



สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
The Thailand Research Fund



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

MRG4980172

การปรับเสถียรโลหะหนักที่ปนเปื้อนในดินด้วยปุ๋ยฟอสเฟต

(Stabilization of Heavy Metals in Contaminated Soils by Phosphate Fertilizers)

โดย ผศ.ดร. อุสารัตน์ ถาวรชัยสิทธิ์ และคณะ

RCH

TD

879

C33

08667

เลขหมู่..... 84041

เลขทะเบียน..... 25 ก.ช. 2551

วัน,เดือน,ปี.....

ธันวาคม 2550

11988101

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การปรับเสถียรโลหะหนักที่ปนเปื้อนในดินด้วยปุ๋ยฟอสเฟต

(Stabilization of Heavy Metals in Contaminated Soils by Phosphate Fertilizers)

คณะผู้วิจัย

1. ผศ.ดร.อุสารัตน์ ถาวรชัยสิทธิ์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
2. ศ.ดร.จรงค์ ผลประเสริฐ Asian Institute of Technology

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และสกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนเงินวิจัย ผู้วิจัยขอขอบคุณหน่วยงานดังกล่าว ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัยตลอดโครงการวิจัยนี้ จนได้จัดเป็นรูปเล่มรายงานฉบับสมบูรณ์ของงานวิจัยนี้

รายงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ ด้วยคำแนะนำและข้อเสนอแนะจากศาสตราจารย์ ดร.จรงค์ษ์ ผลประเสริฐ นักวิจัยที่ปรึกษาของโครงการ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่เอื้อเฟื้อสถานที่และเครื่องมือต่างๆในการทำวิจัย

ขอขอบพระคุณนายกองค์การบริหารส่วนตำบลพระธาตุผาแดง และเจ้าหน้าที่ที่เกี่ยวข้อง ที่ให้ความรู้และความช่วยเหลือในการกำหนดจุดเก็บตัวอย่าง และทำการเก็บตัวอย่างดินที่ใช้ในงานวิจัยนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทคัดย่อภาษาไทย

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาประสิทธิภาพของปุ๋ยฟอสเฟต 3 ชนิด ได้แก่ปุ๋ยทริปเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต (TSP) ปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟต (DAP) และปุ๋ยหินฟอสเฟต (PR) ในการปรับเสถียรแควตเมียมที่ปนเปื้อนในดิน ความสามารถในการปรับเสถียรของปุ๋ยแต่ละชนิดถูกประเมินโดยใช้เกณฑ์ในการตัดสิน 2 ข้อดังนี้คือ (1) การลดลงของความเข้มข้นของแควตเมียมชะละลาย และ (2) การเพิ่มขึ้นของรูปฟอร์มของแควตเมียมในดินที่มีความเสถียรมากขึ้น ประสิทธิภาพในการปรับเสถียรเป็นไปดังนี้คือ TSP>DAP>PR ภายหลังจากการปรับเสถียรเป็นเวลา 60 วัน พบว่าความเข้มข้นของแควตเมียมชะละลายในดินตัวอย่างที่เติม PR, DAP และ TSP มีค่าลดลงจาก 306 mg/kg (ชุดควบคุม) เป็น 140, 34, และ 12 mg/kg ตามลำดับ จากผลการสกัดลำดับชั้นในดินตัวอย่างที่เติมปุ๋ยและไม่เติมปุ๋ยฟอสเฟตตามวิธีการของ Silveira et al. (2006) พบว่าการเติมปุ๋ยฟอสเฟตทำให้รูปฟอร์มของแควตเมียมที่ละลาย-แลกเปลี่ยนได้ และรูปดูดติดที่ผิวหน้ามีค่าลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในดินที่เติม TSP การลดลงของแควตเมียมรูปฟอร์มดังกล่าวสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของรูปแบบของแควตเมียมที่มีความเสถียรมากขึ้น เช่นรูปที่ยึดเกาะกับแมงกานีสออกไซด์ และรูปที่ยึดเกาะกับเหล็กออกไซด์ ประสิทธิภาพในการปรับเสถียรมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อใช้ปริมาณฟอสเฟต (คิดจากสัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตไอออนต่อแควตเมียม) ในปริมาณมากขึ้น การปรับเสถียรเกิดขึ้นได้ดีที่สุดเมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตไอออนต่อแควตเมียมเท่ากับ 2:1 และระยะเวลาในการปรับเสถียรอย่างน้อย 21 วัน และ 28 วัน สำหรับ TSP และ DAP ตามลำดับ

คำสำคัญ : การตรึง, แควตเมียม, ปุ๋ยฟอสเฟต, การบำบัดโลหะ

Abstract

The efficiency of three phosphate fertilizers—triple superphosphate (TSP), diammonium phosphate (DAP), phosphate rock (PR) has been studied as stabilizing agents of cadmium-contaminated soils. Stabilization performance of each fertilizer was evaluated based on two criteria: (1) the reduction of leachable cadmium concentration; (2) the increase of cadmium concentration in the more insoluble fraction. Treatment efficiency is as follows: TSP>DAP>PR. After 60-day stabilization, the TCLP leachable concentrations of Cd in PR-, DAP- and TSP- treated soils decreased from 306 mg/kg (control) to 140, 34, and 12 mg/kg soil, respectively. The addition of PO₄ fertilizers, especially TSP, reduce the soluble-exchangeable fraction and the surface adsorption fraction according to the assessment of Cd speciation in the untreated and treated soil via sequential extraction procedure developed by Silveira et al. (2006). This decrease corresponds to an increase in the forms of cadmium that are more stable: the metal bound to manganese oxides and the metal bound to crystalline iron oxides. Treatment efficiency increases as the phosphate dose (based on the molar ratio of PO₄/Cd) was increased. Stabilization was mostly effective when using the molar ratio of PO₄/Cd) at 2:1 and at least 21- and 28-day stabilization time for TSP- and DAP, respectively.

