 採樣點規劃:.....	16
3.2 樣品採集.....	18
3.3 樣品前處理.....	18
3.4 土壤酸解.....	19
3.5 水分校正.....	20
3.6 磷的濃度測定(鉬藍法).....	20

3.7 感應耦合電漿-原子放射光譜 (ICP-AES) .....	22
3.7.1 鐵.....	22
3.7.2 鋁.....	22
3.7.3 磷.....	22
3.8 pH 值測定.....	22
3.9 火焰式原子吸收光譜.....	23
3.10 序列萃取(Chang and Jackson, 1957).....	23
3.11 X 光吸收近邊緣結構(XANES).....	25
3.11.1 光束線調整.....	25
3.11.2 樣品準備.....	26
3.11.3 XANES 光譜測定.....	27
3.11.4 XANES 光譜分析.....	28
4.結果與討論.....	32
4.1 研究區域環境背景.....	32
4.2 磷的濃度.....	34
4.3 土壤與水樣 pH 值.....	38
4.4 化學序列萃取.....	40
4.5 XANES 分析結果.....	43
4.6 土壤中鋁、鐵、鈣濃度.....	49



4.7 化學序列萃取與 XANES 分析結果比較.....	54
5. 討論.....	56
6. 結論.....	58
7. 附錄.....	59
附錄二. 水樣前處理-史托克定律計算沉降顆粒大小.....	63
8. References.....	64



# 圖目錄

圖 1. 磷循環示意圖 .....	5
圖 2. 磷酸鈣類的溶解度(Lindsay,1979) .....	8
圖 3. 磷的 X 光吸收光譜，其 X 光吸收度明顯增加的能量變化關係 圖(圖中尖峰處即為 White line).....	15
圖 4. 渠道底泥採樣點衛星地圖 .....	17
圖 5. 農地土壤採樣點衛星地圖 .....	17
圖 6. 濕地土壤採樣點衛星地圖 .....	17
圖 7. 水樣採樣點衛星地圖 .....	18
圖 8. a.土壤樣品風乾 b.將成塊的土壤碾碎 c.過篩 .....	19
圖 9. 高壓過濾裝置示意圖 .....	19
圖 10. 吸光度與濃度做圖求得磷酸根檢量線.....	21
圖 11. 16A1 光束線配置 .....	25
圖 12. 製備完成之樣品架 a.正面(面對光束線) b.背面.....	26
圖 13. Align data 視窗 .....	29
圖 14. 樣品數據做 Merge $\mu(E)$ .....	29
圖 15. 分析前數據處理.....	30
圖 16. Linear combination fitting 使用的標準品.....	30
圖 17. Linear combination fitting 視窗 .....	31

圖 18. 完成 Linear combination fitting .....	31
圖 19. 渠道水流流速.....	33
圖 20. 渠道水流中顆粒流量.....	34
圖 21. 農地土壤的總磷濃度.....	36
圖 22. 渠道底泥的總磷濃度.....	36
圖 23. 濕地土壤的總磷濃度.....	37
圖 24. 濾膜上顆粒磷的濃度.....	37
圖 25. 農地土壤的 pH 值.....	38
圖 26. 渠道底泥的 pH 值.....	39
圖 27. 濕地土壤的 pH 值.....	39
圖 28. 水樣的 pH 值.....	40
圖 29. 樣品 R01_1401 Linear combination fitting 結果 .....	45
圖 30. 農地土壤的總鋁濃度.....	49
圖 31. 渠道底泥的總鋁濃度.....	50
圖 32. 濕地土壤的總鋁濃度.....	50
圖 33. 農地土壤的總鐵濃度.....	51
圖 34. 渠道底泥的總鐵濃度.....	51
圖 35. 濕地土壤的總鐵濃度.....	52
圖 36. 農地土壤的總鈣濃度.....	52

圖 37. 渠道底泥的總鈣濃度.....	53
圖 38. 濕地土壤的總鈣濃度.....	53
圖 39. 2014 年 1 月鋁結合磷序列萃取與 XANES 分析結果線性回歸 .....	54
圖 40. 2014 年 1 月鐵結合磷序列萃取與 XANES 分析結果線性回歸 .....	55
圖 41. 2014 年 1 月鈣結合磷序列萃取與 XANES 分析結果線性回歸 .....	55
圖 42. 鐵的轉化與磷的吸收與釋放示意圖.....	56



# 表目錄

表 1. Chang and Jackson (1957)序列萃取程序 .....	12
表 2. A.N.Sharpley and S.J.Smith (1985)序列萃取程序 .....	12
表 3. SEDEX (Ruttenberg, 1992)序列萃取程序 .....	13
表 4. 採樣點之經緯度.....	16
表 5: 序列萃取藥品配製.....	24
表 6:序列萃取(Chang and Jackson, 1957)實驗步驟 .....	24
表 7. XANES 光譜掃描參數.....	27
表 8. XANES 光譜掃描參數(快速).....	27
表 9. 2014 年 1 月化學序列萃取結果 .....	41
表 10. 2014 年 3 月化學序列萃取結果 .....	42
表 11. 2014 年 6 月化學序列萃取結果 .....	42
表 12. 2014 年 9 月化學序列萃取結果 .....	43
表 13. 2015 年 1 月化學序列萃取結果 .....	43
表 14. 2014 年 1 月 XANES 分析結果.....	46
表 15. 2014 年 3 月 XANES 分析結果.....	46
表 16. 2014 年 6 月 XANES 分析結果.....	47
表 17. 2014 年 11 月 XANES 分析結果 .....	47
表 18. 2015 年 1 月 XANES 分析結果.....	48

表 19. 2015 年 3 月 XANES 分析結果.....48



# 1. 前言

## 1.1 研究動機

世界人口急遽的增加連帶產生了大量的糧食需求，現代農業仰賴著大量的化學肥料，製造化學肥料需要仰賴磷礦，為了製造食物供養全世界數十億人，原先蘊藏的磷礦被大量的開採，直到今天，數十年急速的開採磷礦造成磷礦已瀕臨枯竭，目前的全球儲備量可能會在 50~100 年耗盡，磷做為肥料大量的被施用於土壤中，然而只有大約 15%~30% 的磷素會被作物所吸收利用 (Cordell et al., 2009)，剩餘的磷素被容易被土壤固定，甚至經過淋溶作用而流失，大量的磷流失到環境中，是一個巨大的損失，為了減少磷的浪費，將土壤中被固定的磷釋放是增加磷的利用效率可行的方法，流失的磷最終的宿命會回到海洋，從陸地到海洋磷是藉由河流傳輸，其中超過 90% 的磷是以顆粒的型態被傳輸，一般認為河流中的磷有 25%~45% 的磷能夠被釋放 (Ruttenberg, 2003)。

濕地具有接受與儲存逕流的能力 (Bruland, 2008)，作為陸地與海洋之間的接口，河流挾帶溶解和顆粒型態的磷逕流穿過海岸濕地，濕地的地勢較為平坦，河流的流速會降低，降低的流速增加河流磷的停留時間，使得顆粒磷可以沉降從河水中被截除，為了加強濕地對於磷的截除能力與效率，前提是必須瞭解磷的傳輸機制，在陸地與海洋的接口之間，空間和時間的變化與環境特性如何影響磷物種的變換，還有什麼物種的磷佔主導地位，生物地質化學因素如何控制磷的釋放，以及磷的釋放發生在陸地與海洋接口的什麼地方。高美濕地位於台中

清水，占地 300 多公頃，為國家保護區，南接清水大排，北臨大甲溪，兩側皆有淡水注入。鄰近土地利用以栽植水稻為主要農業耕作方式，因此為適合進行農田至濕地磷傳輸的研究地點。

為了瞭解環境中磷的物種，傳統的方法是利用化學序列萃取方法，以不同的萃取劑將不同的物種的磷分離出來，最後就可以知道樣品中磷的物種組成；而近幾年來，隨著同步輻射光源技術的問世，對於瞭解磷的型態，我們能以新的方法來分析，為了分析磷的型態我們可以利用 X 光吸收光譜 (X-ray absorption spectroscopy, XAS)，X 光吸收光譜區段在接近目標原子之殼層電子激發處，內層電子開始吸收 X 光的光子，躍遷至外層之空軌域，造成吸收係數激增，即形成所謂的 X 光吸收近邊緣結構 (X-ray Absorption Near-Edge Structures, XANES)，利用此項分析技術我們可以得知欲測物質的電子躍遷、分子軌道分裂、結構對稱性、氧化態。

## 1.2 研究目的

- I. 以定期監測方式，建立農業土壤到沿海濕地間磷的傳輸機制。
- II. 比較化學序列萃取方法與 XANES 分析方法之磷物種分析。



## 2. 文獻回顧

### 2.1 磷的歷史

歷史能夠考證，最早磷的發現源自於十七世紀的歐洲，當時許多人都在研究煉金術，德國的煉金術士 Hennig Brandt 期望從尿液中尋找傳說中的賢者之石，雖然結果並未找到賢者之石，卻意外的發現一種物質，能夠在黑暗中發出光芒，之後將它取名為“Phosphorus”。磷是極為容易氧化的物質，元素磷不易在環境中出現，磷在一般的自然環境中大多以磷酸鹽(Phosphate,  $\text{PO}_4^{3-}$ )的形式存在(Ashley, 2011)。

著名的化學家艾薩克·阿西莫夫說道：「Life can multiply until all the phosphorus has gone and then there is an inexorable halt which nothing can prevent.」(1974)，這句話簡潔的道出了磷對於生命的重要性，對於生命而言，磷是必要並且無可取代的。在動物界，動物從食物中獲取磷；在植物界，植物從土壤中獲取磷，植物需要磷以利進行細胞生長形成果子和成熟，所以缺乏磷會造成植物沒辦法生長與結果。起初土壤中的礦物磷資源是由海洋生物的屍體沉積於海底，經由長時間的地殼變動，沉積於海底富含磷的礦物土壤才終於浮出海面。隨著文明的發展，人類進入了新石器時代，人類的生活從原先的採集、狩獵、穴居轉變為對動物、植物的馴化與定居、群聚生活，人類的生活逐漸安定，結果造成了人口數量大量增長，這也說明著食物需求量的增加，大量的耕作造成原先土壤中的磷日益貧瘠，為了維持作物的產率和產量，人類需要增加土壤的肥力，才能達到目的。磷在環境中不具有氣態，無法再大氣中自由的流通，所以不能像水一樣能夠利用不

同的形態在自然界中循環，流失的磷無法藉由任何的形式回歸，磷的循環大多仰賴生物體，磷是構成生命的基本要素，例如一個成人的體內大約含有 700 公克的磷，這些磷大多存在於骨骼中，在 DNA 與 RNA 中也含有磷，所以在生物體當中含有大量的磷，所以生物體的殘骸、屍體、以及糞便中皆含有豐富的磷。在古代的中國，人類已經知道利用人類的糞便做為肥料，施肥於田壤中，雖然看似不衛生，但是卻是一個非常有用的方法，直到五千年後的今天，在農村地區，依然有許多農民利用糞便作為肥料；另外一個例子是在中世紀的英國，當時的貴族允許農民在他們的土地上放羊，但是貴族不允許農民清除羊糞，要是被抓到會給予農民嚴厲的懲罰，上面的兩個例子，皆是在讚揚磷對於農業的重要性(Ashley,2011)。到了中世紀的歐洲，最初型態的城市開始出現，當時城市裡的人們會將糞便收集，再運回城外的農田裡，讓這些磷回歸農田，維持農地的生產力；到了 18 世紀工業革命後，城市的規模開始變大，當時的倫敦是世界第一大城，人口數量也越來越多，然而，傳染性的疾病隨著人口密度的增長越趨嚴重；倫敦政府開始修築下渠道，大家開始重視衛生，糞便不再集中處理，而是由家中的沖水馬桶經過下渠道沖入大海，原先將糞便集中處理送至農地的行為消失了，磷不再回到農地，這樣的一個循環被打斷(Ashley,2011)。

原先人們認為動植物的屍體殘骸分解後會以某種神祕的方式給予養分，直到 1840 年 Justus von Liebig 證實了施肥影響植物生長的原因不是因為有機物，而是來自無機鹽類的氮和磷，之後這樣的一個理論被廣泛採用，英國開始進口大量的骨頭，骨頭中含有大量的磷酸鹽鈣，是很好的磷肥，這樣的作法在整個歐洲都被使用，使用骨頭作為肥料的作法同樣的出現在美國，後來還改良將骨頭溶解在硫酸中製成液肥；同一時期在祕魯的海岸與南太平洋的小島上發現大量的鳥糞所

沉積出來的磷礦石，在美國也封存著大量的磷酸鹽礦，從此之後肥料的使用從原先的有機肥料轉變成無機肥料(Ashley,2011)。

## 2.2 磷的循環

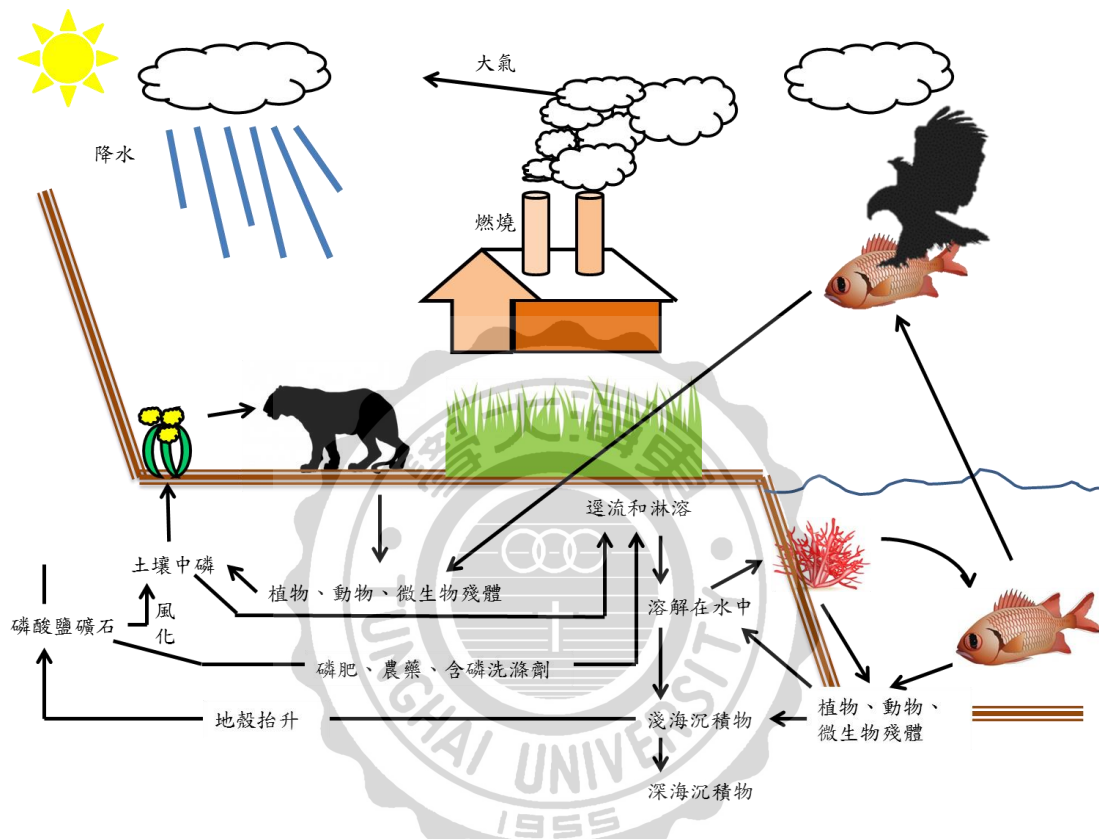


圖 1. 磷循環示意圖

磷是一切生命必需的营养素，在基本的生物化學反應中扮演著關鍵的角色，並控制著陸地和海洋生態系統的初級生產率。

全球的磷循環分為四大階段(圖 1)，(1)地殼的抬升造成富含磷的磷酸鹽礦物露出水面，暴露在大氣中，(2)物理侵蝕與化學風化使得磷酸鹽礦物變為顆粒態或溶解態進入到河流中，(3)藉由河流運送到湖泊和海洋，(4)沉澱的磷與沉積物中的有機質和無機質作用，除存在沉積物中，之後週期重回地殼的抬升的階段(Ruttenberg, 2003)。

磷循環還影響著碳和氮的循環，在海洋與陸地生態系統，磷以正

磷酸鹽( $\text{PO}_4$ )的形式被海洋浮游植物吸收，或是在陸地上被陸生植物吸收，參與光合作用將碳和氮固定(Ruttenberg, 2003)，以全球的觀點來看，除了氮以外，磷是往往是限制初級生產力和碳循環最常見的養分(Tyrrell, 1999；Vitousek and Howarth, 1991)，在以百年為單位的時間尺度，有限的磷源使得磷對於陸地碳吸收的限制變得比氮的限制更為嚴重(Goll et al., 2012)，不像氮，磷從化石岩石開採，每年約有 2000 萬噸左右磷被開採，每年約 8.5 至 9.5 萬噸被釋放到海洋(Rockstrom et al., 2009)。有限的磷源可能會影響初級生產者，破壞食物鏈的結構，更進一步可能會影響大氣中二氧化碳的封存(Raven and Falkowski, 1999)。

### 2.3 土壤中的磷

施用到土壤中的磷，參與了許多複雜的反應，部分溶於土壤溶液中，但另一部分卻因土壤成分與其反應使磷移出土壤溶液，例如被鐵、鋁氫氧化物吸附(Liu and Hestergerb, 2011)。成為生物不易利用的形態，這就是磷的固定。有文獻指出以沙質土壤和近中性 pH 的土壤具有相對小的固定性，而酸性、黏質、高鐵和鋁含量具有最高的固定能力(Smil, 2000)。例如在 pH 6.0 的狀態下，水鐵礦(Ferrihydrite)對於磷的最大吸附量高達  $1900 \text{ mmol kg}^{-1}$  (Hesterberg and Murray, 2006)。磷固定機制主要有兩大類：吸附和沉澱。雖然現代研究者將磷固定機制劃分為物理吸附、化學吸附、陰離子交換、表面沉澱和獨立固相沉澱等形態，但基本上不脫離吸附和沉澱兩種(Smil, 2000)。物理條件的變化，如氧濃度、鹽度、pH 值還是可以改變這種狀態。例如鹼性環境中， $\text{PO}_4$  可以與鈣沉澱，形成難溶性的鈣  $\text{PO}_4$  沉澱物 (Lindsay, 1979) (圖

2)。

在沉積物與水之間，氧化還原電位是影響磷轉化最重要的因素，這主要取決於水中的含氧量、pH、水交換。這種生物地質化學因素可能影響營養物的擴散和運輸，微生物的活性和分解以及磷與鐵、鋁、鈣、有機物質結合的分佈。磷的地質化學作用與鐵和硫的循環息息相關，在缺氧環境下，鐵會從氧化態( $\text{Fe}^{3+}$ )變為還原態( $\text{Fe}^{2+}$ )， $\text{Fe}^{3+}$ 是不溶於水的而且容易與  $\text{PO}_4$  形成顆粒或膠體，但  $\text{Fe}^{2+}$  是極易溶於水的，所以原先與  $\text{Fe}^{3+}$  結合的  $\text{PO}_4$  會被釋放到水體中，在還原的環境中，如果硫含量豐富，會形成  $\text{FeS}$  的固體，形式比較穩定， $\text{FeS}$  的固體會沉澱在沉積物中，從而從系統中移除鐵，提高磷的釋放。

土壤中的磷移動的關鍵在於水，水可以影響土壤中的磷進行物理傳輸或生物地質化學反應藉此來移動，物理傳輸可以通過地表和地下的徑流以及侵蝕，藉著徑流系統的流動能力，與流速的改變，這種水文特性會帶來河流沉積物波，可以積累快，但需要消耗更高的能量或更長的時間來消除，進而影響顆粒磷的淨沉積和積聚(Trimble, 2010)。水亦可造成生物地質化學反應，在物理傳輸中釋放到水體的微粒和水體中的溶解磷反應交換的機制包括:吸附和脫附、沉澱與溶解、礦化作用、分子擴散、生物同化作用。

不同磷的物種有著不同的移動性，根據圖 2 表示，在 pH 值低的時候，鋁結合磷與鐵結合磷在低 pH 值的時候溶解度低，容易沉澱，但是鈣結合磷卻容易溶解，隨著 pH 值的提高，鐵結合磷與鋁結合磷的溶解度跟著上升，反之鈣結合磷的溶解度下降，由此得知，不同物種的磷具有不同的移動性，所以進行磷的物種分析是必要的，藉由物種分析可以得知何種物種主導著磷的傳輸，以及傳輸的機制。