Keywords: immobilization, cadmium, phosphate fertilizer, metal remediation

Executive Summary

ปุ๋ยฟอสเฟตสามารถนำมาใช้ในการปรับเสถียรแคดเมียมที่ปนเปื้อนในดิน วิธีการนี้สามารถนำไปใช้ในการบำบัดและฟื้นฟูดินที่ปนเปื้อนแคดเมียมได้ดีในระดับหนึ่ง ปุ๋ยฟอสเฟตแต่ละชนิดมีความสามารถในการปรับเสถียรไม่เท่ากัน โดยปุ๋ยที่ละลายน้ำได้ดีอย่างดี อย่างเช่น TSP ตรึงแคดเมียมไว้ในดินได้ดีที่สุด รองลงไปคือ DAP และ PR ซึ่งสามารถละลายน้ำได้น้อยลงตามลำดับ นอกจากความเข้มข้นชะละลายของแคดเมียมมีค่าลดลงในดินตัวอย่างที่เติมปุ๋ยฟอสเฟตแล้ว ยังพบว่ารูปฟอร์มของแคดเมียมมีการเปลี่ยนแปลงไปอยู่ในรูปฟอร์มที่ชะละลายได้ยากขึ้น ทำให้การเคลื่อนย้ายของแคดเมียมไปสู่ตัวกลางอื่น เช่น พืช น้ำใต้ดิน และสิ่งมีชีวิตในดินมีแนวโน้มลดลง ความเข้มข้นที่เหมาะสมต่อการปรับเสถียรแคดเมียมที่ปนเปื้อนในดินที่ระดับปริมาณ 1000 mg/kg คือ 2 โมลของฟอสเฟตไอออนในปุ๋ยต่อ 1 โมลของแคดเมียมในดิน โดยต้องใช้ระยะเวลาในการปรับเสถียรไม่น้อยกว่า 21 วัน และ 28 วัน สำหรับ TSP และ DAP เพื่อให้ความเข้มข้นของแคดเมียมชะละลายมีค่าลดลงไม่น้อยกว่า 90%

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
Abstract	ค
Executive Summary	ง
สารบัญ	จ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฅ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3. ขอบเขตการวิจัย	3
1.4. วิธีดำเนินการวิจัย	4
1.5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
บทที่ 2 ทฤษฎี และการทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง	6
2.1. โลหะหนักในดิน	6
2.2. การปรับเสถียรโลหะหนักในดิน	9
2.3. ชนิดของสารปรับเสถียร	10
2.4. ปุ๋ยฟอสเฟต	12
2.5. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	14
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	16
3.1. อุปกรณ์และสารเคมี	16
3.2. การเก็บตัวอย่างดิน	18
3.3. การเตรียมดินสังเคราะห์ที่ปนเปื้อนแคดเมียม	19
3.4. การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของดินตัวอย่าง	20
3.5. การศึกษาสมบัติทางเคมีของปุ๋ยฟอสเฟต	20
3.6. การศึกษาประสิทธิภาพของปุ๋ยฟอสเฟตในการปรับเสถียรแคดเมียมที่ปนเปื้อนในดิน	21
3.7. การศึกษาผลของปริมาณปุ๋ยฟอสเฟตต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียม	21
3.7. การศึกษาผลของระยะเวลาต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียม	21
3.8. การศึกษารูปฟอร์มของแคดเมียมในดินด้วยวิธีการสกัดลำดับขั้น	22
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนักผู้ใดเห็นประโยชน์จากระยะงานดำเนินการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของดินและปุ๋ยฟอสเฟตที่ใช้ในการศึกษา23

4.2 ประสิทธิภาพของปุ๋ยฟอสเฟตชนิดต่างๆในการปรับเสถียรแคดเมียมที่ปนเปื้อนในดิน 24

4.3 ผลของปริมาณปุ๋ยฟอสเฟตต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียม 28

4.4 ผลของระยะเวลาต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียม..... 30

บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ 33

 5.1 สรุปผลการทดลอง..... 33

 5.2 ข้อเสนอแนะ..... 34

เอกสารอ้างอิง..... 35

ภาคผนวก **ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดที่คั่นหน้า**



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1	รูปแบบของโลหะหนักในดิน.....	6
ตารางที่ 3.1	วิธีการวิเคราะห์สมบัติต่างๆของดินตัวอย่าง	20
ตารางที่ 4.1	สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของดินที่ใช้ในการศึกษา	23
ตารางที่ 4.2	สมบัติทางเคมีของปุ๋ยฟอสเฟตที่ใช้ในการศึกษา.....	24



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่ 3.1 แผนภาพอย่างง่ายแสดงตำแหน่งจุดเก็บตัวอย่างดิน (●) ด้วยวิธี Equal interval on diagonal lines	19
รูปที่ 3.2 การเก็บตัวอย่างดินที่ใช้ในการศึกษา.....	19
รูปที่ 4.1 ความเข้มข้นของแคดเมียมชะละลายและฟิเอชของดินในดินที่ไม่เติมปุ๋ย (ชุดควบคุม) และดินที่ผ่านการเติมปุ๋ยฟอสเฟต ภายหลังจากการตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 60 วัน	25
รูปที่ 4.2 รูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินชุดควบคุม (ไม่เติมปุ๋ย) และดินที่เติมปุ๋ยฟอสเฟต ภายหลังจากตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 60 วัน	27
รูปที่ 4.3 ความเข้มข้นของแคดเมียมชะละลายและฟิเอชของดินในดินที่ไม่เติมปุ๋ย (ชุดควบคุม) และดินที่ผ่านการเติมปุ๋ยฟอสเฟต ภายหลังจากการตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 28 วัน	28
รูปที่ 4.4 รูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินชุดควบคุม (ไม่เติมปุ๋ย) และดินที่เติมปุ๋ยฟอสเฟตใน ปริมาณที่ต่างกัน ภายหลังจากตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 28 วัน.....	29
รูปที่ 4.5 ความเข้มข้นของแคดเมียมชะละลายและฟิเอชของดินในชุดควบคุม (เวลา 0 วัน) และ ดินที่ผ่านการเติม DAP (■) และ TSP (□) ภายหลังจากการตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 7, 14, 21, และ 28 วัน	30
รูปที่ 4.6 รูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินชุดควบคุม (ไม่เติมปุ๋ย) และดินที่ผ่านการเติม DAP (a) และ TSP (b) ภายหลังจากการตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 7, 14, 21, และ 28 วัน	32

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย

TSP	Triple Super Phosphate
DAP	Diammonium Phosphate
PR	Phosphate Rock
CEC	Cation exchange capacity
OM	Organic matter
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
mg	มิลลิกรัม
kg	กิโลกรัม
avail. P	ฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่อพืช



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

มลพิษทางดินที่เกิดจากการปนเปื้อนโลหะหนัก โดยส่วนมากจะมีสาเหตุเนื่องมาจากกิจกรรมของมนุษย์ เช่น การทำเหมืองแร่ การประกอบกิจการอุตสาหกรรมและเกษตรกรรม มลพิษเหล่านี้ส่งผลให้พื้นที่ที่มีการปนเปื้อนมีสภาพที่ไม่เหมาะสมต่อการเพาะปลูก รวมทั้งอาจก่อให้เกิดผลกระทบที่เป็นอันตรายต่อระบบนิเวศ เช่นการปนเปื้อนในน้ำใต้ดินจนทำให้น้ำมีคุณภาพไม่เหมาะสมต่อการนำไปใช้ สะสมในพืชที่เพาะปลูกในระดับที่เป็นอันตรายต่อการนำไปบริโภค หรือทำให้เกิดความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต ดังเช่นในกรณีการตรวจสอบพบการปนเปื้อนของโลหะหนักแคดเมียมในดินทางภาคตะวันตกของประเทศไทย ความเข้มข้นของแคดเมียมที่ตรวจพบในดินมีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 3.4-284 มิลลิกรัมของแคดเมียมต่อดิน 1 กิโลกรัม ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่ามาตรฐานคุณภาพดินที่ใช้ประโยชน์เพื่อการอยู่อาศัยและเกษตรกรรมที่กำหนดว่าจะต้องมีค่าไม่เกิน 37 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (ชุดิมา นุ่นมัน, 2550; กรมควบคุมมลพิษ, 2550) นอกจากนี้ยังตรวจพบแคดเมียมในข้าวที่เพาะปลูกในบริเวณพื้นที่ดังกล่าว โดยพบความเข้มข้นของแคดเมียมในปริมาณสูงถึง 5 มิลลิกรัมต่อน้ำหนักข้าว 1 กิโลกรัม ค่าที่ตรวจพบนี้เป็นค่าที่สูงกว่าค่ามาตรฐานที่กำหนดไว้โดยองค์การอาหารและเกษตรแห่งสหประชาชาติ (Food and Agricultural Organization) ซึ่งกำหนดปริมาณของแคดเมียมในข้าวต้องมีค่าไม่เกิน 0.2 มิลลิกรัมต่อน้ำหนักข้าว 1 กิโลกรัม ด้วยเหตุนี้การดำเนินการฟื้นฟูดินที่มีการปนเปื้อนโลหะหนัก เพื่อให้พื้นที่มีสภาพที่เหมาะสมต่อการเกษตรกรรมและการอยู่อาศัย จึงจัดเป็นมาตรการสำคัญที่หน่วยงานที่เกี่ยวข้องต้องเร่งรัดดำเนินการ เพื่อลดอันตรายที่เกิดขึ้นต่อสภาพความเป็นอยู่ของชุมชน รวมทั้งผลกระทบต่อสภาวะเศรษฐกิจของประเทศไทย ในฐานะผู้ผลิตและส่งออกข้าวอันดับต้นๆของโลก

เทคโนโลยีการบำบัดและฟื้นฟูดินที่มีการปนเปื้อนโลหะหนักด้วยวิธีทางกายภาพ-เคมีสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การปรับเสถียร (Stabilization) การบำบัดโดยใช้กระแสไฟฟ้า (Electrokinetic) การใช้พลังงานไฟฟ้าในการหลอมหลวโลหะ (Pyrometallurgical recovery) และการล้างดิน (Soil washing) ประสิทธิภาพการบำบัดโลหะด้วยวิธีกล่าวให้ผลค่อนข้างดี แต่มีความแตกต่างกันในเรื่องค่าใช้จ่ายของวิธีการบำบัดและความยากง่ายของการนำไปปฏิบัติ เมื่อเปรียบเทียบปัจจัยทางด้านราคา พบว่าวิธีการปรับเสถียรเป็นวิธีการหนึ่งที่มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างต่ำ

และขั้นตอนการนำไปปฏิบัติไม่ยุ่งยาก ทำให้วิธีนี้เป็นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในการฟื้นฟูพื้นที่ที่มีการปนเปื้อนโลหะหนัก