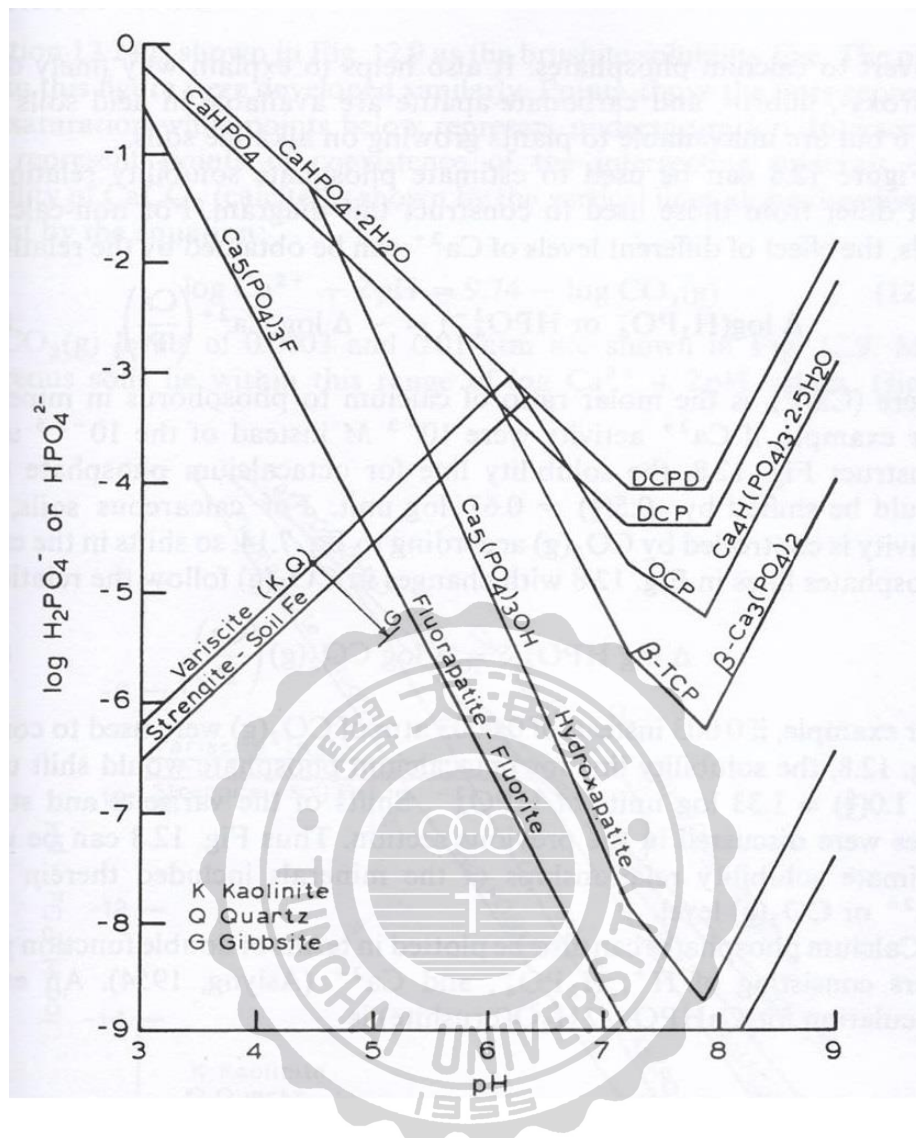


圖 2. 磷酸鈣類的溶解度(Lindsay,1979)

## 2.4 磷的物種分析

### 2.4.1 化學序列萃取

化學序列萃取是一種能夠分辨磷的物種的方法，原理是利用不同的萃取液將不同相的磷提取出來，序列萃取的方法有非常多種，一般是根據實驗目的的不同而選用不同的方法，在 Chang and Jackson 的

方法中(Chang and Jackson,1957)探討無機磷的萃取，此方法(表 1)將無機磷分為七種萃取相，分別為鬆散結合磷(water soluble and loosely bound phosphorus and exchangeable calcium)、鋁結合磷(aluminum phosphate)、鐵結合磷(iron phosphate)、鈣結合磷(calcium phosphate)、水溶性還原鐵結合磷(Reductant soluble iron phosphate)、閉鎖鋁結合磷(occluded aluminum phosphate)、閉鎖鐵鋁結合磷(occluded iron aluminum phosphate)。萃取的步驟首先是使用 1N 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  將顆粒土壤表面結構鬆散的磷與可交換的鈣提取出來，再使用 0.5N 的  $\text{NH}_4\text{F}$  提取鋁表面的磷酸鹽。文獻中 (Chang and Jackson,1957) 指出，原先鋁結合磷與鐵結合磷是使用  $\text{NaOH}$  同時提取，沒辦法將鋁結合磷與鐵結合磷兩項分離，直到 Turne 和 Rice (1954)發現使用  $\text{NH}_4\text{F}$  可以將鋁結合磷提取出來，而且不會溶出鐵結合磷，所以在使用 0.1N 的  $\text{NaOH}$  提取鐵結合磷以前，先使用 0.5N 的  $\text{NH}_4\text{F}$  將鋁結合磷提取，如此一來  $\text{NaOH}$  的提取液中便不會含有鋁結合磷。接著使用 0.5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  提取鈣結合磷，如此一來表面沉澱或吸附的磷酸鹽類已被去除。接下來使用檸檬酸鈉溶液與  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  提取水溶性還原鐵結合磷，此過程需要以  $80\sim 90^\circ\text{C}$  的溫度加熱，一方面萃取水溶性還原鐵結合磷，一方面破壞樣品的閉鎖結構，以利後續提取閉鎖結構之鐵鋁結合磷。閉鎖結構之鐵鋁結合磷的提取同上述提取鐵鋁表面磷酸鹽的方法，先使用先使用 0.5N 的  $\text{NH}_4\text{F}$  將鋁結合磷提取，再使用 0.1N 的  $\text{NaOH}$  提取鐵結合磷，到這一步全部相的無機磷被提取完畢。

在 Sharpley 和 Smith 的文獻中(1985)，建立了可以萃取有機磷(OP)與無機磷(IP)的序列萃取方法(表 2)。此方法將無機磷分為鬆散結合無機磷(loosly bound IP)、非閉鎖的無機磷(non-occluded IP)、閉鎖的無機磷(occluded IP)、鈣結合無機磷(Ca-bound IP)，有機磷的部分則分



為不穩定相(labile pool)、中等不穩定相(moderately labile pool)、中等抵抗相(moderately resistant pool)、抵抗相(resistant pool)。鬆散結合無機磷是以 1M 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  提取，接下來使用 0.5M 的  $\text{NH}_4\text{F}$  提取非閉鎖的無機磷。閉鎖的無機磷則是需要使用三種藥劑萃取，先使用 Citrate Dithionite Bicarbonate (CDB) 藥劑萃取，經過離心取出上清液，殘留物再使用 0.5M 的  $\text{NH}_4\text{F}$ ，最後使用 0.1M  $\text{NaOH}$ ，鈣結合無機磷是用 1M 的  $\text{HCl}$  萃取。有機磷的部分，不穩定相的萃取是以 0.5M 的  $\text{NaHCO}_3$  萃取，中等不穩定相以 1.0M 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 0.5M 的  $\text{NaOH}$  溶解可溶性有機磷，中等抵抗相，易溶於 0.5M  $\text{NaOH}$  和酸(pH:1.0~1.8, $\text{HCl}$ )，抵抗相則同樣使 0.5M  $\text{NaOH}$ 。

Ruttenberg 所建立的序列萃取方法(SEDEX) (1992)，是為了分析海洋沉積物中磷的物種所訂定的方法(表 3)。此方法將磷的萃取分為五相，可交換或鬆散吸附磷(Exchangeable or loosely sorbed P)、鐵結合磷(Fe-bound P)、自生磷灰石加上的  $\text{CaCO}_3$  結合態磷加上生物源磷灰石(Authigenic Apatite plus  $\text{CaCO}_3$ - bound P plus Biogenic Apatite)、岩屑型磷灰石加上其他無機磷(Detrital Apatite plus other inorganic P)、有機磷(Organic P)。萃取劑的使用，可交換或鬆散吸附磷使用 1M  $\text{MgCl}_2$ ，鐵結合磷是使用 CDB 萃取，使用 1M 醋酸鈉溶液萃取自生磷灰石加上的  $\text{CaCO}_3$  結合態磷加上生物源磷灰石，岩屑型磷灰石加上其他無機磷是使用 1M  $\text{HCl}$ ，有機磷是使用  $550^\circ\text{C}$  將土壤灰化後再於常溫下使用 1M  $\text{HCl}$  萃取。

在 Chang 和 Jackson 的方法中(1957)，只對無機磷做萃取，對有機磷的萃取沒有涉略，土壤中的磷因為生物作用可能會存在著有機磷，此方法只針對無機磷，可能會忽略土壤中有機相的磷； Gunduz et al.(2011)的文獻提到總磷濃度減去無機磷濃度便可假定為無機磷濃度，



此篇文章所使用的方法便是 Chang and Jackson 的方法(Chang and Jackson,1957)，但是它的萃取只萃取到鈣結合磷這一相，後面三相並沒有萃取，這會導致無機磷並沒有完全萃取，在計算有機磷含量時會有高估的情況； Sharpley 和 Smith (1985)的方法，雖然對有機磷與無機磷都有做萃取，但是土壤中的磷會和鐵、鋁、鈣做反應(Smil, 2000)，單純將萃取相定義為非閉鎖的無機磷與閉鎖的無機磷，我們很難知道磷是屬於哪一種物種，只能知道萃取出來的磷是否為閉鎖性，而且 Sharpley 和 Smith 參考了 Chang 和 Jackson 的方法去訂定他的無機磷萃取方法，Sharpley 和 Smith 在非閉鎖的無機磷這一相的萃取劑與 Chang 和 Jackson 的鋁結合磷的萃取劑相同，但是前者在下一相的萃取便跳至後者的水溶性還原鐵結合磷，中間掠過了鐵結合磷與鈣結合磷的兩項萃取，是否會造成閉鎖的無機磷這一相濃度高估不得而知，同樣的鈣結合無機磷被移到閉鎖的無機磷後萃取，是否會造成低估，則不得而知。SEDEX 萃取法，因為是用作海洋沉積物中磷的物種的萃取，所以它的萃取相大多都會存在於海洋沉積物中，但是我的樣品是陸地上農田到濕地間的土壤、底泥與沿海沉積物，這些樣品中是否大部分為這些萃取相則不得而知，所以用在農業區域的樣品可能不太適合；綜合以上三種方法， Chang and Jackson(1957)的方法用在本實驗的樣品上較為適合，本實驗的研究樣品皆來自農業區，肥料進入到土壤中可能會與鐵、鋁、鈣做反應，所以無機磷的物種應該佔大多數，因為 Chang and Jackson(1957)的方法無機磷的萃取較完全，所以選用此方法。

表 1. Chang and Jackson (1957)序列萃取程序

萃取相	試劑	時間
鬆散結合磷	1N NH <sub>4</sub> Cl	30 分鐘
鋁結合磷	0.5N NH <sub>4</sub> F	1 小時
鐵結合磷	0.1N NaOH	17 小時
鈣結合磷	0.5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 小時
水溶性還原鐵結合磷	0.3M 檸檬酸鈉溶液 + 1g 固體 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	在水域槽中以 80~90°C 並穩定攪拌 15 分鐘
閉鎖鋁結合磷	0.5N NH <sub>4</sub> F	1 小時
閉鎖鐵鋁結合磷	0.1N NaOH	17 小時

表 2. A.N.Sharpley and S.J.Smith (1985)序列萃取程序

萃取相	試劑
無機磷	
鬆散結合的無機磷	1.0M NH <sub>4</sub> Cl
非閉鎖的無機磷	0.5M NH <sub>4</sub> F
閉鎖的無機磷	Citrate-Dithionite-Bicarbonate (CDB), 0.5M NH <sub>4</sub> F 和 0.1M NaOH
鈣結合無機磷	1M HCl
有機磷	
不穩定相	0.5M NaHCO <sub>3</sub>
中等不穩定相	1.0M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 和 0.5M NaOH
中等抵抗相	0.5M NaOH 和 酸(pH1.0~1.8, HCl)
抵抗相	0.5M NaOH

表 3. SEDEX (Ruttenberg, 1992)序列萃取程序

萃取相	試劑	時間
可交換或鬆散吸附磷	1M MgCl <sub>2</sub>	2 小時
鐵結合磷	CDB	8 小時
自生磷灰石加上的 CaCO <sub>3</sub> 結合 態磷加上生物源磷灰石	1M 醋酸鈉溶液	6 小時
岩屑型磷灰石加上其他無機磷	1M HCl	16 小時
有機磷	550°C 將土壤灰化後再於 常溫下使用 1M HCl 萃取	16 小時

#### 2.4.2 光譜方法

利用光譜技術分析磷的物種，常見的方法有三種，分別為傅里葉轉換紅外光譜(FTIR)、核磁共振(NMR)、X 光吸收近邊緣結構(XANES)，相較於化學序列萃取，光譜技術的優點在於能夠更準確的區分出磷的礦物態，例如 Apatite 與 Brushite 同樣屬於鈣結合磷，在 XANES 光譜下可以依照光譜形狀區分兩者，但是在化學序列萃取中卻無法區分，但是光譜技術同樣具有缺點，土壤的基質複雜度與分析結果的不確定性是呈正比的(Kizewski et al.,2011)，在標準品中使用的是純物質，背景基質也會使用不干擾標準品數據表現的物質，但是在環境樣品中，基質成分相當複雜，對於光譜分析的干擾也會增加，為了解決這個問題，我們可以藉由結合不同的光譜與輔助分析，以獲得多方面的化學組成(Kizewski et al.,2011)，因為環境的基質的複雜性，沒有任何一個光譜技術可以全面表徵在系統中多種共存的無機和有

機磷物種，每種光譜技術都擁有各自的優點與局限性，XANES 光譜的靈敏度大約只能夠區分出 3~4 個化學組成，而且對有機磷的分析較不靈敏，在環境背景下，液態的 NMR 對有機磷的分析最為靈敏，但是必須進行前處理，但是必須瞭解溶解的礦物質與選擇性或不溶的磷，與前處理過程中有機磷的物種變化可能，以 FTIR 測定的結果往往會被樣品本身的基質干擾，測定的結果是有限的(Kizewski et al.,2011)。根據以上的比較，本實驗傾向於使用 XANES 光譜，雖然對於有機磷的磷敏度較低，但是對於樣品中鋁、鐵、鈣結合磷能夠有效的分析，而且不需要前處理，方便實驗的進行。

XANES 光譜主要是用同步輻射作為光源。同步輻射光源是二十世紀以來科技研究重要的工具，已廣泛應用在各項領域的基礎與應用科學研究。目前全球供實驗用的同步加速器光源設施超過七十座，同步加速器光源設施的建造已成為各國高科技能力的指標之一。X 光吸收光譜是一利用同步輻射高強度連續光譜的一種分析技術。一般來說物質對 X 光的吸收度與 X 光能量是成反比的，換句話說就是 X 光對於固定厚度的物質穿透度會隨著 X 光的能量增加而增加，但是當 X 光能量達到特定值足以將物質內特定元素的內層電子游離出來產生光電子，便會形成 X 光吸收度明顯增加的能量變化關係圖(圖 3)，在圖譜中可以看到明顯的尖峰，我們一般稱作 White line，而吸收突然躍升時，即表示此能量游離了該層電子而被大量吸收，就稱為吸收邊緣，而經由分析 White line 的特徵變化我們可以從圖譜中得知樣品的電子躍遷、分子軌域分裂、結構對稱性、氧化態，此技術被稱為 X 光吸收近邊緣結構(XANES)。

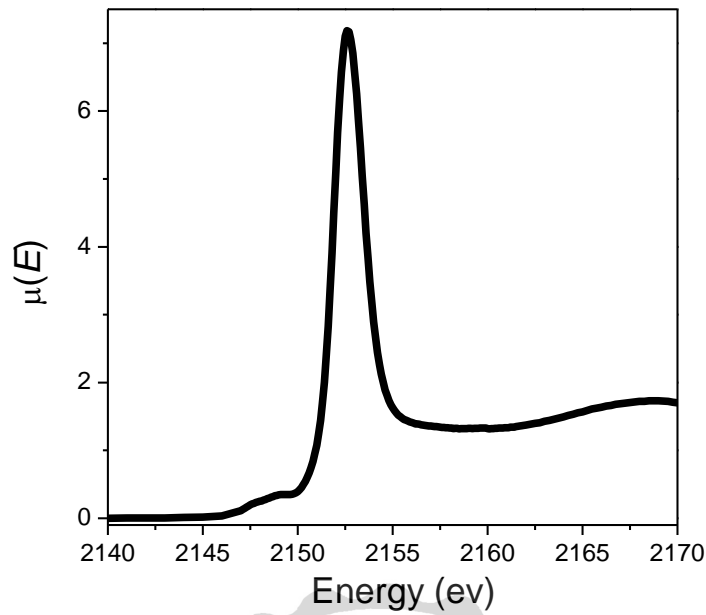


圖 3. 磷的 X 光吸收光譜，其 X 光吸收度明顯增加的能量變化關係圖(圖中尖峰處即為 White line)

在 Li et al. (2015) 的文獻中，使用 SEDEX 化學萃取方法，同時利用 XANES 光譜分析鈣結合磷、鋁結合磷、鐵結合磷的物種，與使用液態核磁共振分析有機磷的物種，將三種方法的結果結合，對切薩皮克灣的沉積物做物種鑑定。本實驗將比較 XANES 光譜的磷物種分析與 Chang and Jackson(1957) 的方法得出的磷萃取相，進而得出更為準確的磷物種分布。

### 3. 實驗材料與方法

#### 3.1 採樣點規劃:

採樣區域是高美濕地與周邊農地，採集樣品包含渠道底泥(圖 4)、農地土壤(圖 5)、濕地土壤(圖 6)、水樣(圖 7)，經緯度是使用 Google earth 與攜帶式 GPS (GARMIN eTrex 30)訂定；渠道底泥是以海岸線為基準，沿著排水溝向上游約每 50 公尺設一樣點，農地土壤是採集渠道底泥採樣點旁的農地土壤，濕地土壤是以海岸線為基準，向西大約每 50 公尺設一樣點，水樣的採集點則是排水溝最上游與最下游的採樣點，與渠道轉折處，根據以上考量，採樣點設計如表 4:

表 4. 採樣點之經緯度

樣點	經緯度(北,東)
R01	24°18'43.83" , 120°33'13.81"
R01-2	24°18'44.29" , 120°33'13.87"
R02	24°18'45.02" , 120°33'10.54"
R02-2	24°18'45.38" , 120°33'10.67"
R03	24°18'46.30" , 120°33'7.35"
R03-2	24°18'46.62" , 120°33'7.50"
R04	24°18'47.44" , 120°33'4.11"
R05	24°18'43.08" , 120°33'2.27"
R06	24°18'43.61" , 120°33'0.58"
R07	24°18'44.16" , 120°32'58.86"
M02	24°18'44.80" , 120°32'58.39"
M01	24°18'45.29" , 120°32'56.71"
M01-2	24°18'45.68" , 120°32'54.92"



圖 4. 渠道底泥採樣點衛星地圖

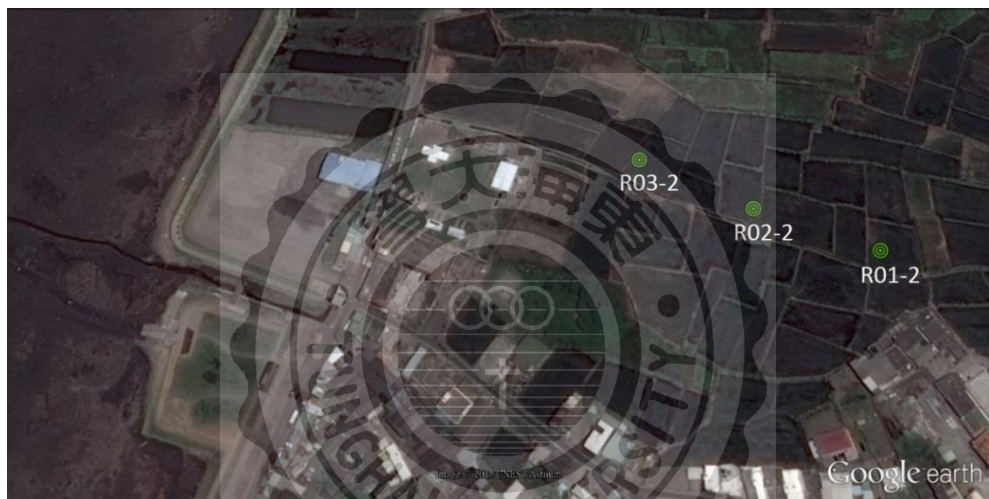


圖 5. 農地土壤採樣點衛星地圖



圖 6. 濕地土壤採樣點衛星地圖





圖 7. 水樣採樣點衛星地圖

### 3.2 樣品採集

樣品採集分為土壤、底泥、水。土壤與底泥的部分，採樣工具使用鏟子，挖取表層土壤或底泥，取樣時每個採樣點會在三個不同位置上取樣，將三個不同位置採取之樣品混合均勻，取約 500 公克，放入塑膠夾鏈袋中，密封即完成取樣。水樣的採集使用勺子，取水時取上清液，不要取到底泥，裝入採樣桶，總共取約 20 公升，密封即完成取樣。

### 3.3 樣品前處理

為了有利於接下來的實驗操作，採集的樣品必須進行前處理。土壤與底泥樣品(圖 8)，採集回實驗室後會放在室內風乾去除水分，風乾後為了方便過篩，要將成塊的土壤碾碎，按照 USDA(美國農業部)分類系統分級，粒徑小於 2mm 的顆粒方可稱為土壤，大於 2mm 的顆粒稱之為礫石，用孔徑為 2mm 的篩網，將大於 2mm 的顆粒篩除，留下顆粒小於 2mm 的部分。



水樣前處理部分(圖 9)，將水樣進行離心處理，以 900g 的離心力離心 10 分鐘，根據史托克定律的計算(附錄二)，能夠將顆粒大於 4.4 $\mu\text{m}$  的顆粒沉降去除，將離心處理過之水樣倒入高壓過濾裝置中，濾紙選用孔徑為 0.1 $\mu\text{m}$  VVPP 之濾紙(Millipore)，開啟空氣鋼瓶，讓氣體流入高壓過濾裝置，將壓力維持在 65 psi，待過濾完畢，取出濾紙，濾紙上收集的顆粒尺寸介於 0.1 $\mu\text{m}$  ~4.4  $\mu\text{m}$ 。