การปรับเสถียร เป็นวิธีการบำบัดและฟื้นฟูพื้นที่ปนเปื้อนโลหะหนักด้วยการเติมสารเคมีที่สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะหนักลงในดินที่มีการปนเปื้อน เพื่อเปลี่ยนรูปโลหะที่ชะละลายได้ง่ายให้อยู่ในรูปที่มีความเสถียรเช่น รูปสารประกอบเชิงซ้อน รูปผลึกหรือสินแร่ ส่งผลให้ความสามารถในการเคลื่อนย้ายของโลหะหนักจากดินสู่ตัวกลางอื่น ๆ มีค่าลดลง สารปรับเสถียร (stabilizer) ที่นิยมใช้ในปรับเสถียรโลหะหนักได้แก่อนุพันธ์ฟอสเฟต ทั้งในรูปสินแร่อะพาไทต์ (apatite) และเกลือของโซเดียม, แมกนีเซียม หรือแคลเซียม เช่น $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ฟอสเฟตไอออนที่เป็นส่วนประกอบของสารเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับโลหะหนักที่ปนเปื้อนในดิน เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะฟอสเฟตที่ละลายน้ำได้น้อยลง ส่งผลให้การเคลื่อนย้ายของโลหะหนัก ประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแตกต่างกันตามชนิดของสารปรับเสถียรที่ใช้และโลหะหนักที่ปนเปื้อน McGowen et al. (2001) พบว่าแร่อะพาไทต์สามารถลดการชะละลายของโลหะชนิดอื่น ๆ ได้เป็นอย่างดี ยกเว้นโลหะ Cd^{2+} และ Zn^{2+} นอกจากนี้พบว่าแร่อะพาไทต์จะมีขั้นตอนในการนำไปใช้ที่ยุ่งยากกว่าเนื่องจากเป็นสารที่ละลายน้ำได้น้อย ทำให้การนำไปใช้ต้องมีการปรับพีเอชเพื่อให้มีปริมาณฟอสฟอรัสที่ละลายออกมาเพียงพอที่จะทำปฏิกิริยากับโลหะที่ต้องการปรับเสถียร (Theodoratos et al., 2002) Wang et al. (2001) ได้ทำการศึกษาการปรับเสถียร Cd, Cu, Ni, Pb, Zn ในดินตัวอย่างด้วยเกลือฟอสเฟตชนิดต่าง ๆ ได้แก่ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ พบว่าประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแตกต่างกันตามชนิดของเกลือฟอสเฟตที่ใช้ โดยเกลือแคลเซียมฟอสเฟตมีประสิทธิภาพในการลดปริมาณโลหะชะละลายได้สูงสุด

งานที่วิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์ของฟอสเฟตสามารถใช้เป็นตัวปรับเสถียรโลหะหนักได้เป็นอย่างดี อย่างไรก็ตามชนิดของอนุพันธ์ของฟอสเฟตที่นำมาใช้ในการศึกษาส่วนใหญ่อยู่ในรูปสินแร่หรือสารเคมีสังเคราะห์ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ ซึ่งจัดเป็นสารที่มีราคาค่อนข้างสูง ในขณะที่ประสิทธิภาพในการปรับเสถียรโลหะหนักด้วยตัวปรับเสถียรที่มีราคาถูกกว่า อย่างเช่นปุ๋ยฟอสเฟตมีข้อมูลการศึกษาค่อนข้างจำกัด การนำปุ๋ยฟอสเฟตมาใช้เป็นตัวปรับเสถียรโลหะหนักมีข้อได้เปรียบกว่าสารปรับเสถียรชนิดอื่นตรงที่ขั้นตอนการปฏิบัติงานไม่ยุ่งยาก เนื่องจากเป็นสารที่ต้องเติมลงในดินอยู่แล้ว ทำให้การปรับเสถียรด้วยปุ๋ยฟอสเฟตเป็นวิธีการที่ง่ายต่อการนำไปใช้ในทางปฏิบัติ นอกจากนี้ข้อมูลเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของโลหะหนักรูปต่างๆที่มีอยู่ในดิน ทั้งก่อนการปรับเสถียรและภายหลังการปรับเสถียร โดยเฉพาะสัดส่วนของโลหะหนักที่พืช/สิ่งมีชีวิตสามารถนำไปใช้ได้ (bioavailable metals) มีอยู่ค่อนข้างจำกัด งานวิจัยนี้จึงได้ถูกจัดทำ

ขึ้นเพื่อศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของปุ๋ยฟอสเฟต 3 ชนิด ได้แก่ ปุ๋ยหินฟอสเฟต, ปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟต และปุ๋ยทริบเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต ในการปรับเสถียรแคดเมียมในดิน รวมทั้งศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของแคดเมียมที่มีอยู่ในดิน ทั้งก่อนการปรับเสถียรและภายหลังการปรับเสถียรด้วยวิธีการสกัดแบบลำดับขั้น (sequential extraction) เพื่อใช้แสดงให้เห็นถึงกระบวนการเปลี่ยนแปลงรูปของโลหะหนักที่เกิดขึ้นในดินเมื่อทำการปรับเสถียร ข้อมูลที่ได้รับสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการปรับเสถียรแคดเมียมในพื้นที่ที่มีการปนเปื้อนต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษาประสิทธิภาพการปรับเสถียรแคดเมียมในดินด้วยปุ๋ยฟอสเฟตสามชนิด ได้แก่ ปุ๋ยหินฟอสเฟต (Phosphate Rock, PR) ปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟต (Diammonium Phosphate, DAP) และปุ๋ยทริบเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต (Triple Super Phosphate, TSP)
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการปรับเสถียรแคดเมียมที่ปนเปื้อนในดินด้วยปุ๋ยฟอสเฟต
3. ศึกษาการเปลี่ยนแปลงรูปฟอร์มของแคดเมียมในดินทั้งก่อนการปรับเสถียรและภายหลังการปรับเสถียรด้วยวิธีการสกัดแบบลำดับขั้น (sequential extraction)

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. การเก็บตัวอย่างดินที่ใช้ในการศึกษา และการเตรียมดินสังเคราะห์ที่มีการปนเปื้อนแคดเมียม
2. ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของดินตัวอย่าง และสมบัติทางเคมีของปุ๋ยฟอสเฟตที่ใช้
3. ศึกษาประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียมด้วยปุ๋ยฟอสเฟต 3 ชนิด ได้แก่ TSP, DAP และ PR
4. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียม โดยปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของฟอสเฟตต่อแคดเมียม และระยะเวลาการปรับเสถียร
5. ศึกษารูปฟอร์มของแคดเมียมในดินทั้งก่อนการปรับเสถียรและภายหลังการปรับเสถียรด้วยวิธีการสกัดแบบลำดับขั้น (sequential extraction)
6. ประมวลผลการทดลองและสรุปผลการทดลอง เพื่อนำมาวิเคราะห์ถึงประสิทธิภาพของปุ๋ยฟอสเฟตแต่ละชนิดในการปรับเสถียรโลหะหนักที่ปนเปื้อนในดิน รวมทั้งปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

การวิจัยนี้ได้ทำการทดลองในห้องปฏิบัติการภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร โดยการดำเนินการวิจัยแบ่งได้เป็น 7 ขั้นตอนดังนี้คือ

1. สํารวจและเลือกสถานที่ที่จะเก็บดินตัวอย่าง รวมทั้งทำการเก็บตัวอย่างดินที่ใช้ในการศึกษา วิธีการเก็บตัวอย่างที่ใช้คือวิธีการเก็บตัวอย่างแบบรวม (composite sample) ตามวิธี Equal interval on diagonal lines

2. การเตรียมดินสังเคราะห์ที่มีการปนเปื้อนแคดเมียม โดยใช้ดินที่เก็บรวบรวมได้ในข้อ 1 มาเติมสารละลายแคดเมียมในเตรท ให้มีระดับความเข้มข้นของแคดเมียมที่ปนเปื้อนในดินประมาณ 1000 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

3. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของดินตัวอย่างในข้อ 2 พารามิเตอร์ที่ทำการวิเคราะห์ได้แก่ พีเอช ความหนาแน่น เปอร์เซนต์การกระจายตัวของอนุภาค หรือลักษณะเนื้อดิน ความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวก ปริมาณอนินทรีย์สาร ปริมาณอินทรีย์วัตถุ ความเข้มข้นของแคดเมียมทั้งหมด และความเข้มข้นของแคดเมียมที่ละลาย นอกจากนี้ทำการศึกษารูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินก่อนการปรับเสถียร ด้วยวิธีการสกัดลำดับชั้น

4. ศึกษาสมบัติทางเคมีของปุ๋ยฟอสเฟตที่ใช้ โดยพารามิเตอร์ที่ทำการวิเคราะห์ได้แก่ ปริมาณฟอสเฟตที่สามารถนำไปใช้ได้ (available phosphate) และความสามารถในการละลายน้ำปรากฏของปุ๋ยฟอสเฟต (apparent solubility)

5. ศึกษาประสิทธิภาพของปุ๋ยฟอสเฟตทั้งสามชนิด ในการปรับเสถียรแคดเมียมที่ปนเปื้อนในดินตัวอย่าง ทำการทดสอบประสิทธิภาพการปรับเสถียร โดยเติมปุ๋ยที่ต้องการทดสอบลงในดินที่เตรียมขึ้นในข้อ 2 กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของออร์โธฟอสเฟต (PO_4^{3-}) ในปุ๋ยต่อแคดเมียมในดินมีค่าคงที่ ตั้งทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยาตามระยะเวลาที่กำหนด จากนั้นทำการวัดประสิทธิภาพในการปรับเสถียรโดยทำการทดสอบการชะละลายของแคดเมียมด้วยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) และศึกษารูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินภายหลังการปรับเสถียรด้วยวิธีการสกัดลำดับชั้น

6. ศึกษาผลของปริมาณปุ๋ยฟอสเฟตต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียม ทำได้โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยโมลของฟอสเฟตในปุ๋ยต่อแคดเมียมในดินให้มีค่าเป็น 0, 1:2, 2:3, 1:1, และ 2:1 ตั้งทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยาตามระยะเวลาที่กำหนด จากนั้นทำการวัดประสิทธิภาพในการปรับเสถียร โดยทำการทดสอบการชะละลายของแคดเมียมด้วยวิธี TCLP และศึกษารูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินภายหลังการปรับเสถียรด้วยวิธีการสกัดลำดับชั้น

7. ศึกษาผลของระยะเวลาต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคะดเมียมม ทำได้โดยเติมปุ๋ยฟอสเฟตลงในดินตัวอย่าง กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของฟอสเฟตในปุ๋ยต่อแคะดเมียมมในดินมีค่าคงที่ จากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยาที่ระยะเวลาต่างกัน ได้แก่ 7, 14, 21 และ 28 วัน เมื่อครบตามระยะเวลาที่กำหนด นำดินตัวอย่างไปทำการวัดประสิทธิภาพในการปรับเสถียร โดยทำการทดสอบการชะละลายของแคะดเมียมมด้วยวิธี TCLP และศึกษารูปแบบของแคะดเมียมมที่พบในดินภายหลังการปรับเสถียรด้วยวิธีการสกัดลำดับชั้น

8. ประมวลผลการทดลอง สรุปผลการวิจัย เสนอแนะความเป็นไปได้ของการปรับเสถียรโลหะหนักที่ปนเปื้อนในพื้นที่จริง และนำเสนอผลงานทางวิชาการ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคะดเมียมมของปุ๋ยฟอสเฟตชนิดต่างๆ
2. ทราบปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคะดเมียมมด้วยปุ๋ยฟอสเฟต
3. เป็นแนวทางในการนำไปประยุกต์ใช้ในการบำบัดพื้นที่ที่มีปัญหามลพิษทางดินจากโลหะหนัก