圖 8. a.土壤樣品風乾 b.將成塊的土壤碾碎 c.過篩

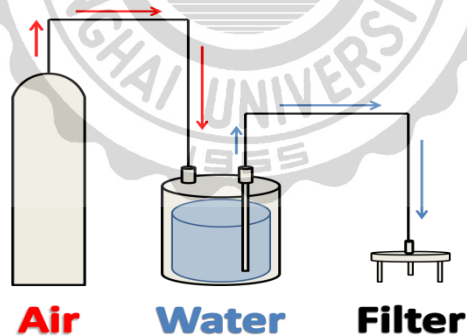


圖 9. 高壓過濾裝置示意圖

### 3.4 土壤酸解

酸解方法參考 Liu 等人的文獻 (Liu et al., 2014)。秤取土壤樣品 1g，加入 10 毫升濃硝酸 (16M  $\text{HNO}_3$ )，充分混和後，靜置 16 小時，之後加熱至 85 $^{\circ}\text{C}$ ~90 $^{\circ}\text{C}$  維持 6 小時，加熱完畢後，於室溫下冷卻，然

後加水至酸解瓶瓶口，以重量法定量。

### 3.5 水分校正

此步驟的目的是將土壤前處理無法去除的水分去除，計算土壤樣品中水分含量，在計算土壤中物質濃度時扣除水分予以校正。首先秤取約 3 g 土壤樣品，放入蒸發皿中，紀錄土樣重(濕土重)，之後放入烘箱以 105°C 烘 24 小時，秤取烘乾後土壤(乾土重)，之後計算水分含量。(水分含量 = [(濕土重-乾土重)/濕土重]\*100%)

### 3.6 磷的濃度測定(鉬藍法)

鉬藍法(Olsen and Sommer,1982)是待測溶液加入顯色劑(硫酸、鉬酸銨、酒石酸銻鉀混合藥劑)，使其與磷酸鹽作用生成磷鉬酸，再經維生素 C 還原為藍色複合物鉬藍，再利用分光光度計測量吸光度，推算樣品磷的濃度。顯色劑的配製分為試劑 A 與試劑 B，試劑 A 的部分，將 140 ml 的  $H_2SO_4$  (18 M) 稀釋到 1L，得到 5 N (2.5 M)  $H_2SO_4$ ，待冷卻後，倒入 2 L 定量瓶，將 12 g ammonium paramolybdate  $\{(NH_4)_6Mo_7Ox_4 \cdot 4H_2O\}$  (鉬酸銨) 以 250 ml 去離子水溶解，在另一個燒杯，將 0.2908 g potassium antimony tartrate ( $KSbO \cdot C_4H_4O_6$ ) (酒石酸銻鉀) 以 100 ml 去離子水溶解，將鉬酸銨與酒石酸銻鉀溶液加入定量瓶與硫酸溶液混合，再以去離子水定量至 2 L，攪拌均勻，即完成試劑 A。試劑 B 的部分，秤取維生素 C 1.056 g，加入 200 ml 定量瓶中，以試劑 A 定量至 200 ml，混合均勻即可，試劑 B 為鉬藍法顯色劑，需避光，每次實驗開始前才配製，不可隔日使用。

分光光度計的使用，波長使用 840 nm，之後配製檢量線，以檢量線濃度 0 做基準歸零，磷 1000 ppm 標準液 10 ml 加去離子水定量至 100 ml，配製成 100 ppm 標準液，磷 100 ppm 標準液 1 ml 加去離子水定量至 10 ml，配成 10 ppm 標準液，用 10 ppm 標準液配製濃度為 0 ppm、0.1 ppm、0.2 ppm、0.3 ppm、0.5 ppm、0.8 ppm、1 ppm 之檢量線，放入分光光度計中，得到的吸光度與濃度做圖，即得檢量線(圖 10)， $R^2$  值必需高於 0.995，如果低於 0.995 則需重新配製。待測樣品和去離子水依照稀釋倍數改變加上 1.6 ml 顯色劑總體積為 10 ml，稀釋倍數依分光光度計吸光值(ABS.)改變。(吸光值範圍: 0.01~1)

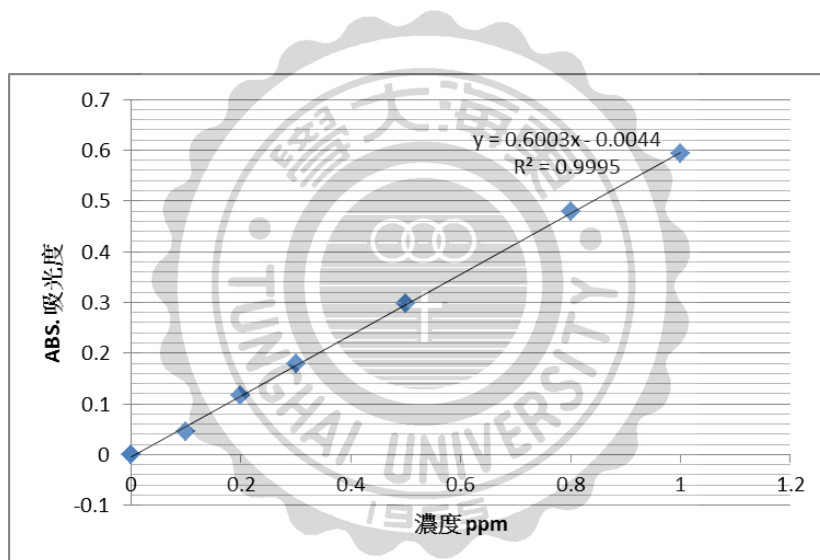


圖 10. 吸光度與濃度做圖求得磷酸根檢量線

### 3.7 感應耦合電漿-原子放射光譜 (ICP-AES)

溶液型態之樣品先以 0.22  $\mu\text{m}$  PVDF 濾膜 (Millipore) 過濾後，經由霧化器霧化後吸入火炬，以高頻磁場感應所產生之高溫電漿將霧化過後的待分析元素激發，由於被激發的元素由激發態回到基態時放出的光譜可由固態偵測儀分析，得到溶液中微量元素的定量分析。本實驗使用的 ICP-AES 為 SPECTRO GENESIS EOP。

#### 3.7.1 鐵

將經酸解的土壤樣品之酸解液稀釋，使鐵濃度介於 0~10 mg/L，檢量線範圍配製 0~1 mg/L 與 1~10 mg/L，波長選定為 373.486nm。

#### 3.7.2 鋁

將經酸解的土壤樣品之酸解液稀釋，使鋁濃度介於 0~10 mg/L，檢量線範圍配製 0~1 mg/L 與 1~10 mg/L，波長選定為 394.401nm。

#### 3.7.3 磷

將經酸解的土壤樣品之酸解液稀釋，使磷濃度介於 0~100 mg/L，檢量線範圍配製 0~1 mg/L、1~10 mg/L、10~100 mg/L，波長選定為 214.914nm。

### 3.8 pH 值測定

每次實驗開始前先校正 pH 計(使用型號為 Clean pH500)，先以 pH 7 之標準液校正，再以 pH 4 的標準液校正，之後以 pH 7 回測是否校

正成功。

土壤樣品部分，樣品與去離子水以重量比 1:2 混合，均勻且充分攪拌之後靜置 15 分鐘，再次攪拌，攪拌完畢再次靜置 15 分鐘，插入 pH 計，pH 計需介於液面與沉澱土壤中間，不得插入土壤樣品中，待讀值穩定後記錄。

水樣部分，測量前先將樣品搖晃均勻，插入 pH 計，待讀值穩定後記錄。

### 3.9 火焰式原子吸收光譜

樣品酸解液中的鈣濃度，是利用火焰式原子吸收光譜儀 (HITACHI Z-2000) 測定。原理為將經酸解過後的土壤樣品之酸解液經霧化後，經由載流氣體(乙炔與空氣的混合氣體)送入火焰中，在適當火焰條件下進行原子化。由中空陰極燈管或無電極放電燈管所產生的特性光，穿過火焰時被原子化後之特定金屬元素所吸收，經由單光分光器處理後，由偵測器測量特定波長的強度，再換算求得樣品中待測元素的濃度(環署檢字第 1010065302 號公告)。儀器所能測定濃度範圍介於 0~2 mg/L。

### 3.10 序列萃取(Chang and Jackson, 1957)

實驗開始前先配置需要的藥品，藥品配置方法如表 5。秤取土壤樣品 0.3 g，以表 6 的實驗步驟萃取，萃取後樣品溶液濃度以 ICP-AES 測定。

表 5: 序列萃取藥品配製

配置溶液	濃度	藥品	定量容量	其他
NH <sub>4</sub> Cl	1 N	NH <sub>4</sub> Cl 53.5 g	1 L	
NH <sub>4</sub> F	0.5 N	NH <sub>4</sub> F 18.5 g	1 L	
NaOH	0.1 N	NaOH 4.1 g	1 L	使用塑膠定量瓶
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5 N	36N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15 ml	1 L	
檸檬酸鈉	0.3 M	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O 75 g	1 L	先以 900 ml 70°C 熱水溶解，待冷卻倒入 1 L 的定量瓶定量
NaCl	飽和	NaCl 400 g	1 L	

表 6: 序列萃取(Chang and Jackson, 1957)實驗步驟

萃取相	試劑	反應時間	離心分離
鬆散結合磷	1N NH <sub>4</sub> Cl 15 ml	30 分鐘	6000 rpm 5 分鐘
清洗殘餘萃取劑*			
鋁結合磷	0.5N NH <sub>4</sub> F 15 ml	1 小時	6000 rpm 5 分鐘
清洗殘餘萃取劑*			
鐵結合磷	0.1N NaOH 15 ml	17 小時	2400rpm 15 分鐘
清洗殘餘萃取劑*			
鈣結合磷	0.5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15 ml	1 小時	6000 rpm 5 分鐘
清洗殘餘萃取劑*			
水溶性還原鐵 結合磷	0.3M 檸檬酸鈉 溶液 12 ml + 0.3g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	在水域槽中以 80~90°C 並穩定 搖動 15 分鐘	6000 rpm 5 分鐘
清洗殘餘萃取劑*			
閉鎖鋁結合磷	0.5N NH <sub>4</sub> F 15 ml	1 小時	6000 rpm 5 分鐘
清洗殘餘萃取劑*			
閉鎖鐵鋁結合磷	0.1N NaOH 15 ml	17 小時	2400rpm 15 分鐘
清洗殘餘萃取劑*			

剩餘的樣品轉移到酸解管中，以 105°C 蒸乾，再以 3.4 的土壤酸解步驟酸解

\* 清洗殘餘萃取劑步驟為: 加入 7.5 ml 飽和 NaCl 溶液，均勻搖晃，以 6000 rpm 離心 5 分鐘，捨棄上澄液，再重複以上步驟一次

### 3.11 X 光吸收近邊緣結構(XANES)

#### 3.11.1 光束線調整

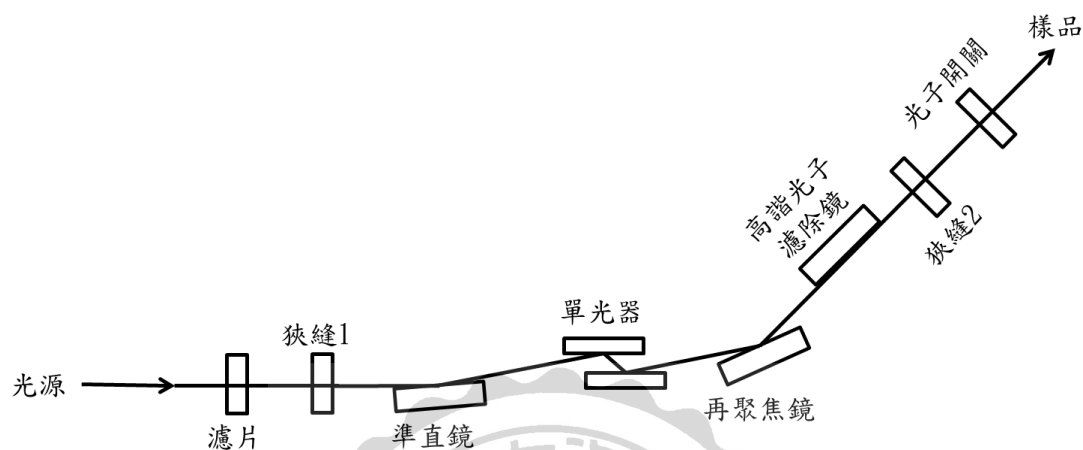


圖 11. 16A1 光束線配置

X 光吸收近邊緣結構(XANES)的實驗，是在國家同步輻射實驗中心(NSRRC)，光束線 16A1(圖 11)進行，操作方法依照實驗站之操作手冊進行。

實驗開始前要先進行光束線調整，首先先開啟 Spec 與 C-Plot 程式，首先要對光束線能量做 detune，此動作是要讓單光器的平行度變差，使光的強度降低，避免高諧震盪因子干擾數據的表現，依照操作手冊，一般是將強度降低 50%；再來是要尋找光點位置，取適當大小的感光紙置入樣品座，將垂直與水平的位置歸零，開光使光束線打在感光紙上，大約兩分鐘，關光取出感光紙，確定中心點位置；再來做能量的校正，取出 Zr 的校正片置入樣品座並且開光，移動能量至激發能量的 $\pm 20\text{eV}$ ，檢查光束線是否打到校正片，確定沒問題後座能量掃描，掃描結束後將光譜做一次微分，求反曲點位置，將求得的反曲點位置校正為 Zr 的理論值  $2.2223\text{keV}$ ；最後校正馬達位置，在 Spec



輸入指令，顯示單光器角度，再將顯示讀值四捨五入，鍵入單光器角度顯碼器上，步驟到此即完成光束線調整所有步驟。

氣體的使用， $I_f$  中隨時通入  $N_2$ ，再樣品槽中通入氦氣，在放入樣品後要先氣體平衡 1 小時， $I_t$  與  $I_0$  皆是隨時通入氦氣，氣體皆須回流，檢查回流的氣體表是否有氣體通過，只要一有氣體通過即可。

### 3.11.2 樣品準備

首先製備標準品，標準品使用磷酸鋁(Berlinite，化學式為  $AlPO_4$ ) 以氮化硼 (BN) 稀釋到濃度為  $400 \text{ mmol kg}^{-1}$ ，在背面貼上 Kapton 膠帶，從正面填入標準品，壓實，再割取長寬約 1cm 大小 Mylar 膜覆蓋上，周圍以 Kapton 膠帶固定。準備前處理過後的土壤樣品與濾膜樣品，用瑪瑙岩鉢將待測土壤樣品磨碎並且均勻化，之後壓成大小為直徑 1 cm 厚度約 0.3 cm 的圓錠，裝入壓克力樣品架，背面貼上 Kapton 膠帶，防止壓錠樣品脫落；將濾膜樣品切割成長寬約 1 cm 大小，將 Kapton 膠帶反面固定於樣品架(膠面朝上)，將濾膜樣品貼上，確定黏貼牢固(圖 12)。

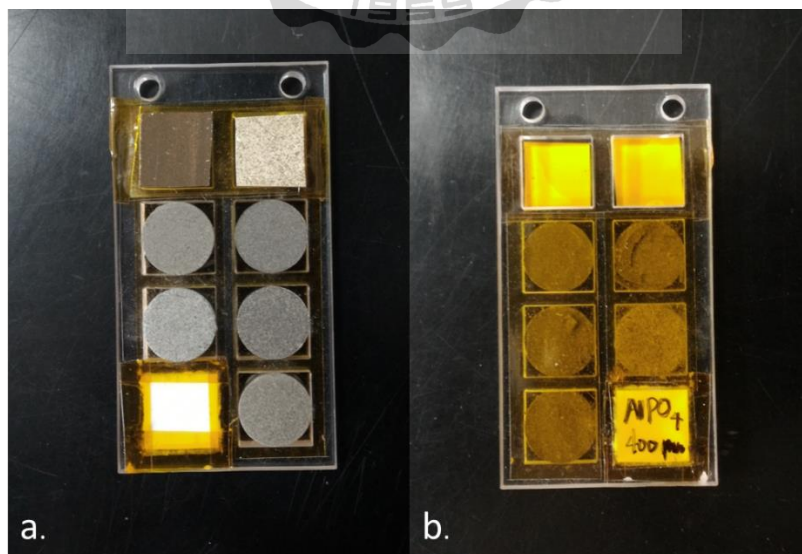


圖 12. 製備完成之樣品架 a.正面(面對光束線) b.背面



### 3.11.3 XANES 光譜測定

掃描範圍與各項參數列在表 7。放入樣品後開光，將能量移到掃描範圍的尾段，確定  $I_f$  讀值是否太大( $I_f$ 顯示器顯示 OL)，或是太小(小數點第一位應該要有數字)，確定讀值在正常範圍後即可開始測定，每次測定第一個樣品皆為標準品，用作檢查光束線狀態，與數據分析用，根據樣品數據表現決定需要做幾次掃描，數據表現越差則需掃描越多次，若數據表現卓越，則可使用快速掃描參數(表 8)。

表 7. XANES 光譜掃描參數

激發能量	掃描開始區段	掃描結束區段	能量掃描間距	掃描時間
2149	-43	-17	1.5	2
2149	-17	-4	0.2	4
2149	-4	20	0.1	6
2149	20	35	0.2	6
2149	35	130	1	4

表 8. XANES 光譜掃描參數(快速)

激發能量	掃描開始區段	掃描結束區段	能量掃描間距	掃描時間
2149	-43	-17	1.5	1
2149	-17	-4	0.2	2
2149	-4	20	0.2	3
2149	20	35	0.4	3
2149	35	130	1	2

### 3.11.4 XANES 光譜分析

XANES 光譜分析是使用 Athena 程式(0.9.21 版)。首先先將欲分析的數據與標準品庫開啟，勾選當次實驗的 Berlinite，以 Variscite ( $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )作為標準品，將 Berlinite 的激發能量移動到與 Variscite 相同，點選到 Align data 視窗(圖 13)，按下 Auto align，程式便會算出需要位移多少能量，此動作是為了將每次測定的樣品能量統一，因為每次校正光束線必定還是會有些微的誤差，為了分析數據而需要做此動作；大多實驗樣品皆會有多次重複的測定，目的是要確定實驗進行是否有變數，再來是將數據平均後可以減少雜訊干擾，將樣品數據做 Merge  $\mu(\text{E})$ ，勾選同一樣品的多次重覆，按下 Merge  $\mu(\text{E})$ 鍵即可，將 Merge 後的數據重新命名，並且位移能量，以此數據做分析(圖 14)；再來做標準化的動作，此步驟是將所有的樣品與標準品的 Edge jump 歸一化，點選樣品，勾選右下角 Pre-edge line 與 Post-edge line，圖中即會顯示兩條線，控制參數，將 Pre-edge line 與 Post-edge line 拉成平行，此步驟憑藉經驗與數據表現判斷調整，勾選 Normalized 鍵，完成分析前數據處理(圖 15)。

Linear combination fitting (LCF)，是分析 XAS 光譜數據所要做的步驟，主要是利用不同的標準品光譜以不同比例拼湊成樣品的光譜，當拼湊成的光譜與樣品的光譜擬合性越高，就越有可能是樣品的組成，此步驟需要依照經驗與可能性判斷，分析出的組成並非 100%的確定其組成，只能代表極為可能，LCF 需要使用到大量的標準品，不同種類的標準品有不同的光譜特徵(圖 16)，鈣磷的光譜特徵是 White line 會呈現階梯狀，鋁磷的光譜特徵是只有一個 White line，鐵磷的光譜特徵是在 White line 前會有一個小尖峰(Pre-white line peak)，有機磷的

光譜特徵是 White line 會比其他種類的磷來的低。LCF 就是利用這些光譜特徵來求出可能的磷物種分布。

點選到 LCF 的視窗，選取欲分析樣品數據，擬合的範圍是 -20~33ev，勾選標準品，按下 Use marked groups，按下 Fit all combination，即開始 LCF (圖 17)；待程式完成動作(圖 18)，可選取不同的樣品可能組成，圖中會顯示 LCF 的結果，依照 R-factor 值判斷結果，R-factor 值表示每個數據點與 LCF 結果失配的量度，R-factor 值越小則準確性越高。