บทที่ 2

ทฤษฎี และการทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง

2.1 โลหะหนักในดิน

โลหะหนัก เช่น ปรอท แคดเมียม ตะกั่ว สังกะสี และโครเมียม จัดเป็นมลพิษทางดินที่สำคัญชนิดหนึ่ง เมื่ออัตราการเพิ่มของโลหะหนักลงไปในดินมีมากกว่าอัตราการเสื่อมฤทธิ์หรืออัตราการสลายตัวของโลหะนั้น จนเกิดการสะสมมากขึ้นเรื่อยๆ จนถึงระดับที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมต่างๆ ของดิน ดินจะเกิดภาวะที่เรียกว่าเป็นมลพิษได้ โลหะเหล่านี้มีแหล่งที่มาจากกากของเสียอุตสาหกรรม เช่น โรงงานแบตเตอรี่ การชุบเคลือบผิว ผลิตภัณฑ์ไฟฉาย และจากการทำกิจกรรมเหมืองแร่ หากการจัดการของเสียที่เกิดจากกิจกรรมข้างต้นนี้ไม่ได้กระทำอย่างถูกวิธี ย่อมทำให้ดินที่อยู่ในพื้นที่ใกล้เคียงได้รับผลกระทบจากการปนเปื้อนของโลหะหนัก อันอาจทำให้พื้นที่ที่มีการปนเปื้อนไม่เหมาะสมต่อการอยู่อาศัยและการเพาะปลูก

โลหะที่พบในดินตามธรรมชาติจะอยู่ในรูปที่แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของดิน เช่น พีเอชของดิน ปริมาณคาร์บอนเนต สัดส่วนของดินเหนียว (clay) และออกไซด์ของธาตุต่างๆ ที่พบในดิน ซึ่งส่งผลต่อการเคลื่อนย้ายและรูปฟอร์มของโลหะที่พบในดิน (Kabata-Pendias, 1992) โดยทั่วไปพบว่ารูปฟอร์มของโลหะที่พบในดินอาจเป็นรูปใดรูปหนึ่งหรือหลายรูป ดังแสดงในตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2.1 รูปแบบของโลหะหนักในดิน (Ma and Uren, 1998; McLaren, 1999; Kabata-Pendias, 2004)

1.	ละลายในสารละลายดิน (soluble form)
2.	แลกเปลี่ยนไอออนได้ (exchangeable form)
3.	ดูดซับในตำแหน่งผิวของอนุภาคคอลลอยด์ดิน (adsorbed form)
4.	เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารอินทรีย์ (form associated with organic matter)
5.	ถูกตรึงหรือจับกับสินแร่ non-silicate เช่น เหล็กออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ และแมงกานีสออกไซด์ (occluded form with non-silicate mineral such as Fe, Al, and Mn oxides)
6.	ถูกตรึงและจับกับสินแร่จำพวกซิลิเกต (crystal structure of primary and secondary silicate minerals)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัดส่วนและรูปฟอร์มของโลหะในดิน สามารถตรวจวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการสกัดแบบ ลำดับขั้น (sequential extraction) ซึ่งทำได้โดยการสกัดตัวอย่างดินเดียวกันซ้ำๆ ด้วยสารสกัดต่าง ชนิดกัน ซึ่งเรียงลำดับการสกัดตามความสามารถในการสกัดสารที่สนใจ (strength) จากน้อยไป มาก วิธีการและสารเคมีที่ใช้ในการสกัดลำดับขั้นมีอยู่หลายวิธีการ (Tessier et al., 1979; Shuman L.M., 1985; Ahnstrom and Parker, 1999; Qiao et al., 2003) แต่ก็ยังไม่มีวิธีการใดที่เป็น มาตรฐานและนำมาใช้ได้อย่างจริงจัง Silveira et al. (2006) ได้เสนอวิธีการสกัดแบบ 7 ขั้นตอนที่มีความเหมาะสมกับดินในพื้นที่เขตร้อนที่มีองค์ประกอบของเหล็กออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ใน ปริมาณสูง สภาวะการสกัดลำดับขั้นที่เหมาะสมได้ถูกเปรียบเทียบกับวิธีดั้งเดิมของ Tessier และ Ahnstrom พบว่าวิธีการของ Silveira et al. สามารถจำแนกรูปฟอร์มของโลหะหนักได้ละเอียดมากขึ้น โดยเฉพาะรูปฟอร์มที่ถูกตรึงหรือจับอยู่กับแมงกานีสและเหล็กออกไซด์ เมื่อเทียบกับวิธีของ Tessier และ Ahnstrom ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีการของ Silveira et al. (2006) เป็นวิธีการใน การศึกษาการกระจายตัวของรูปฟอร์มของแคดเมียมในดินตัวอย่าง ซึ่งวิธีการนี้มีลำดับการสกัด ดังนี้คือ

ขั้นที่ 1 ส่วนที่ละลายและสามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้ (Soluble-exchangeable fraction)

โลหะส่วนนี้เป็นส่วนที่ง่ายต่อการแลกเปลี่ยนกับสิ่งแวดล้อม จำลองสภาวะของการ แลกเปลี่ยนระหว่างดินและพืช สารสกัดที่นิยมใช้จะเป็นสารในกลุ่มของ neutral salt, neutral electrolytes และ buffered neutral solutions โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้ CaCl_2 เข้มข้น 0.1 M เป็น สารสกัด ซึ่งเมื่อทำการสกัดดินด้วย CaCl_2 แคดเมียมไอออนจะแทนที่โลหะที่ถูกดูดซับอยู่ได้เป็น อย่างดี โดยเฉพาะโลหะที่มีวาเลนซ์เท่ากับ 2 และโลหะก็จะถูกละลายอยู่ในรูป metal chloro-complexes

ขั้นที่ 2: ส่วนที่ถูกดูดซับที่ผิวหน้าของดิน (Adsorbed fraction)

โลหะส่วนที่ถูกดูดซับที่ผิวหน้าของดินเป็นส่วนที่มักจะเชื่อมอยู่กับคาร์บอเนต สารสกัดที่ ใช้ในขั้นตอนนี้คือ CH_3COONa (1.0 M, pH 5) โดยโซเดียมไอออนจะแทนที่โลหะที่ถูกดูดซับอยู่ และโลหะก็จะถูกละลายอยู่ในรูปสารเชิงซ้อนอะซีเตท ทั้งนี้สารละลายจะต้องปรับพีเอชของ สารละลายให้เท่ากับ 5 เพื่อป้องกันการละลายของโลหะที่เชื่อมกับอินทรีย์วัตถุ โลหะออกไซด์ ซัลไฟด์ แร่ดินเหนียว และยังป้องกันตกตะกอนของโลหะไฮดรอกไซด์ (Mulligan et. al, 2001)