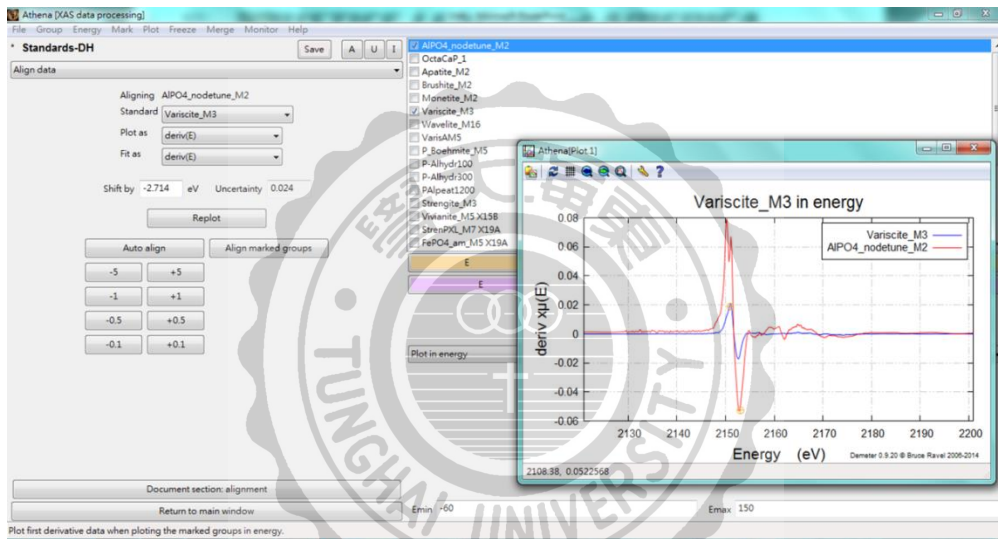


圖 13. Align data 視窗

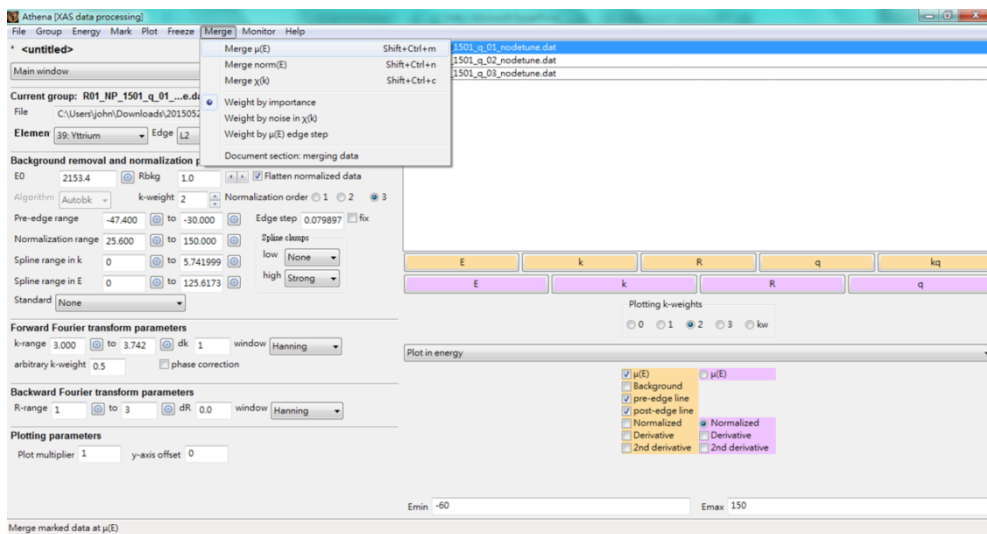


圖 14. 樣品數據做 Merge  $\mu(E)$

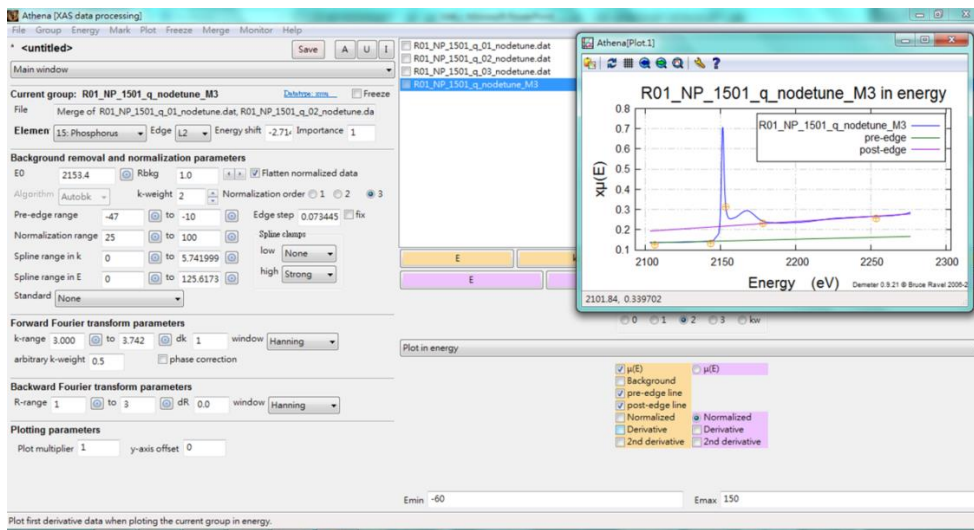


圖 15. 分析前數據處理

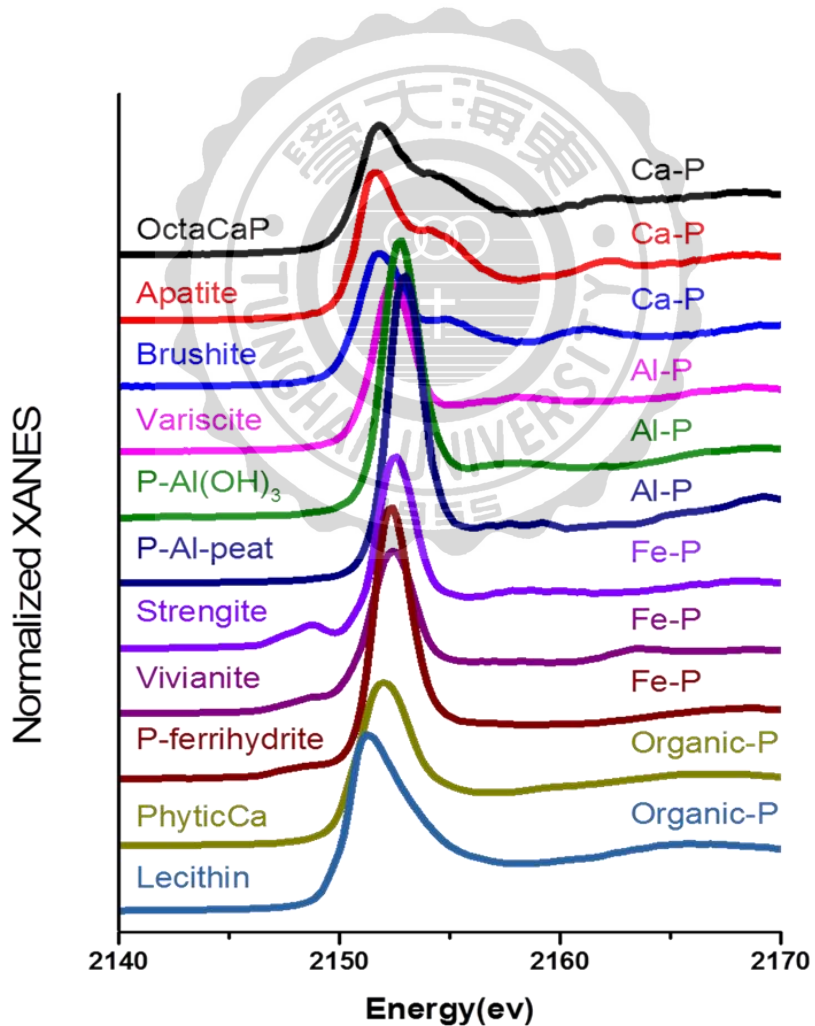


圖 16. Linear combination fitting 使用的標準品

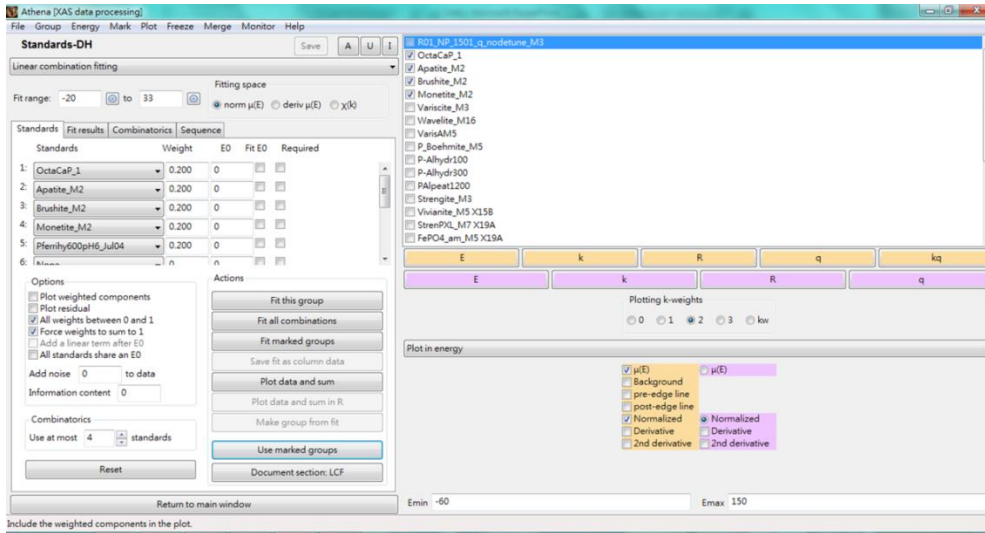


圖 17. Linear combination fitting 視窗

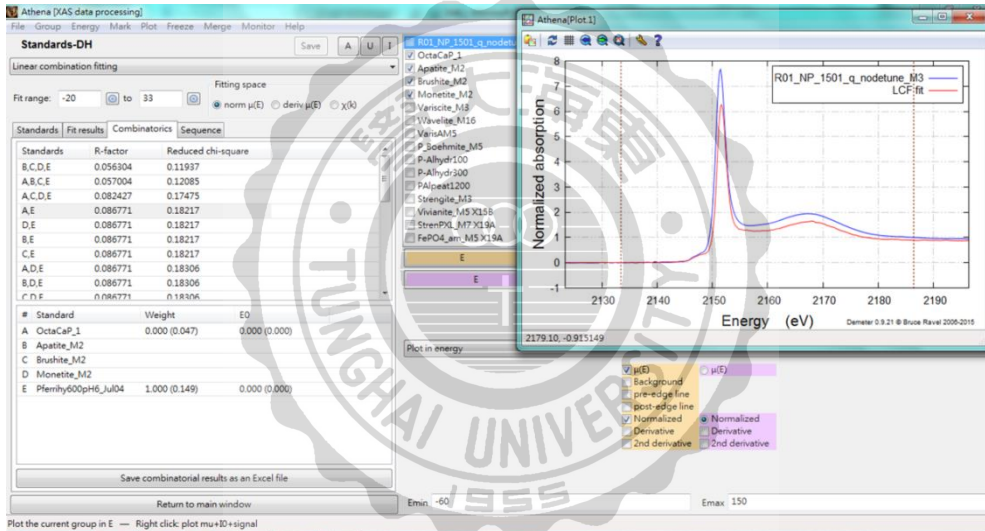


圖 18. 完成 Linear combination fitting

## 4. 結果與討論

### 4.1 研究區域環境背景

本實驗的研究樣區為農業土壤到海岸濕地。在此區域中，磷的輸入源大多是因為農業活動，所以推測在農業活動較頻繁的時節，土壤或水體中磷的濃度會相對的提升。根據採樣之當日狀況，在 2014 年 1 月 (201401) 採樣當時，農地中並未種植作物，土壤乾燥；2014 年 3 月 (201403) 採樣當時，農地中已完成插秧，並且農地表層被水覆蓋；2014 年 6 月 (201406) 採樣當時，稻作成熟；2014 年 9 月 (201409) 採樣當時，第二獲的稻作正生長中；2014 年 11 月 (201411) 採樣當時，第二獲的稻作已收割完畢；2015 年 1 月 (201501) 採樣當時，農地狀態與 2014 年 1 月相同；2015 年 3 月 (201503) 採樣當時，部分農地已開始耕種。

根據訪問當地農民，每年一期稻作的種植時期為農曆節氣立春到雨水(2014 年為 2 月 4 日到 2 月 19 日)，收割時期為立夏到夏至(2014 年為 6 月 5 日到 6 月 21 日)；每年二期稻作的種植時期為大暑左右(2014 年為 7 月 23 日)，收割時期為小雪(2014 年為 11 月 22 日)。

渠道水流的流速(圖 19)，大多介於  $0.1 \sim 0.5 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$  之間，較慢的流速會有利水中顆粒的沉降。2014 年 11 月的流速最快，因為尚未進入乾旱期。2015 年 1 月的流速是最慢的，可能原因為長時間沒有降雨的緣故。其次為 2015 年 3 月，採樣當日下著小雨，加上部分農地已開始耕作，農田中水流流入渠道中，造成流速上升。渠道水流中顆粒流量(圖 20)，2015 年 3 月的流量是三個月份中最大的，大約比其

他兩個月高了兩倍到四倍，因為三月下雨天水量較大，R01 的流量較小，所以在每個月分的流量都是最低的。

本實驗在 2015 年 3 月 27 日到 2015 年 5 月 22 日在採樣點 M02、M01、M01-2 放置偵測電極(附錄一)，偵測項目包括溫度、pH、氧化還原電位，每十分鐘讀取一數據，由附圖 8 可見，濕地受到潮汐的影響，氧化還原電位有巨大的變化，一天當中可以從-352mv 到 95mv，如此劇烈的氧化還原可能會影響磷的物種變化。

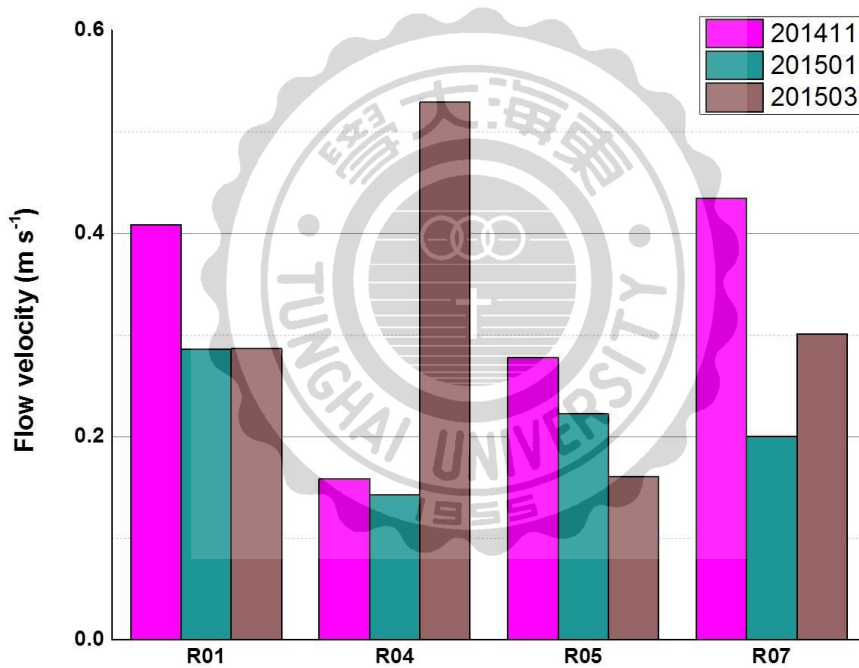


圖 19. 渠道水流流速



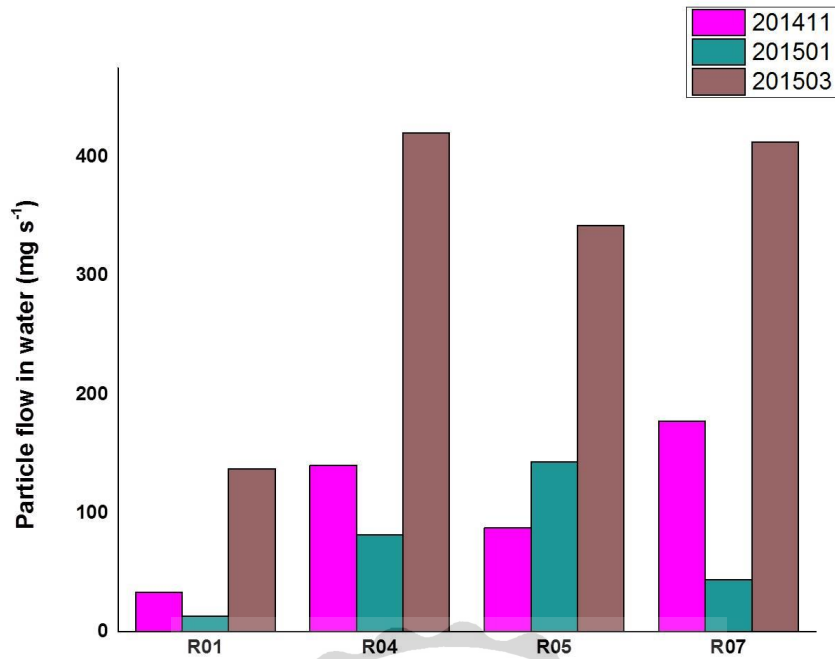


圖 20. 渠道水流中顆粒流量

## 4.2 磷的濃度

圖 21 中顯示了所採集的農地土壤樣品的總磷濃度。原先預期磷的含量會伴隨著農業活動的進行而有顯著的增加，根據訪問結果，在 2014 年的 2 月上旬到 11 月下旬，為農業活動頻繁的時期，期間會有多次的施肥，但是在 2014 年的 3 月、6 月、9 月 11 月，採集的樣品中，磷的濃度並沒有顯著的提升，所有樣品的總磷的濃度大約是介在 500~1000 mg kg<sup>-1</sup> 之間，R01-2、R02-2、R03-2 間濃度的差異也不大，可能是水流持續的流動，造成土壤表面的磷有流失的狀況。七個月採集渠道底泥樣品的總磷濃度表示在圖 22，在 2014 年 1 月的 R01 樣點，磷的含量非常的高，與其他月份同一樣點的濃度相差許多，可能當天在此樣點採集的底泥有人為因素的影響，渠道底泥磷的濃度相比



於農地土壤，前者的濃度皆較後者高，原因可能來自此排渠道上游常有垃圾與食物殘渣和不明物質流入研究區域，加上從農地流失的土壤匯入，這些物質沉積於渠道底部，所以渠道底泥的濃度會略高於農地土壤。渠道底泥的總磷濃度越往下游(越靠近濕地)濃度會有越來越低的趨勢，在每個月分皆有此濃度的趨勢，推測磷在水流動的過程中會逐漸沉積於渠道底部。濕地土壤的部分(圖 23)，在 2014 年 1 月的時候並未採集，在 2014 年 3 月時只採集了 M02 的樣品。在濕地中，總磷的濃度與農地土壤、渠道底泥相比相對的低，濃度皆低於  $500 \text{ mg kg}^{-1}$ ，推測此種現象的發生原因與潮汐變化有關，漲潮時海水淹沒濕地，這時從渠道流入濕地的水中磷會被大量的海水稀釋，加上海水是弱鹼性，會使得表面的鐵結合磷與鋁結合磷溶解度上升，造成大量的磷溶入海水當中，退潮時這些溶解到海水中的磷被帶走，磷從濕地流失被帶往海洋。以上之推測的磷移動機制皆與水流有關，因為水流可能承載了藉由逕流與淋溶作用而從土壤中帶出的顆粒，這些顆粒從上游被往下游帶，途中可能沉積成底泥或沖積到濕地，或是就這樣被帶往大海。所以本實驗也採集了水樣，從水樣中過濾出顆粒，將顆粒連同濾膜酸解(空白濾膜磷的濃度為 0)，濾膜上顆粒磷的濃度如圖 24。由圖可看出，磷的濃度從上游到下游呈現遞減的趨勢。此部分的磷含量是相當高的，遠遠高於土壤與底泥的濃度。由此可知，磷會經由逕流或淋溶作用從土壤或底泥中移出，然後會以懸浮顆粒的形式被水流傳遞，這些含有高濃度磷的顆粒，很可能會影響環境中磷的濃度變化與分布。

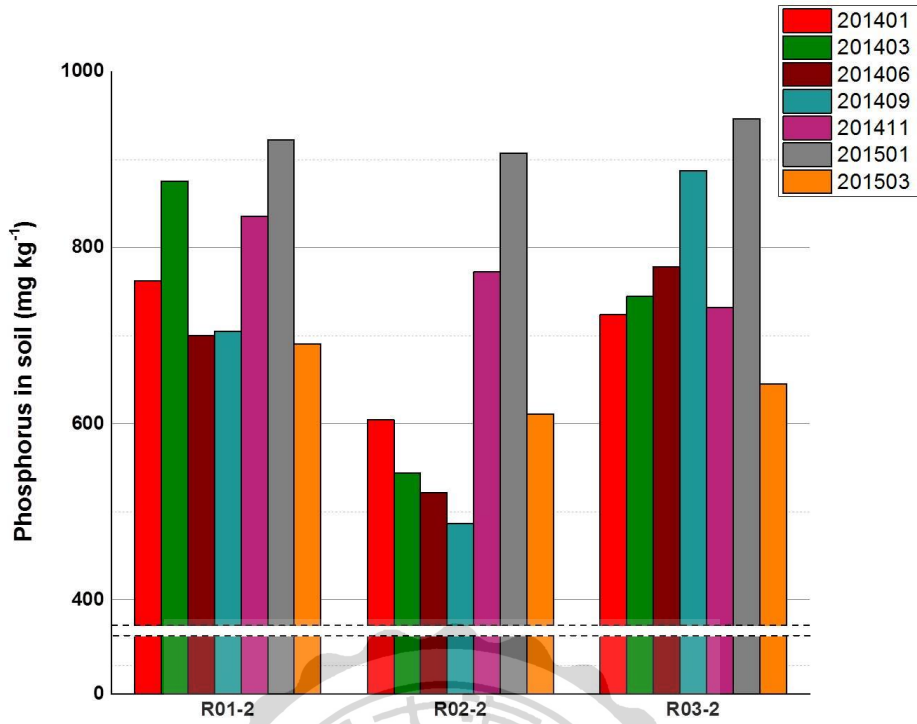


圖 21. 農地土壤的總磷濃度

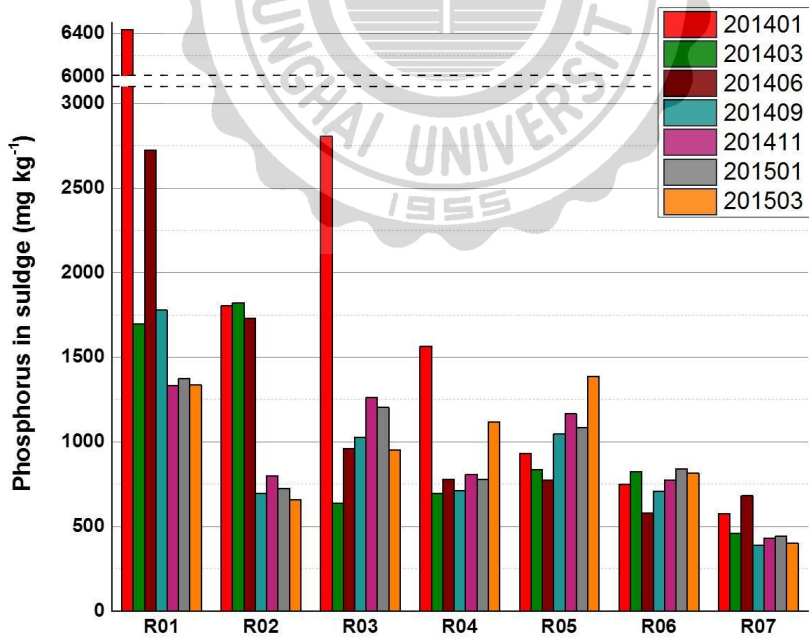


圖 22. 渠道底泥的總磷濃度

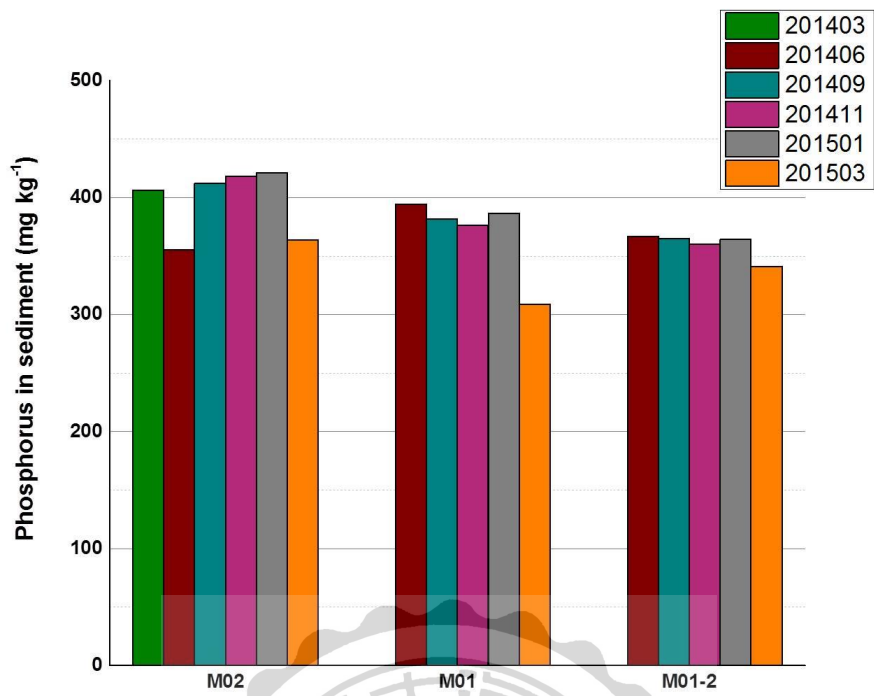


圖 23. 濕地土壤的總磷濃度

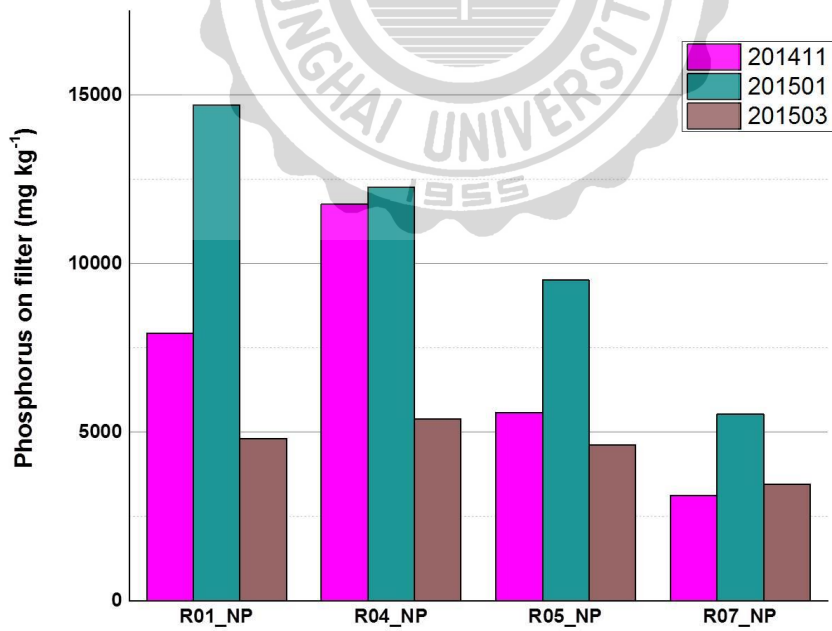


圖 24. 濾膜上顆粒磷的濃度

### 4.3 土壤與水樣 pH 值

pH 值的測定結果如圖 25、圖 26、圖 27 所示。由三張圖比較，可以看出 pH 值大多是介於 5~8 之間，說明磷肥對於植體的有效性可能較高。從上游到下游 pH 值有上升的趨勢，原因可能為潮間帶漲退潮，海水沖刷影響下游土壤的 pH 值，pH 值會影響磷的物種生成，一般海水為弱鹼性，推測可能會造成土壤中鈣結合磷的生成。

採集的水樣 pH 值如圖 28 所示。樣品的 pH 值範圍落在 7.6~8.0 之間，此一範圍屬於弱鹼性，故推測底泥中可能有鈣結合磷的產生。

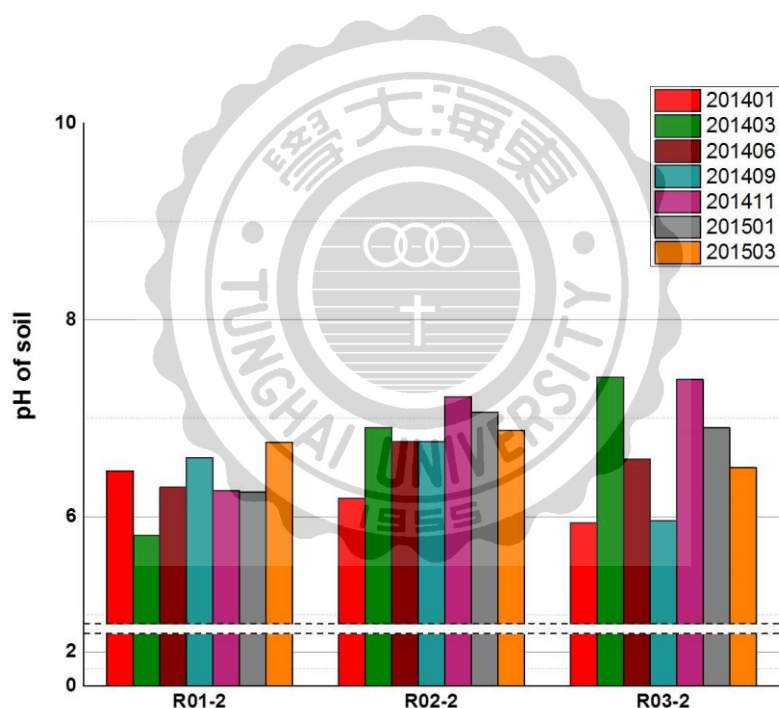


圖 25. 農地土壤的 pH 值

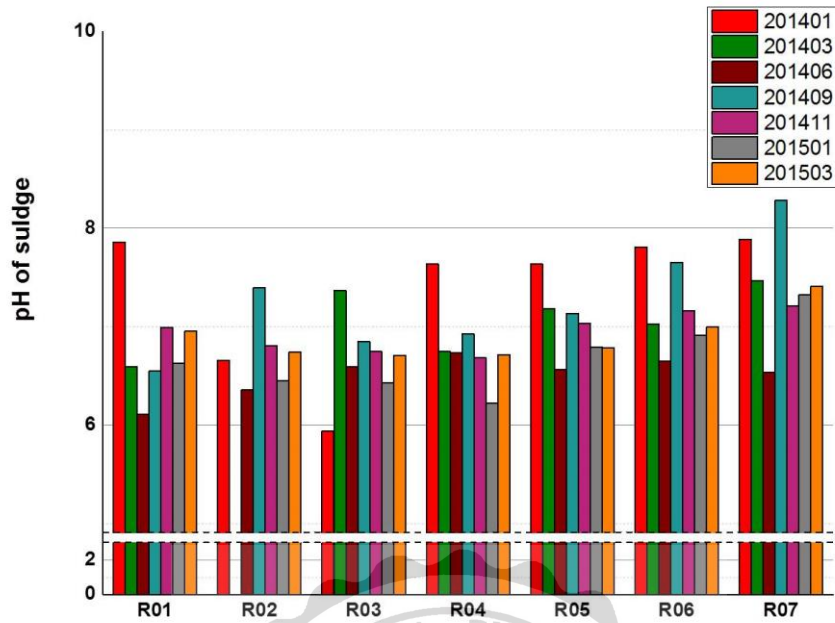


圖 26. 渠道底泥的 pH 值

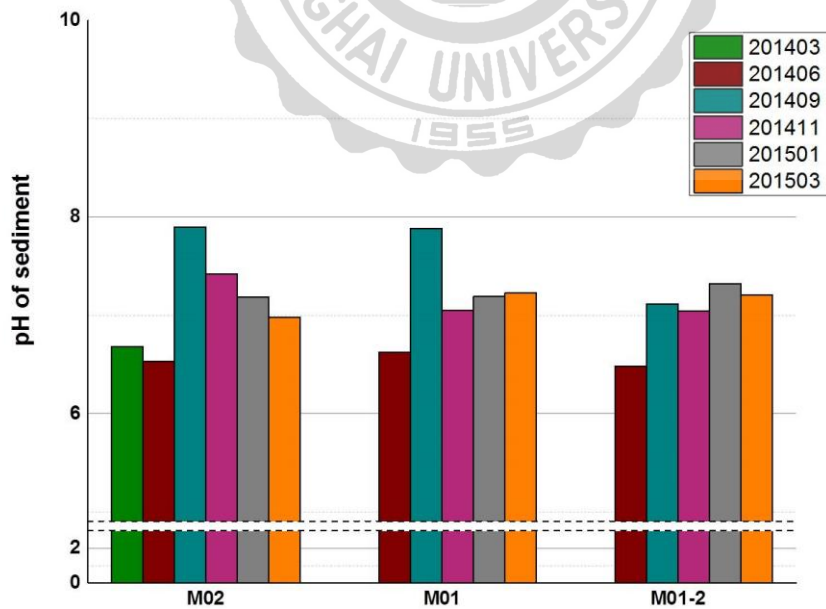


圖 27. 濕地土壤的 pH 值

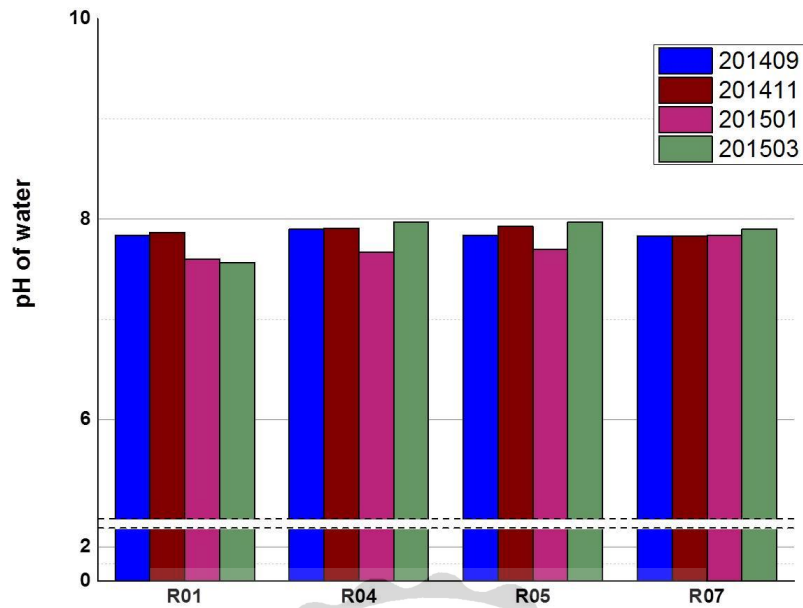


圖 28. 水樣的 pH 值

#### 4.4 化學序列萃取

2014 年 1 月、2014 年 3 月、2014 年 6 月、2014 年 9 月、2015 年 1 月，土壤樣品的化學序列萃取結果如表 9~表 13。鬆散結合磷是指土壤顆粒表面，水溶性且結構鬆散的磷，在以上五個月份的實驗結果中，測出的量是相當少的，除了 2014 年 1 月 R01 以外都低於 1%。鋁結合磷是指土壤樣品中沉澱或吸附在鋁顆粒上的  $PO_4$ ，在五個月份樣品的萃取結果中此項的含量介於 5%~20%之間。鐵結合磷是指土壤樣品中沉澱或吸附在鐵顆粒上的  $PO_4$ ，鐵結合磷在上游的濃度比較高，越往下游，濃度有遞減的趨勢，在五個月份樣品的萃取結果中都可以看到此趨勢。鈣結合磷是指土壤樣品中沉澱或吸附在鈣顆粒上的  $PO_4$ ，鈣結合磷在上游的濃度比較低，越往下游濃度遞增，在濕地佔的比例大約在 50%，五個

月份樣品的萃取結果中都可以看到此現象。水溶性還原鐵結合磷是指被氧化鐵表層給包覆住的鐵磷，在五個月的樣品中，所佔的比例大約在 0%~10% 左右。閉鎖鋁結合磷是指被氧化鐵表層給包覆住的鋁磷，五個月的樣品萃取結果，閉鎖鋁結合磷的量皆低於 1%。閉鎖鐵鋁結合磷是指被氧化鐵表層給包覆住的鐵磷與鋁磷，但是因為前一相已經將閉鎖鋁結合磷萃取完畢，所以此相只剩閉鎖鐵結合磷，五個月的樣品萃取結果，閉鎖鐵鋁結合磷所佔的比例皆在 0%~3% 之間。將經序列萃取程序後的樣品以土壤酸解的方法將尚未萃取出來的磷萃取出來，發現殘餘的磷非常多，最高可到達 74%。

表 9. 2014 年 1 月化學序列萃取結果

	*鬆散 結合磷	*鋁結 合磷	*鐵結 合磷	*鈣結 合磷	*水溶 性還原 鐵結合 磷	*閉鎖 鋁結合 磷	*閉鎖 鐵鋁結 合磷	殘餘磷
	%	%	%	%	%	%	%	%
R01	3.80	0.37	34.07	10.50	0.61	0.05	0.31	50.27
R01-2	0.00	4.96	16.69	27.15	5.41	0.01	3.41	42.37
R03	0.00	11.64	46.02	18.30	1.51	0.00	0.42	22.11
R03-2	0.00	11.72	16.16	18.78	4.03	0.00	1.48	47.83
R06	0.00	15.11	14.03	39.83	0.00	0.00	0.51	30.53
M01	0.00	5.15	4.07	14.21	2.59	0.00	0.11	73.87

\* 鬆散結合磷(water soluble and loosely bound phosphorus and exchangeable calcium)、鋁結合磷(aluminum phosphate)、鐵結合磷(iron phosphate)、鈣結合磷(calcium phosphate)、水溶性還原鐵結合磷(Reductant soluble iron phosphate)、閉鎖鋁結合磷(occluded aluminum phosphate)、閉鎖鐵鋁結合磷(occluded iron aluminum phosphate)

表 10. 2014 年 3 月化學序列萃取結果

	*鬆散 結合磷	*鋁結 合磷	*鐵結 合磷	*鈣結 合磷	*水溶 性還原 鐵結合 磷	*閉鎖 鋁結合 磷	*閉鎖 鐵鋁結 合磷	殘餘磷
	%	%	%	%	%	%	%	%
R01	0.00	16.72	38.63	29.63	7.07	0.00	1.25	6.70
R01-2	0.00	18.07	18.41	29.05	6.84	0.00	0.26	27.37
R03	0.00	6.18	19.88	24.24	13.06	0.00	0.72	35.92
R03-2	0.00	12.48	16.33	38.23	3.62	0.00	1.31	28.02
R06	0.00	15.90	29.20	37.77	6.72	0.00	0.40	10.02
M01	0.00	3.62	0.00	71.48	0.00	0.00	0.33	24.56

\* 鬆散結合磷(water soluble and loosely bound phosphorus and exchangeable calcium)、鋁結合磷(aluminum phosphate)、鐵結合磷(iron phosphate)、鈣結合磷(calcium phosphate)、水溶性還原鐵結合磷(Reductant soluble iron phosphate)、閉鎖鋁結合磷(occluded aluminum phosphate)、閉鎖鐵鋁結合磷(occluded iron aluminum phosphate)

表 11. 2014 年 6 月化學序列萃取結果

	*鬆散 結合磷	*鋁結 合磷	*鐵結 合磷	*鈣結 合磷	*水溶 性還原 鐵結合 磷	*閉鎖 鋁結合 磷	*閉鎖 鐵鋁結 合磷	殘餘磷
	%	%	%	%	%	%	%	%
R01	0.47	7.55	52.97	11.27	1.32	0.21	1.01	25.19
R01-2	0.68	11.27	23.02	34.71	4.48	0.19	2.73	22.92
R03	0.74	12.80	25.84	32.26	3.28	0.43	1.08	23.58
R03-2	0.91	10.95	19.21	27.93	4.55	0.61	2.32	33.53
R06	0.00	16.62	22.18	28.56	3.50	0.00	1.01	28.13
M01	0.00	11.09	12.13	47.43	4.11	0.00	0.00	25.25

\* 鬆散結合磷(water soluble and loosely bound phosphorus and exchangeable calcium)、鋁結合磷(aluminum phosphate)、鐵結合磷(iron phosphate)、鈣結合磷(calcium phosphate)、水溶性還原鐵結合磷(Reductant soluble iron phosphate)、閉鎖鋁結合磷(occluded aluminum phosphate)、閉鎖鐵鋁結合磷(occluded iron aluminum phosphate)



表 12. 2014 年 9 月化學序列萃取結果

	*鬆散 結合磷	*鋁結 合磷	*鐵結 合磷	*鈣結 合磷	*水溶 性還原 鐵結合 磷	*閉鎖 鋁結合 磷	*閉鎖 鐵鋁結 合磷	殘餘磷
	%	%	%	%	%	%	%	%
R01	0.00	10.86	34.71	25.84	3.78	0.00	0.39	24.42
R01-2	0.00	16.56	15.51	24.47	3.05	0.00	0.50	39.91
R03	0.00	20.25	28.83	28.23	0.03	0.00	0.17	22.49
R03-2	0.00	12.40	21.97	27.59	4.12	0.00	1.64	32.28
R06	0.00	20.11	24.48	29.59	9.98	0.00	0.21	15.63
M01	0.00	1.55	0.00	50.84	17.21	0.00	0.00	30.40

\* 鬆散結合磷(water soluble and loosely bound phosphorus and exchangeable calcium)、鋁結合磷(aluminum phosphate)、鐵結合磷(iron phosphate)、鈣結合磷(calcium phosphate)、水溶性還原鐵結合磷(Reductant soluble iron phosphate)、閉鎖鋁結合磷(occluded aluminum phosphate)、閉鎖鐵鋁結合磷(occluded iron aluminum phosphate)

表 13. 2015 年 1 月化學序列萃取結果

	*鬆散 結合磷	*鋁結 合磷	*鐵結 合磷	*鈣結 合磷	*水溶 性還原 鐵結合 磷	*閉鎖 鋁結合 磷	*閉鎖 鐵鋁結 合磷	殘餘磷
	%	%	%	%	%	%	%	%
R01	0.00	18.65	25.27	29.07	0.00	0.00	0.38	26.62
R01-2	0.00	9.53	25.42	32.75	0.00	0.00	1.63	30.67
R03	0.00	20.36	26.13	19.75	0.00	0.00	0.18	33.58
R03-2	0.00	13.25	15.11	42.41	0.00	0.06	1.42	27.76
R06	0.00	14.68	20.53	40.22	0.00	0.00	0.39	24.18
M01	0.00	11.09	15.24	45.73	12.66	0.00	0.25	15.02

\* 鬆散結合磷(water soluble and loosely bound phosphorus and exchangeable calcium)、鋁結合磷(aluminum phosphate)、鐵結合磷(iron phosphate)、鈣結合磷(calcium phosphate)、水溶性還原鐵結合磷(Reductant soluble iron phosphate)、閉鎖鋁結合磷(occluded aluminum phosphate)、閉鎖鐵鋁結合磷(occluded iron aluminum phosphate)

#### 4.5 XANES 分析結果

圖 29 為 Linear combination fitting 結果的圖，圖中藍線為 XANES

分析樣品得到的結果，綠色、紫色、黃色、咖啡色為標準品的 XANES 光譜，標準品的光譜依照各自比例總和，得到的就是紅色的線，Linear combination fitting 的結果，紅色的線與藍色線越相似，則分析出樣品的準確性就越高。