ขั้นที่ 3 : ส่วนที่ทำปฏิกิริยากับอินทรีย์วัตถุในดิน (Organic matter fraction)

โลหะในดินเชื่อมอยู่กับสารอินทรีย์ด้วยกลไกหลายแบบ เช่น การดูดซับ การเกิดสาร เชิงซ้อนและการเกิดคีเลต จะทำให้โลหะถูกละลายอยู่ในรูป organo-metal complexes การสกัด โลหะในส่วนนี้มักจะใช้ตัวออกซิไดซ์ที่ร้อน เพื่อละลายสารอินทรีย์หรือสารที่สามารถถูกออกซิไดซ์

ได้ เช่น ออกไซด์และซัลไฟด์ของโลหะบางตัว สารสกัดที่ใช้ในขั้นตอนนี้คือ NaOCl การสกัดทำที่ อุณหภูมิ 90 -95 °C

ขั้นที่ 4: ส่วนที่ยึดเกาะกับแมงกานีสออกไซด์ (bound to Mn oxides fraction)

โลหะที่อยู่ในรูปนี้เป็นรูปรีดิวซ์ที่สามารถละลายได้ง่าย โดยส่วนใหญ่จะยึดเกาะอยู่กับ แมงกานีสออกไซด์ในดิน สารสกัดที่นิยมใช้คือ NH_2OH ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) ปฏิกริยาจะเกิดขึ้นได้ดีในสภาวะที่เป็นกรด โดยกรดที่นิยมใช้คือ HCl จากงานวิจัยของ Tipping และคณะ (1985) ได้รายงานไว้ว่า สารสกัดของ $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ สามารถสกัดรูปฟอร์ม ออสถฐานของแมงกานีสออกไซด์ได้สูงถึง 97 % นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มข้นของแมงกานีสที่ สกัดได้ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อใช้ $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน โดย จำเป็นต้องปรับพีเอชให้น้อยกว่า 3 เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการรีดิวซ์ (Tipping et al., 1985; Silveria et al., 2006)

ขั้นที่ 5: ส่วนที่ยึดเกาะกับออสถฐานของเหล็กออกไซด์ (bond to poor crystalline Fe oxides fraction)

โลหะที่อยู่ในรูปนี้เป็นรูปรีดิวซ์ที่สามารถละลายได้ปานกลาง การสกัดโลหะในส่วนนี้นิยม ใช้สารผสมของ oxalic acid และ ammonium oxalate ซึ่งมีความเฉพาะมากกว่า $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ โดย จำเป็นต้องปรับพีเอชให้เท่ากับ 3 เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการรีดิวซ์ของรีดิวซ์เอเจนต์ ด้วยเช่นกัน

ขั้นที่ 6: ส่วนที่ยึดเกาะกับเหล็กออกไซด์ที่เป็น (crystalline Fe oxides fraction)

การสกัดโลหะในดินที่ยึดเกาะอยู่กับเหล็กออกไซด์ที่เป็นผลึกในดิน สารสกัดที่นิยมใช้คือ oxalate+ascorbic acid แต่จากงานวิจัยของ Silveira และคณะ (2006) พบว่า 6M HCl มี ประสิทธิภาพในการสกัดเหล็กออกไซด์สูงกว่าสารผสมระหว่าง oxalate+ascorbic acid โดย ประสิทธิภาพในการสกัดเหล็กออกไซด์ด้วยสารผสมระหว่าง oxalate+ascorbic acid ต้องทำซ้ำถึง 5 ครั้ง เพื่อให้ประสิทธิภาพเทียบเท่ากับการสกัดด้วย 6 M HCl เพียงครั้งเดียว

ขั้นที่ 7 : ส่วนที่เหลือ (residual)

หลังจากที่สกัดโลหะบางส่วนออกไปแล้ว โลหะส่วนที่เหลือถูกตรึงหรือจับกับสินแร่ เกิดเป็นแร่ ปฐมภูมิและทุติยภูมิ รูปฟอร์มของโลหะส่วนนี้ค่อนข้างจะเนือยต่อการเกิดปฏิกิริยาและไม่พบใน สิ่งมีชีวิตในสภาพธรรมชาติ ในส่วนนี้จึงใช้สารสกัดที่มีความแรงมากกว่าสารสกัดส่วนอื่น ๆ โดย ปกติจะนำการผสมกันของกรดที่ร้อนมาใช้เพื่อย่อยส่วนที่เหลือให้เป็นสารละลายใส สารสกัดที่ใช้ ส่วนใหญ่คือ $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ วิธีการสกัดเป็นไปตามวิธีมาตรฐานสำหรับการย่อยดินของ USPA method 3050b (USEPA, 1996)

2.2 การปรับเสถียรโลหะหนักในดิน

การปรับเสถียรเป็นเทคนิคหนึ่งที่น่ามาใช้ในการบำบัดโลหะหนักที่ปนเปื้อนในดิน เพื่อลดการกระจายตัวของโลหะหนักไปสู่สิ่งแวดล้อม การปรับเสถียรทำได้โดยการเติมสารปรับเสถียร (stabilizer) ลงในดินที่ต้องการบำบัด สารปรับเสถียรนี้มีความสามารถในการทำปฏิกิริยา หรือเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีของโลหะหนักหรือคุณสมบัติของดิน เช่น การเปลี่ยนแปลงความสามารถในการละลายของโลหะ หรือการเพิ่มความจุในการดูดซับของอนุภาคดิน เป็นต้น ทำให้การชะละลายหรือการเคลื่อนย้ายของโลหะหนักจากดินสู่ตัวกลางอื่นๆ (เช่น น้ำใต้ดิน พืช หรือ สิ่งมีชีวิตในดิน) มีค่าลดลง นอกจากนี้สารที่เติมลงไปอาจทำให้โลหะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่มีความเสถียรมากขึ้น กลไกในการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วย