2014 年 1 月、2014 年 3 月、2014 年 6 月、2014 年 11 月、2015 年 1 月、2015 年 3 月的土壤與濾膜顆粒樣品的 XANES 分析的結果如表 14~表 19。從表中可得知，六個月的結果中鋁結合磷所佔的比例並沒有隨著地理位置的改變有趨勢上的變化，這樣的一個現象與化學序列萃取是相同的，但是與化學序列萃取不同的是，鋁結合磷占了大多數樣品 50% 以上的比例，例如 2014 年 1 月的 R01-2 樣品，使用化學序列萃取萃取出的鋁結合磷只佔了大約 5% 的比例，然而使用 XANES 分析的結果鋁結合磷佔了 75% 的比例，是化學序列萃取結果的 15 倍；土壤中鋁結合磷的物種分析結果包含了  $\text{AlPO}_4$ 、磷氫氧化鋁、Varicite ( $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、P-Boehmite (磷吸附在鋁礦物 Boehmite 上)，表格中鋁結合磷為以上各物種含量的加總。

而鐵結合磷的物種分析結果包含了 P-ferrihydrite (磷吸附在氧化鐵的礦物上)、 $\text{FePO}_4$ 、Vivianite ( $\text{Fe}^{2+}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、P-Strengite (磷吸附在氧化鐵礦物 Strengite 上)，表格中鐵結合磷為以上各物種含量的加總；鐵結合磷的含量從上游到下游呈現遞減的趨勢，2014 年 1 月(表 14)從 R01 到 R06 大約減少了 40%，2014 年 3 月(表 15) 從 R01 到 R06 大約減少了 20%。在化學序列萃取的結果中 2014 年 1 月(表 9) 從 R01 到 R06 大約減少了 20%，在 2014 年 3 月(表 10)從 R01 到 R06 大約減少了 10%，上游的比例大約高於下游 10%~40%。

而鈣結合磷的物種分析結果包含了 Monetite ( $\text{CaHPO}_4$ )、Octacalcium phosphate ( $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、Apatite (磷酸鹽鈣礦物)，

表格中鈣結合磷為以上各物種含量的加總；鈣結合磷的含量從上游到下游呈現遞增的趨勢，2014年1月(表 14)從 R01 到 R06 大約增加了 25%，2014年3月(表 15) 從 R01 到 R06 大約增加了 36%。在化學序列萃取的結果中 2014年1月(表 9)從 R01 到 R06 大約增加了 30%，在 2014年3月(表 10)從 R01 到 R06 大約增加了 9%。

值得一提的是，濾膜上的顆粒全部都是鐵結合磷，這說明鐵結合磷在磷傳輸中扮演重要的角色，以鐵為基質進行的磷傳輸也在亞馬遜河流域被發現 (Berner and Rao,1994)。

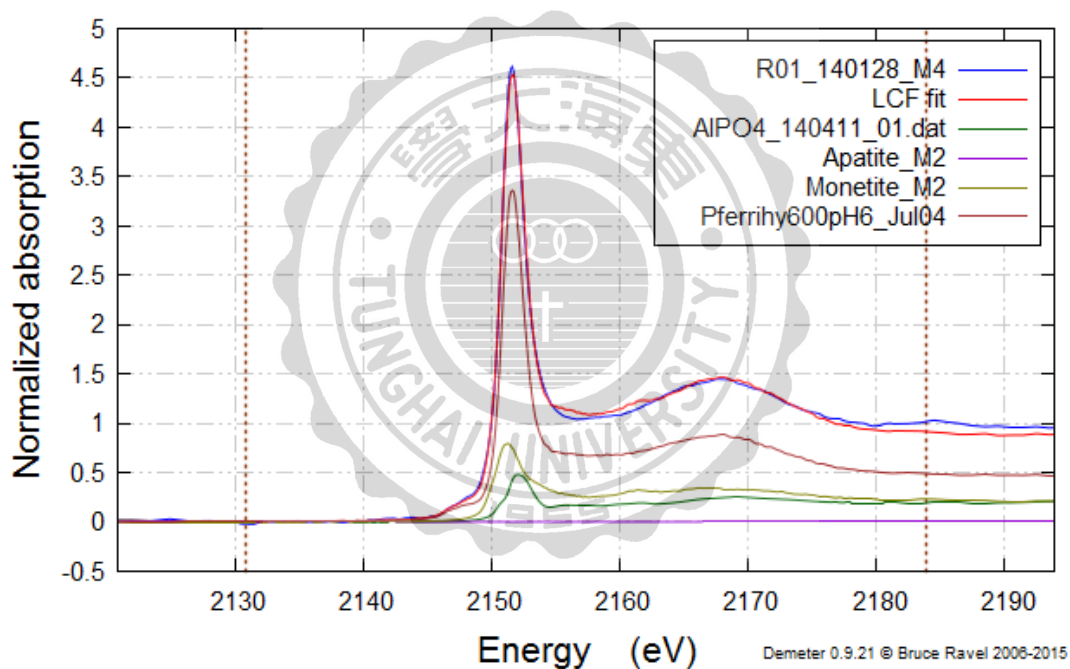


圖 29. 樣品 R01\_1401 Linear combination fitting 結果

表 14. 2014 年 1 月 XANES 分析結果

	鋁結合磷 <sup>森</sup>	鐵結合磷 <sup>※</sup>	鈣結合磷 <sup>◆</sup>	有機磷 <sup>★</sup>	R-factor <sup>▲</sup>
	%	%	%	%	
R01	26.4	55.4	18.2	0	0.00067
R01-2	75.5	0	24.5	0	0.01313
R02	10.3	85.3	4.4	0	0.00072
R02-2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
R03	21	79	0	0	0.00104
R03-2	18.9	30.6	0	50.4	0.01835
R04	82.8	14	3.3	0	0.01004
R05	59.8	36.9	3.3	0	0.0378
R06	45.6	12	42.4	0	0.02759
R07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	

<sup>森</sup>磷與鋁結合形成的礦物。 <sup>※</sup>磷與鐵結合形成的礦物。 <sup>◆</sup>磷與鈣結合形成的礦物。

<sup>★</sup>含有碳-磷鍵的有機化合物。 <sup>▲</sup>表示每個數據點與 LCF 結果失配的量度。

\* 濾膜上的顆粒。 N.D.: 光譜 S/N ratio 不夠高無法分析。

表 15. 2014 年 3 月 XANES 分析結果

	鋁結合磷	鐵結合磷 <sup>+</sup>	鈣結合磷	有機磷	R-factor
	%	%	%	%	
R01	69.6	30.4	0	0	0.00314
R01-2	59	41	0	0	0.03156
R02	0	62.3	11.6	26.1	0.00118
R02-2	59.1	40.1	0.9	0	0.01387
R03	71.6	0	0	28.4	0.01202
R03-2	67.3	0	32.7	0	0.01217
R04	84.9	15.1	0	0	0.00885
R05	83.3	16.7	0	0	0.00755
R06	53.2	7.5	39.3	0	0.0168
R07	63.6	0	36.3	0	0.01109
M02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	

<sup>森</sup>磷與鋁結合形成的礦物。 <sup>※</sup>磷與鐵結合形成的礦物。 <sup>◆</sup>磷與鈣結合形成的礦物。

<sup>★</sup>含有碳-磷鍵的有機化合物。 <sup>▲</sup>表示每個數據點與 LCF 結果失配的量度。

\* 濾膜上的顆粒。 N.D.: 光譜 S/N ratio 不夠高無法分析。

表 16. 2014 年 6 月 XANES 分析結果

	鋁結合磷	鐵結合磷	鈣結合磷	有機磷	R-factor
	%	%	%	%	
R01	70.1	22.9	0.7	0	0.01075
R01-2	66.5	33.5	0	0	0.02589
R02	50.1	0	32.3	17.6	0.0092
R02-2	56.7	43.3	0	0	0.03588
R03	65.9	22.6	11.5	0	0.01178
R03-2	44.1	45.9	10	0	0.01523
R04	44	44.2	0	11.8	0.01096
R05	98.9	0	1	0	0.01117
R06	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
R07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
M02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
M01	44.5	10.1	45.3	0	0.05576
M01-2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	

♣磷與鋁結合形成的礦物。 \*磷與鐵結合形成的礦物。 ◆磷與鈣結合形成的礦物。

★含有碳-磷鍵的有機化合物。 ▲表示每個數據點與 LCF 結果失配的量度。

\* 濾膜上的顆粒。 N.D.: 光譜 S/N ratio 不夠高無法分析。

表 17. 2014 年 11 月 XANES 分析結果

	鋁結合磷	鐵結合磷	鈣結合磷	有機磷	R-factor
	%	%	%	%	
R01	75.3	0	24.7	0	0.03396
R01-2	6.9	52	0	41.1	0.05854
R03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
R03-2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
R06	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
M01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
R01_NP*	0	100	0	0	0.06649
R04_NP*	0	100	0	0	0.05518
R05_NP*	0	100	0	0	0.08621
R07_NP*	0	100	0	0	0.11162

♣磷與鋁結合形成的礦物。 \*磷與鐵結合形成的礦物。 ◆磷與鈣結合形成的礦物。

★含有碳-磷鍵的有機化合物。 ▲表示每個數據點與 LCF 結果失配的量度。

\* 濾膜上的顆粒。 N.D.: 光譜 S/N ratio 不夠高無法分析。

表 18. 2015 年 1 月 XANES 分析結果

	鋁結合磷	鐵結合磷	鈣結合磷	有機磷	R-factor
	%	%	%	%	
R01	72.2	0	27.8	0	0.07799
R01-2	41.3	13.1	0	45.6	0.01339
R03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
R03-2	0	62.1	37.9	0	0.16608
R06	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
M01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
R01_NP*	0	100	0	0	0.03215
R04_NP*	0	100	0	0	0.08278
R05_NP*	0	100	0	0	0.05118
R07_NP*	0	100	0	0	0.16238

♣磷與鋁結合形成的礦物。 ※磷與鐵結合形成的礦物。 ◆磷與鈣結合形成的礦物。

★含有碳-磷鍵的有機化合物。 ▲表示每個數據點與 LCF 結果失配的量度。

\* 濾膜上的顆粒。 N.D.:光譜 S/N ratio 不夠高無法分析。

表 19. 2015 年 3 月 XANES 分析結果

	鋁結合磷	鐵結合磷	鈣結合磷	有機磷	R-factor
	%	%	%	%	
R01	62.3	11.1	26.5	0	0.08387
R01-2	16.1	38.2	0	45.6	0.09352
R03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
R03-2	38	0	62	0	0.14201
R06	69.6	26.1	4.3	0	0.20795
M01	0	0	100	0	0.41399
R01_NP*	0	24.5	0	75.5	0.0706
R04_NP*	0	100	0	0	0.05238
R05_NP*	0	100	0	0	0.07702
R07_NP*	0	100	0	0	0.05057

♣磷與鋁結合形成的礦物。 ※磷與鐵結合形成的礦物。 ◆磷與鈣結合形成的礦物。

★含有碳-磷鍵的有機化合物。 ▲表示每個數據點與 LCF 結果失配的量度。

\* 濾膜上的顆粒。 N.D.:光譜 S/N ratio 不夠高無法分析。

#### 4.6 土壤中鋁、鐵、鈣濃度

土壤中的鋁的濃度大約介於  $7500 \text{ mg kg}^{-1}$ ~ $15000 \text{ mg kg}^{-1}$  之間，鋁的濃度並沒有隨著地理位置的改變有趨勢上的變化，化學序列萃取和 XANES 分析出的結果中，鋁結合磷在土壤中的比例有此相同的現象。鐵的濃度大多介於  $20000 \text{ mg kg}^{-1}$ ~ $45000 \text{ mg kg}^{-1}$  之間，在渠道底泥的鐵濃度比農地和濕地高，而且濃度有從上游往下游遞減的變化，化學序列萃取和 XANES 分析中，鐵結合磷在土壤中的比例也有此相同的變化趨勢。鈣的濃度大多低於  $1500 \text{ mg kg}^{-1}$ ，並沒有趨勢上的變化，與化學序列萃取和 XANES 分析中，土壤鈣結合磷比例有從上游往下游遞增的變化趨勢不相同。

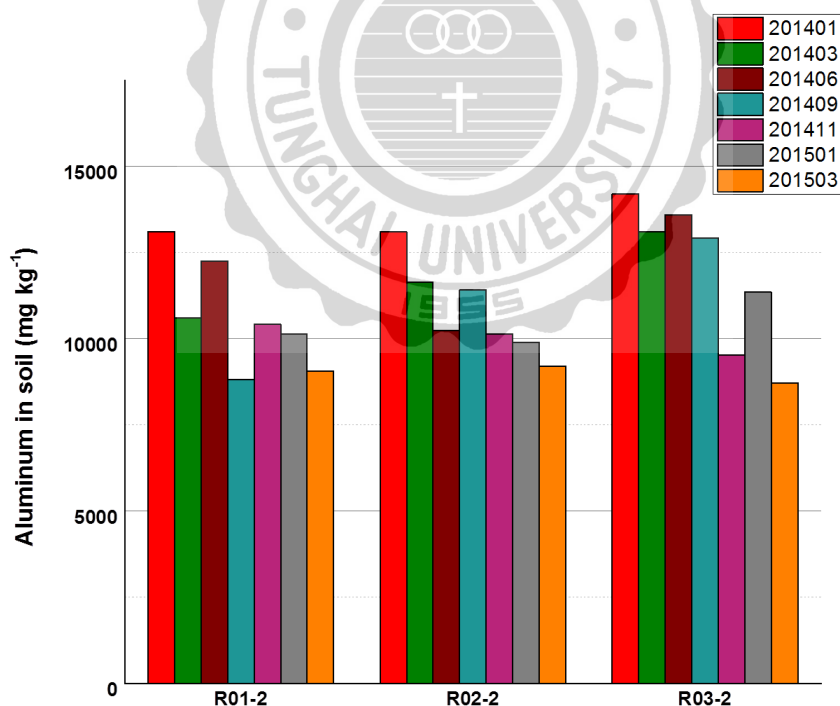


圖 30. 農地土壤的總鋁濃度

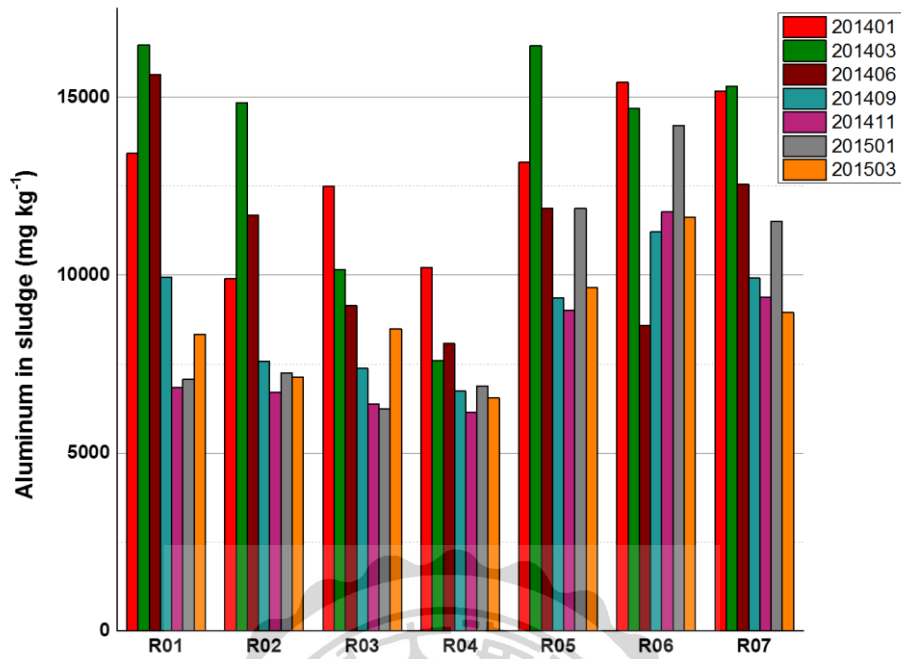


圖 31. 渠道底泥的總鋁濃度

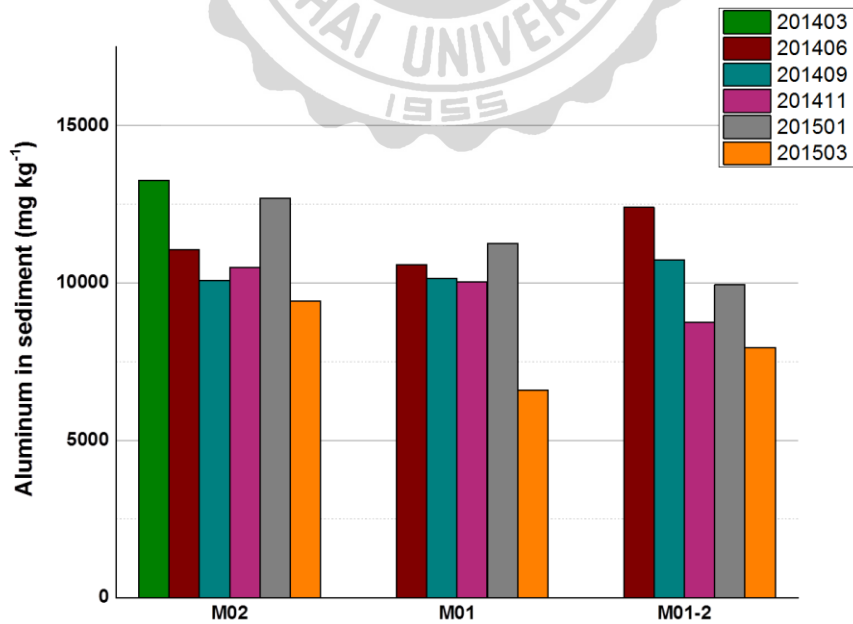


圖 32. 濕地土壤的總鋁濃度



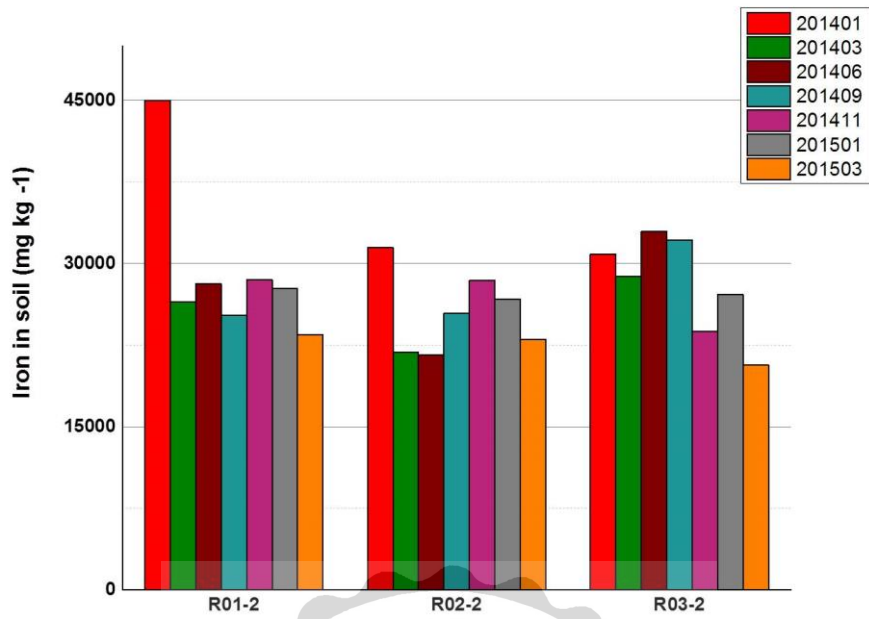


圖 33. 農地土壤的總鐵濃度

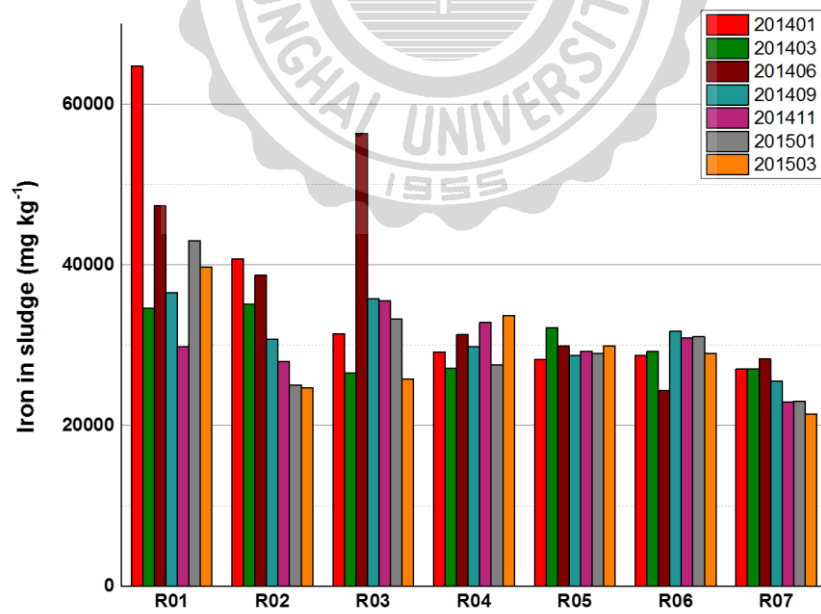


圖 34. 渠道底泥的總鐵濃度

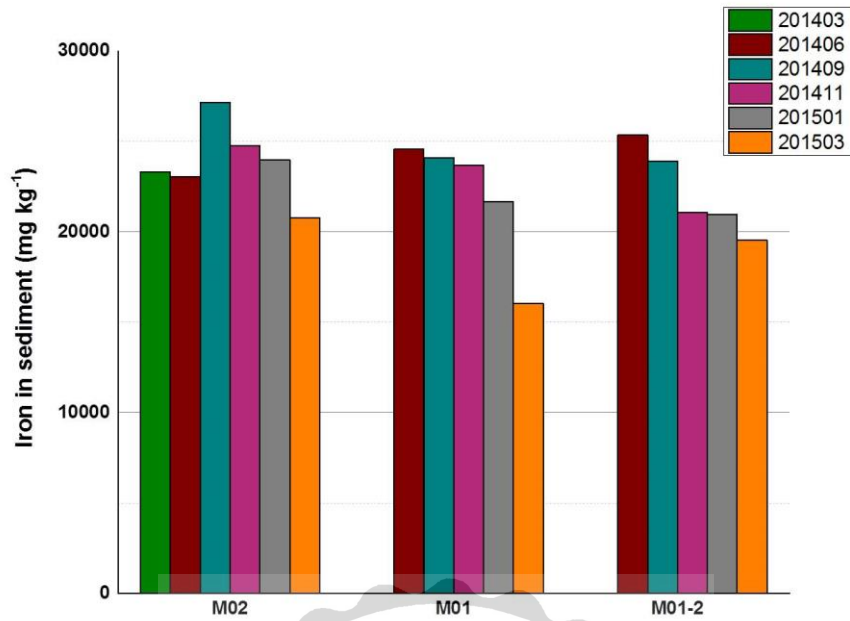


圖 35. 濕地土壤的總鐵濃度

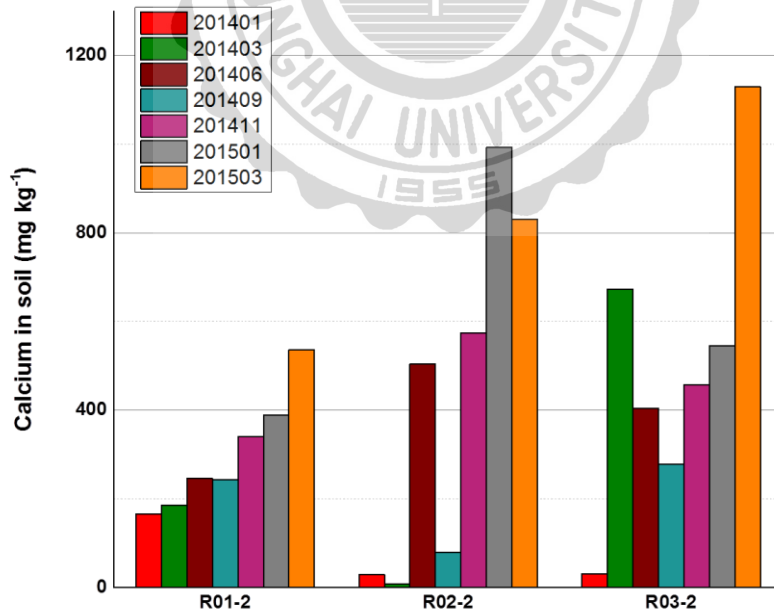


圖 36. 農地土壤的總鈣濃度

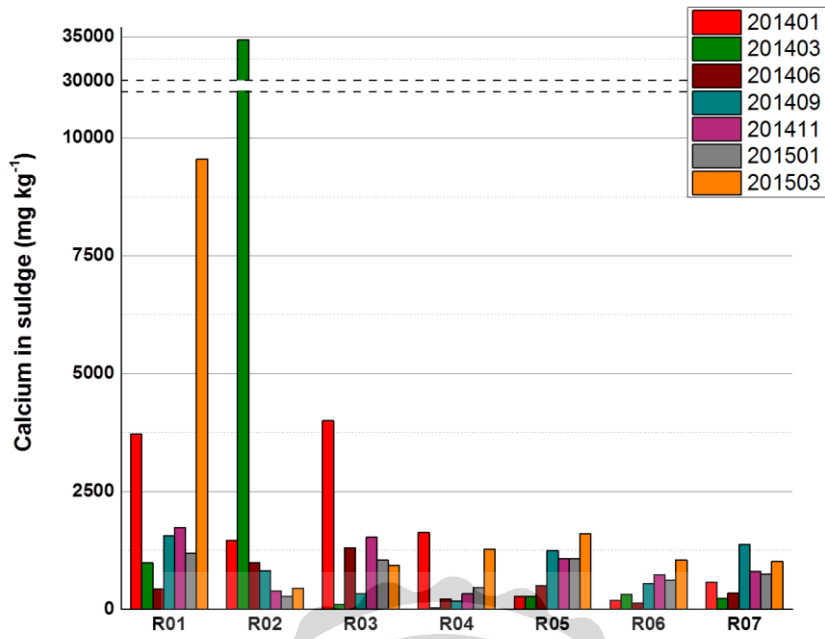


圖 37. 渠道底泥的總鈣濃度

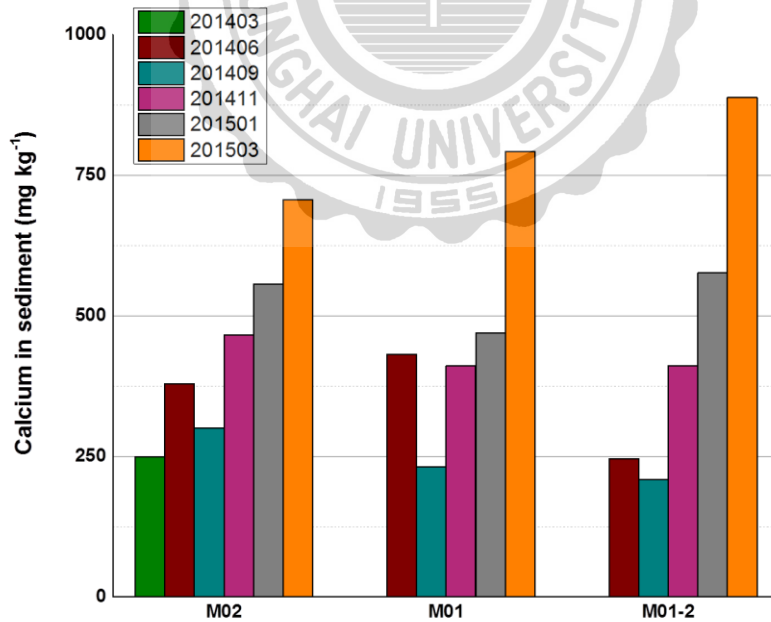


圖 38. 濕地土壤的總鈣濃度

#### 4.7 化學序列萃取與 XANES 分析結果比較

圖 39~圖 41 是將 2014 年 1 月的化學序列萃取的結果與 XANES 分析的結果作線性回歸，以比較兩者之間的相關性。化學序列萃取的結果中，將鋁結合磷與閉鎖鋁結合磷的比例相加，鐵結合磷與水溶性還原鐵磷和閉鎖鐵鋁結合磷的比例相加。

由圖 39 可見，鋁結合磷的結果線性不佳，表示化學序列萃取的結果與 XANES 分析的結果差異很大。鐵結合磷的結果(圖 40)線性非常好， $R^2$  值高達 0.9952，表示化學序列萃取的結果與 XANES 分析的結果的趨勢非常相近；鈣結合磷的結果(圖 41) 線性回歸  $R^2$  值為 0.8838，雖然不像鐵結合磷有如此高的線性，但是兩者的結果趨勢也是相近的。

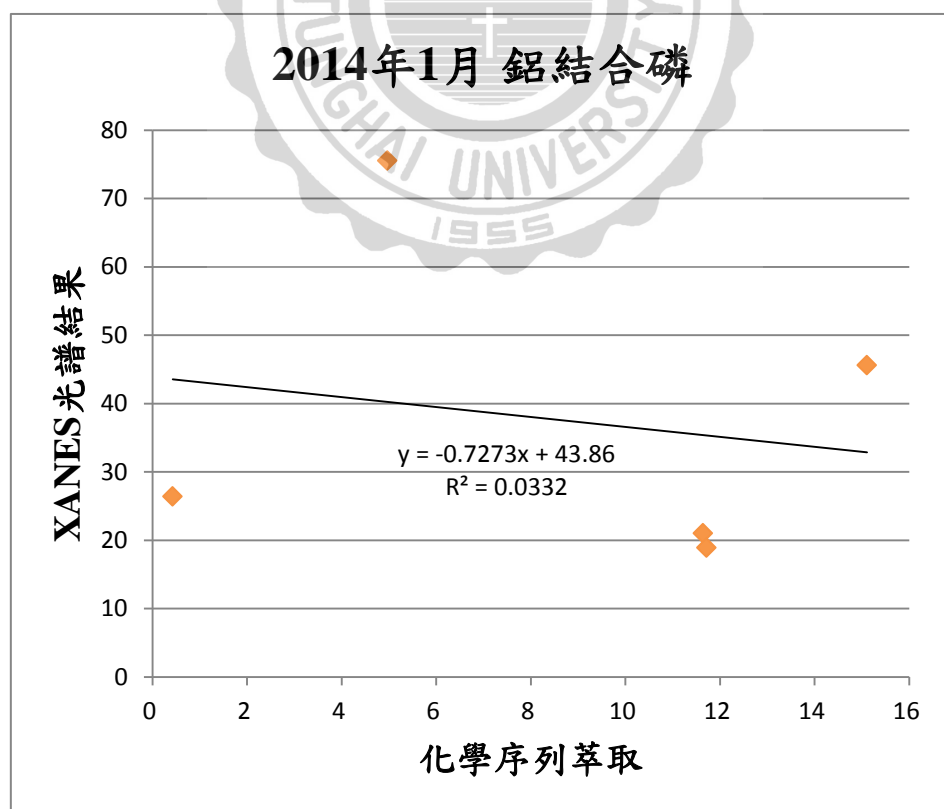


圖 39. 2014 年 1 月鋁結合磷序列萃取與 XANES 分析結果線性回歸

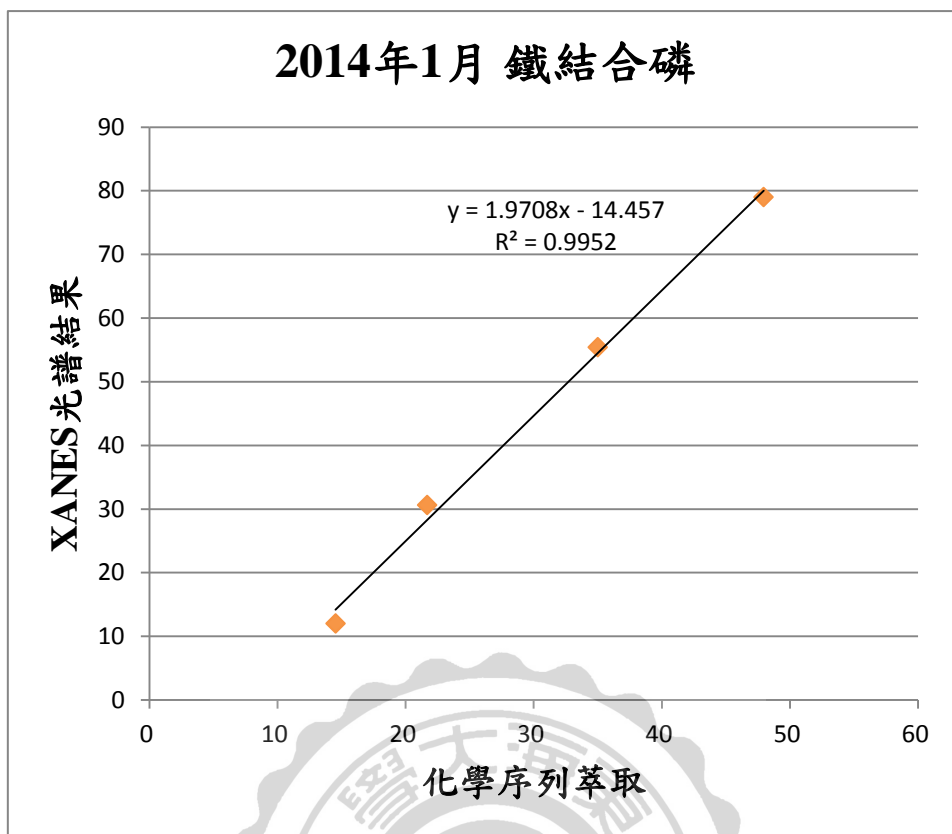


圖 40. 2014 年 1 月鐵結合磷序列萃取與 XANES 分析結果線性回歸

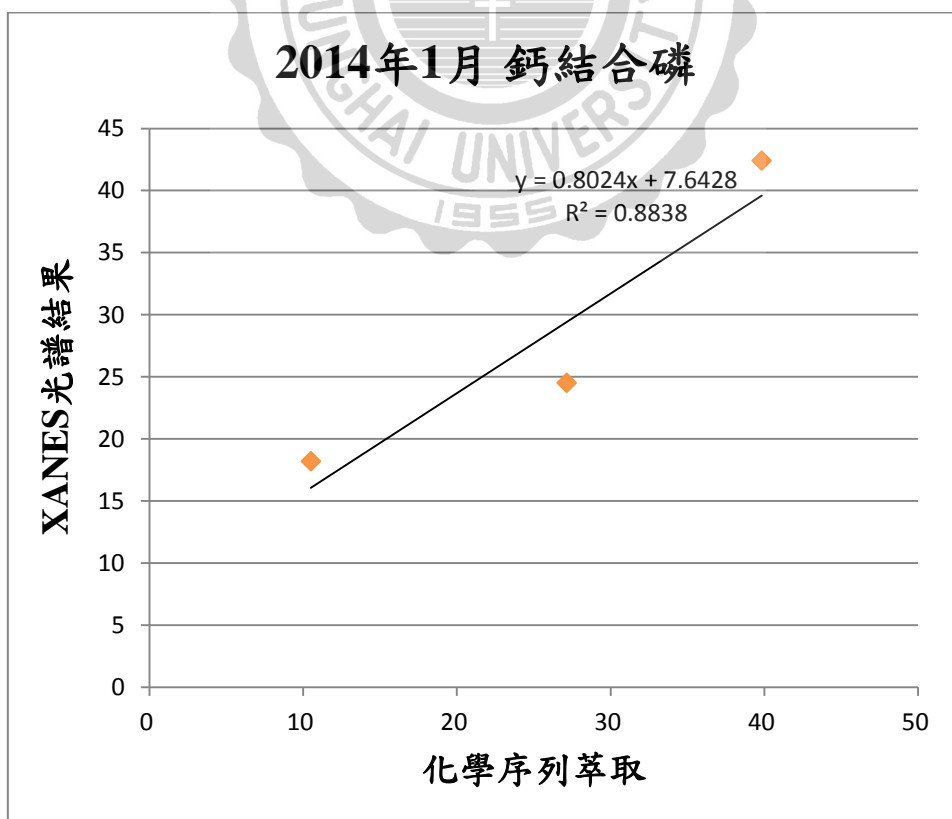


圖 41. 2014 年 1 月鈣結合磷序列萃取與 XANES 分析結果線性回歸

## 5. 討論

從陸地到海洋磷是藉由河流傳輸，其中超過 90% 的磷是以顆粒的型態被傳輸(Ruttenberg, 2003)，根據 XANES 光譜分析的結果，在濾膜上收集的顆粒主要皆為鐵結合磷，表示鐵結合磷在河水中主要被傳輸，何種的原因造成如此的現象?推測與鐵的氧化還原有關，還原態的鐵 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 是非常易溶於水的，若  $\text{Fe}^{2+}$  在氧化的條件下被氧化為  $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{Fe}^{3+}$  容易與  $\text{PO}_4$  形成顆粒和膠體 (圖 42)，當這些顆粒和膠體到了還原的條件下  $\text{Fe}^{3+}$  被還原為  $\text{Fe}^{2+}$ ，原先被  $\text{Fe}^{3+}$  所固定的  $\text{PO}_4$  被釋放出來，到了氧化條件下， $\text{Fe}^{2+}$  再度被氧化為  $\text{Fe}^{3+}$ ，如此的循環；而水稻田種植時，土壤表面會覆蓋一層水，土壤因此與空氣與空氣隔絕，如此一來缺氧的條件達成，可能會造成鐵的還原，釋放出的  $\text{Fe}^{2+}$  到了水的表面，又再度被氧化為  $\text{Fe}^{3+}$ ，遇到  $\text{PO}_4$  形成顆粒，隨著農地排水排入渠道中，再沿著渠道流向濕地。

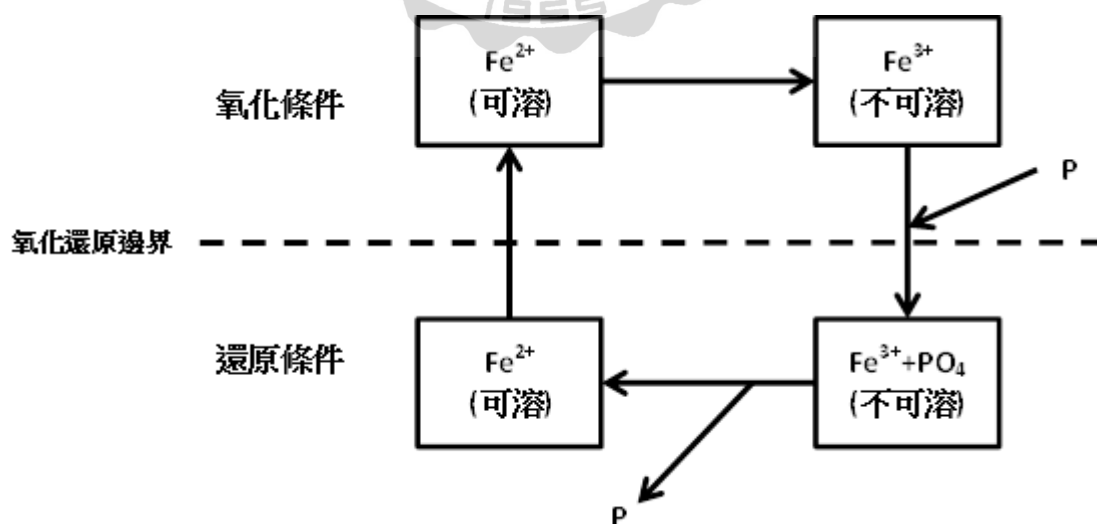


圖 42. 鐵的轉化與磷的吸收與釋放示意圖

根據圖 2 顯示，pH 值會影響不同物種磷的溶解度，根據土壤 pH 值的測定結果，pH 值從上游往下游有遞增的趨勢，在上游 pH 值較低，鈣磷的溶解度較高，所以上游土壤中的鈣結合磷較少，鐵結合磷在 pH 值較低的時候溶解度較低，所以上游的鐵結合磷較多；當這些承載著鐵磷顆粒的河水來到濕地，弱鹼性的海水會使得鐵結合磷的顆粒溶解，此外會使得鈣結合磷生成，在弱鹼性的 pH 值範圍，鈣結合磷的溶解度變低，變得容易沉澱，所以下游土壤中的鈣結合磷較多，所以鐵結合磷從上游往下游濃度有遞減的趨勢，鈣結合磷從上游往下游濃度有遞增的趨勢。土壤中鐵、鋁、鈣的濃度也可能會影響磷的物種，鋁結合磷的比例與鋁的濃度同樣沒有趨勢，鐵結合磷的趨勢與鐵含量有相同的趨勢，同樣皆是上游的濃度比較高，越往下游濃度越低，鈣的濃度與鈣結合磷沒有相似的趨勢，此現象表明，土壤中磷的物種與鐵的含量有關。

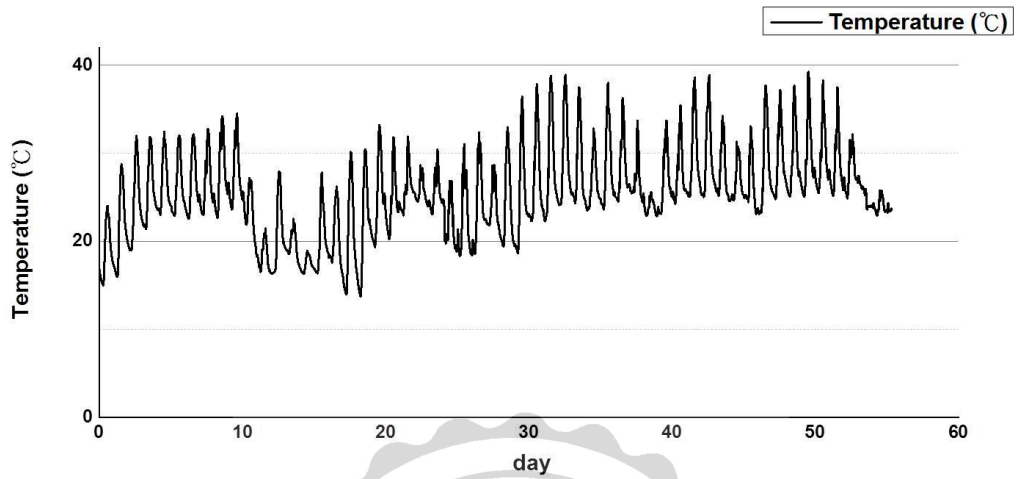
本研究使用化學序列萃取與 XANES 光譜兩種方法分析磷的物種，雖然經過線性回歸的結果，發現鐵結合磷和鈣結合磷，使用兩種方法得到的結果相關性是高的，但是在鋁磷的部分相關性非常的低，可能是鋁結合磷的光譜特徵較不明顯，不像鐵結合磷的 Pre-white line peak 與鈣結合磷階梯狀的 White line 形狀，所以在分析時增加了不確定性，但是分析的結果傾向於相信 XANES 光譜，因為化學序列萃取的回收率不佳，有太多殘餘的磷沒有被萃取出來，而且實驗過程中多次的轉移萃取液，過程中會造成少許樣品的損失，可能導致最後在濃度推算時容易有誤差，而且萃取液皆為高鹽類的溶液，在 ICP-AES 的測定過程中會影響基線，會使基線出現雜訊干擾，由於序列萃取的不確定因素太多，所以選擇相信 XANES 光譜分析的結果。

## 6. 結論

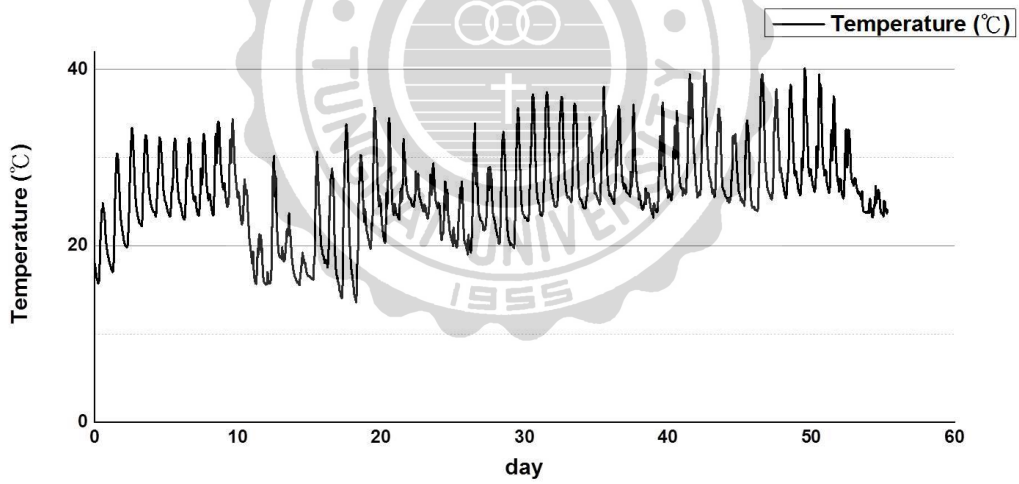
1. 受到海水的影響，濕地土壤的 pH 值相對農地土壤與渠道底泥是比較高的，磷的物種會受到 pH 值影響，在 pH 較低的地方鈣結合磷的含量較少，鐵結合磷的含量較多；在 pH 較高的地方鈣結合磷的含量較多，鐵結合磷的含量較少。
2. 從陸地到海洋磷是藉由河流傳輸，其中超過 90% 的磷是以顆粒的型態被傳輸，這些磷的顆利物種大部分都是鐵結合磷，其原因為水稻的種植方法與渠道底泥因為水將土壤與空氣隔絕形成土壤與底泥缺氧的狀態，造成土壤中的  $\text{Fe}^{3+}$  還原為  $\text{Fe}^{2+}$ ，可溶的  $\text{Fe}^{2+}$  還原為  $\text{Fe}^{3+}$  再與水中的  $\text{PO}_4$  結合，就是水中鐵結合磷的顆粒。
3. 鋁結合磷的含量在地域上沒有趨勢變化，而且含量不受 pH 值或是氧化與還原條件的影響。
4. 化學序列萃取(Chang and Jackson,1957) 與使用 XANES 光譜分析物種含量的結果，雖然在鐵結合磷與鈣結合磷有相近的趨勢，但是鋁結合磷的結果在這兩種方法得到的結果並不相似，因為化學序列萃取在回收率的表現是不好的，加上過程中有不少不確定的干擾因素，所以化學序列萃作物種的結果有待商榷，XANES 光譜是比較好的方法。



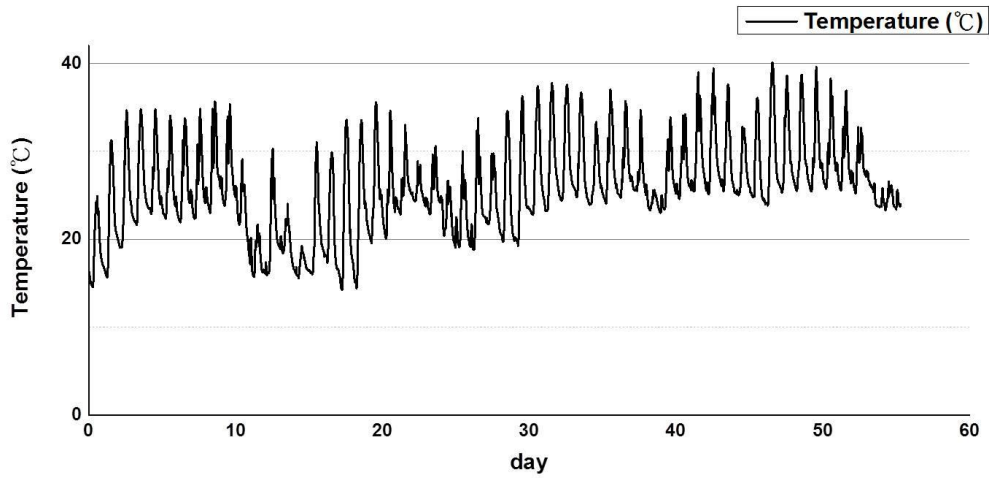
## 7. 附錄



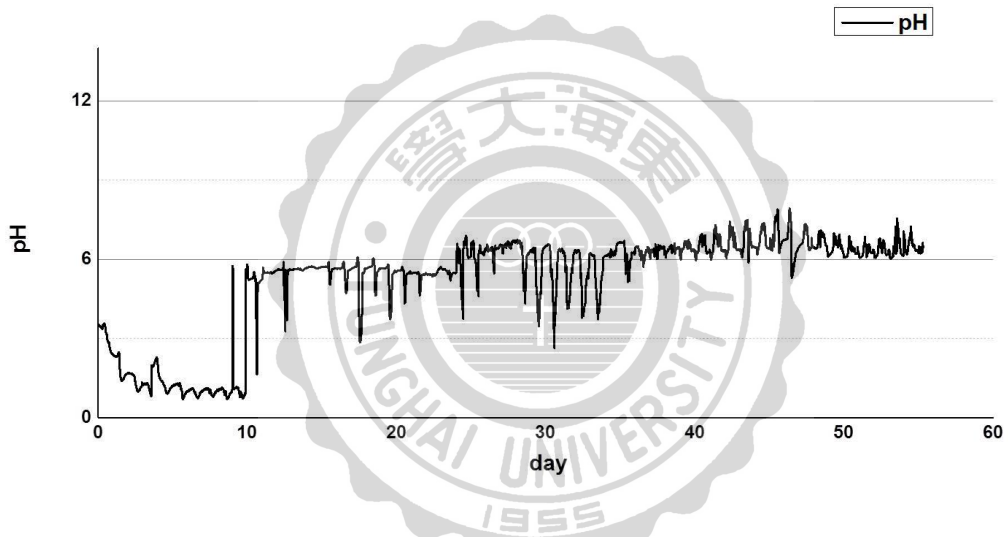
附圖 1. M02 於 2015 年 3 月 27 日~2015 年 5 月 22 日之溫度



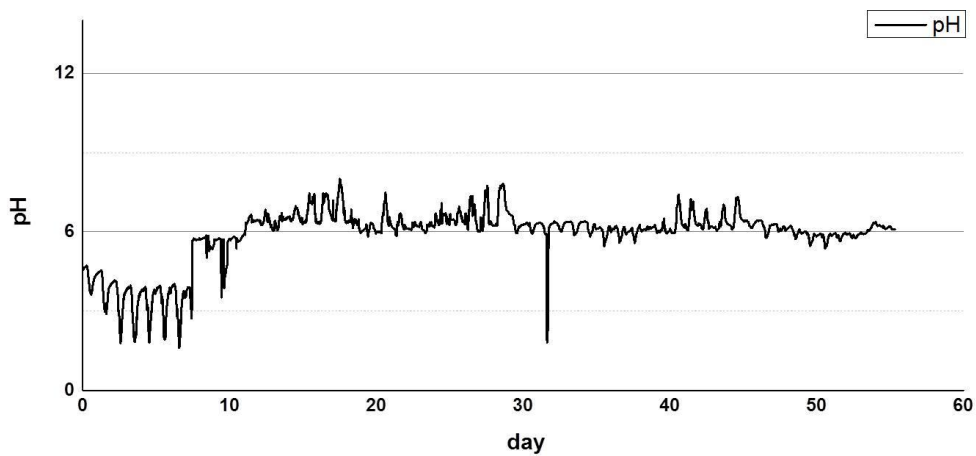
附圖 2. M01 於 2015 年 3 月 27 日~2015 年 5 月 22 日之溫度



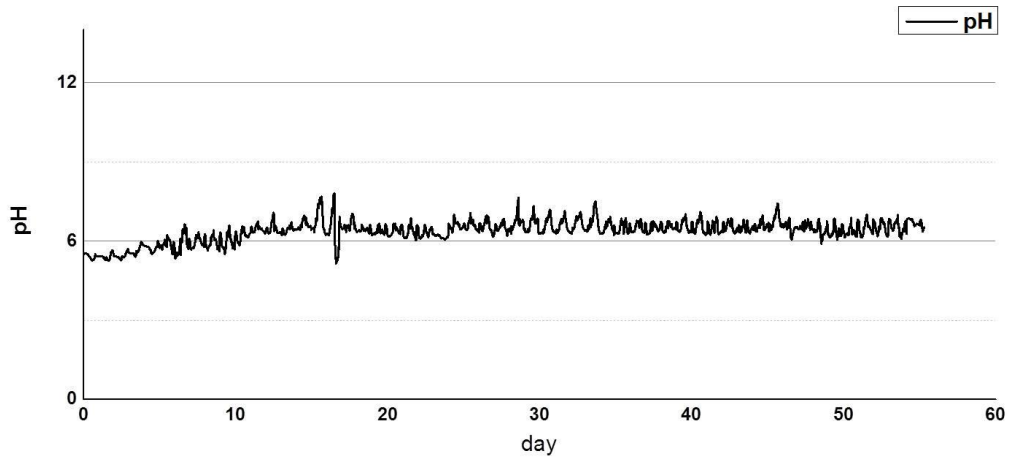
附圖 3. M01-2 於 2015 年 3 月 27 日~2015 年 5 月 22 日之溫度



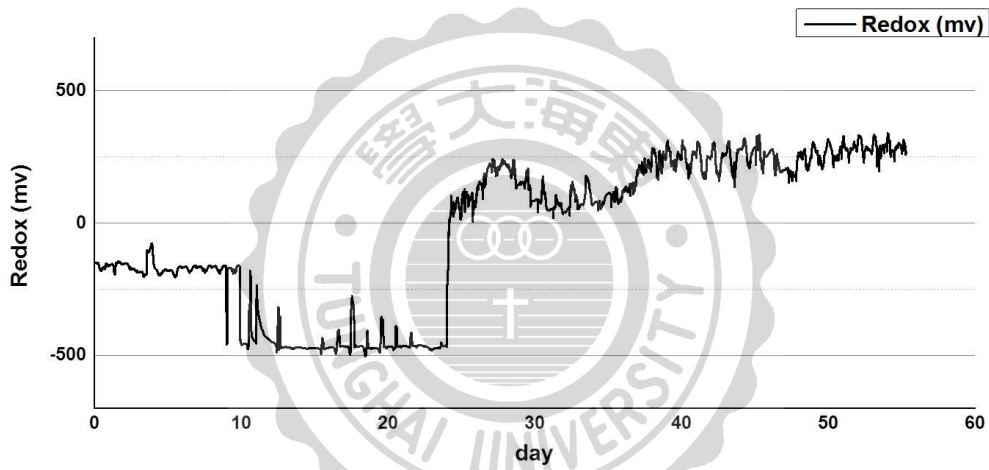
附圖 4. M02 於 2015 年 3 月 27 日~2015 年 5 月 22 日之 pH 值



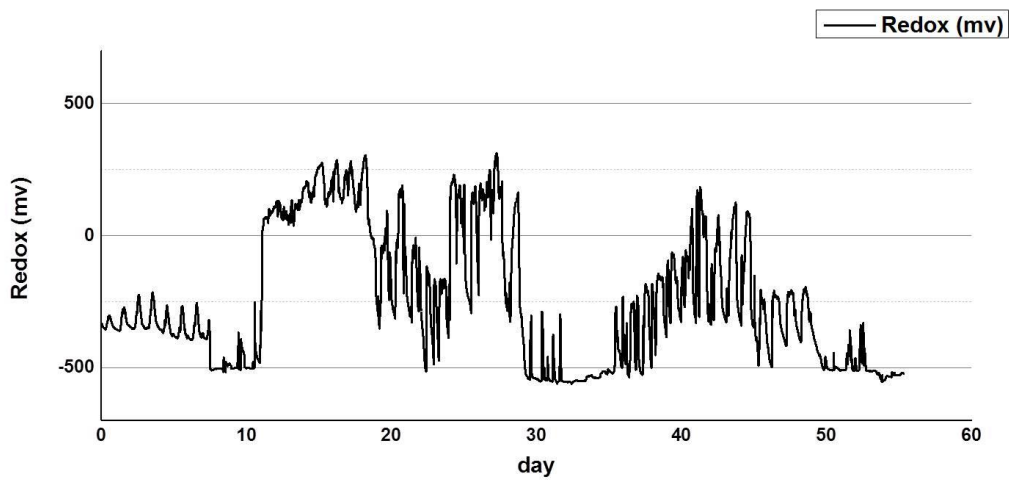
附圖 5. M01 於 2015 年 3 月 27 日~2015 年 5 月 22 日之 pH 值



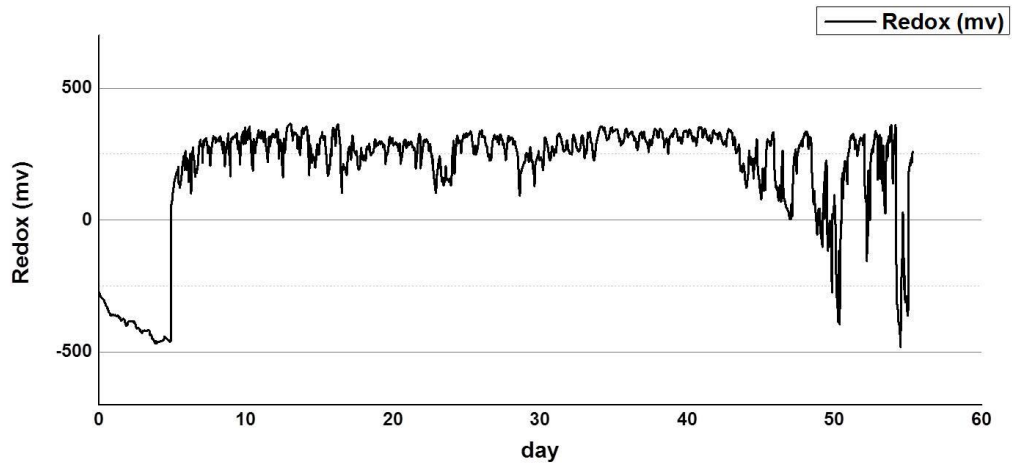
附圖 6. M01-2 於 2015 年 3 月 27 日~2015 年 5 月 22 日之 pH 值



附圖 7. M02 於 2015 年 3 月 27 日~2015 年 5 月 22 日之氧化還原電位



附圖 8. M01 於 2015 年 3 月 27 日~2015 年 5 月 22 日之氧化還原電位



附圖 9. M01-2 於 2015 年 3 月 27 日~2015 年 5 月 22 日之氧化還原電



## 附錄二. 水樣前處理-史托克定律計算沉降顆粒大小

史托克定律:  $V=D^2(\rho_p-\rho_f)g/18\eta$

單位及參數:

D: 顆粒直徑(m)

V: 沉降速率(m/s) = 沉降高度/離心時間

h: 沉降高度 = 10 cm (離心瓶高度)

t: 離心時間 = 600 s

$\rho_p$ : 顆粒比重 = 2.6 g/cm<sup>3</sup> (Hillel,1980b)

$\rho_f$ : 液體比重 = 0.9973 g/cm<sup>3</sup> (水的密度)

g: 重力加速度 = 882000 cm/s<sup>2</sup> (離心力 900g)

$\eta$ : 液體黏度 = 0.9130 (水的黏度)

將公式移項轉換:  $D^2=(18\times\eta\times h)/[t\times(\rho_p-\rho_f)\times g]$

$$D^2=(18\times 0.913\times 10)/[600\times(2.6-0.9973)\times 882000]$$

$$D^2=1.938\times 10^{-7}(\text{cm}^2)$$

$$D=4.4\times 10^{-4}(\text{cm})=4.4(\mu\text{m})$$

## 8. References

- Ashly, K., D. Cordell, and D. Mavinic. 2011. A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere*. 84:737-746
- Bruland, G.L. 2008. Coastal wetlands: Function and role in reducing impact of land-based management. In: A. Fares and A. I. El-Kadi, editors, *Coastal Watershed Management*. WIT, South Hampton
- Berner, R.A., and J.L. RAO. 1994. Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuary: Implications for the global flux of phosphorus to the sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, No. 10, p. 2333-2339.
- Chang, S.C., and M. L. Jackson. 1956. Fractionation of soil Phosphorus. *Soil Science*. 84:133-144.
- Cordell, D., J. O. Drangert, and S. White. 2009. The Story of phosphorus: global food security and food for thought. *Global Environ. Change* 19:292–305.
- Goll, D.S., V. Brovkin, B.R. Parida, C.H. Reick, J. Kattge, P.B. Reich, P.M. van Bodegom, and U. Niinemets. 2012. Nutrient limitation reduces land carbon uptake in simulations with a model of combined carbon, nitrogen and phosphorus cycling. *Biogeosciences* 9:3547-3569.
- Gunduz, B., F. Aydin, I. Aydin, and C. Hamamci. 2011. Study of phosphorus distribution in coastal surface sediment by sequential extraction procedure (NE Mediterranean Sea, Antalya-Turkey). *Microchem. J.* 98: 72-76
- Kizewski, F., Y.-T. Liu, A. Morris, and D. Hesterberg. 2011. Spectroscopic approaches for phosphorus speciation in soils and other environmental systems. *Journal of Environmental Quality* 40:751-766.
- Li, W., S.R. Joshi, G. Hou, D.J. Burdige, D.L. Sparks, and D.P. Jaisi. 2015. Characterizing Phosphorus Speciation of Chesapeake Bay Sediments Using Chemical Extraction, <sup>31</sup>P NMR, and X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 49:203–211
- Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soil*. John Wiley and Sons, New York. p. 181
- Liu, Y.T., and D. Hesterberg. 2011. Phosphate bonding on noncrystalline Al/Fe-hydroxide coprecipitates. *Environmental Science & Technology*. 45:6283-6289.
- Liu, Y.T., T.Y. Chen, W.G. Mackeebe, L. Ruhl, A. Vengosh, and H. Hsu-Kim. 2013. Selenium speciation in coal ash spilled at the Tennessee Valley Authority Kingston site. *Environmental Science & Technology*. 47:14001-14009.
- Murray, G.C., and D. Hesterberg. 2006. Iron and phosphate dissolution during abiotic reduction of ferrihydrite-boehmite mixtures. *Soil Science Society of America Journal* 70.4: 1318-1327
- Olsen, S.R., and L.E. Sommers. 1982. Phosphorus. In: A. L. Page, R. H. Miller and D. R. Keeney, editors, *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties* Soil Science Society of America, Madison. p. 403-430.
- Raven, J.A., and P.G. Falkowski. 1999. Oceanic sinks for atmospheric CO<sub>2</sub>. *Plant*

- Cell and Environment 22:741-755.
- Rockstrom, J., W. Steffen, K. Noone, A. Persson, F.S. Chapin, E.F. Lambin, T.M. Lenton, M. Scheffer, C. Folke, H.J. Schellnhuber, B. Nykvist, C.A. de Wit, T. Hughes, S. van der Leeuw, H. Rodhe, S. Sorlin, P.K. Snyder, R. Costanza, U. Svedin, M. Falkenmark, L. Karlberg, R.W. Corell, V.J. Fabry, J. Hansen, B. Walker, D. Liverman, K. Richardson, P. Crutzen, and J.A. Foley. 2009. A safe operating space for humanity. *Nature* 461:472-475.
- Ruttenberg, K.C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 37.7:1460-1482.
- Ruttenberg, K.C. 2003. The global phosphorus cycle. In: W. H. Schlesinger, editor *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, New York. p. 585-643.
- Sharpley, A. N., and S. J. Smith. 1985. Fractionation of inorganic and organic phosphorus in virgin and cultivated soils. *Soil Science Society of America*. 49.1: 127-130
- Smil, V.2000. Phosphorus in the environment : Natural flows and human interferences. *Energy Environ*. 25:53–88
- Trimble, S.W. 2010. Streams, valleys and floodplains in the sediment cascade. In: T. Burt and R. Allison, editors, *Sediment Cascades: An Integrated Approach*. John Wiley & Sons, Oxford, UK.
- Tyrrell, T. 1999. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature* 400:525-531.
- Vitousek, P.M., and R.W. Howarth. 1991. Nitrogen limitation on land and in the sea - how can it occur. *Biogeochemistry* 13:87-115.