1. การดูดซับ ซึ่งมักพบในการใช้สารปรับเสถียรที่มีคุณสมบัติในการช่วยเพิ่มความจุในการดูดซับที่ผิวของของดิน ทำให้สามารถดูดซับโลหะที่สนใจได้มากและแข็งแรงขึ้น
2. การแลกเปลี่ยนไอออน กระบวนการนี้จะแตกต่างกันกับการดูดซับ คือ จะมีการแลกเปลี่ยนหรือการแทนที่ของไอออนที่มีประจุเหมือนกันระหว่างสารปรับเสถียรและสารมลพิษทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ใหม่ที่เสถียรเพิ่มขึ้น โดยพบว่าส่วนใหญ่แล้วการแลกเปลี่ยนไอออนจะเป็นขั้นตอนแรกที่เกิดขึ้นในกระบวนการปรับเสถียร
3. การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน จะเกิดขึ้นหลังจากที่มีการแลกเปลี่ยนไอออน การเปลี่ยนคู่หรือจำนวนโคออร์ดิเนชัน การรวมตัวของไอออนบวกกับโมเลกุลหรือกับไอออนลบที่มีอิเล็กตรอนคู่อิสระ ซึ่งอาจเป็นการรวมตัวด้วยแรงทางไฟฟ้า (electrostatic) หรือพันธะโคเวเลนต์ (covalent) โดยการรวมตัวแบบสารประกอบเชิงซ้อนกับองค์ประกอบต่างๆ ในดินจะทำให้สมบัติเดิมของสารมลพิษเปลี่ยนไป ซึ่งการเปลี่ยนแปลงจะทำให้ความเป็นพิษมากขึ้นหรือน้อยลงนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ชักนำให้เกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว
4. การตกตะกอน จะเป็นกระบวนการขั้นสุดท้ายในกลไกของการปรับเสถียร ซึ่งนับว่าเป็นเป้าหมายสำคัญของกระบวนการปรับเสถียร เนื่องจากการตกตะกอนจะเป็นดัชนีที่บ่งชี้ถึงความเสถียรของสารมลพิษได้เป็นอย่างดี ทั้งนี้การตกตะกอนอาจจะไม่เกิดขึ้นในทุกๆ กระบวนการปรับเสถียรเนื่องจากการที่สารมลพิษจะเกิดการตกตะกอนได้นั้นจะต้องประกอบด้วยองค์ประกอบหลายส่วน ไม่ว่าจะเป็นระดับความเข้มข้นของสารมลพิษ และสภาวะต่างๆ ของดิน เช่น พีเอช ศักย์ไฟฟ้า กิจกรรมของจุลินทรีย์ ในสภาวะสมดุลการตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้เมื่อสารนั้นมีความอิมตัวอย่างขูดยั้ง ดังนั้นการปรับเสถียรจึงเป็นการช่วยให้ดินมีสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอนของสารมลพิษโดยการเพิ่มระดับความเข้มข้นของสาร (สารปรับเสถียร) ที่จะสามารถชักนำให้สารมลพิษตกตะกอนได้

กระบวนการปรับเสถียรมักจะพบกระบวนการหรือปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นเกิดอยู่ร่วมกันเสมอ ตัวอย่างเช่น อนุพันธ์ของฟอสเฟตที่เติมลงในดิน สามารถลดการชะละลายของตะกั่วด้วยปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนและการตกตะกอนของสินแร่ไพโรมอไฟต์ $[Pb_5(PO_4)_3X]$; $X=F, Cl, B$ or OH (Kumpiene et al., 2008)

2.3 ชนิดของสารปรับเสถียร

สารปรับเสถียรที่นิยมนำมาใช้นั้นมีอยู่หลายชนิด เมื่อพิจารณาจากความสามารถในการละลายน้ำจะทำให้สามารถแบ่งสารปรับเสถียรออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ ดังนี้

1. สารที่ละลายน้ำได้ (Soluble Chemical) ได้แก่ สารเคมี และปุ๋ยบางชนิด ทำได้โดยใส่สารเคมีลงในดินจนอิ่มตัว สารจะผ่านเข้าไปในดินอย่างรวดเร็วทางผิวหน้าดิน หรือพื้นที่ละปริมาณน้อยๆ ให้ไหลผ่านดินอย่างอิสระ ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการปรับเสถียรของสารประเภทนี้ได้แก่ อัตราการไหลของสารซึ่งมีผลกับช่วงเวลาที่ดินจะสัมผัสกับสารปรับเสถียร ปริมาณสารปรับเสถียร และปริมาณอากาศภายในดินในช่วงเวลาการบำบัด ข้อจำกัดที่สำคัญของสารปรับเสถียรในกลุ่มนี้คือ สารเคมีที่ใช้บางตัวอาจเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม หรืออาจมีราคาแพงเกินไปไม่เหมาะสมต่อการนำมาใช้ในการบำบัด

2. สารที่ไม่สามารถละลายน้ำได้ (Insoluble Chemical) เช่น แร่ดินเหนียว สารซีโอไลต์ ข้อจำกัดที่สำคัญของสารปรับเสถียรในกลุ่มนี้คือ ระดับความลึกของสารมลพิษและความพรุนของดินมีผลต่อประสิทธิภาพของการบำบัด การปรับเสถียรของสารในกลุ่มนี้สามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้คือ

a. การเทพกคลุมพื้นที่ (Spreading) ในดินที่มีความชื้นสูง มีปริมาณอินทรีย์วัตถุสูง และโลหะปนเปื้อนในระดับชั้นผิวหน้าดิน

b. การไถพรวนดิน (Tilling) เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมาก สามารถแบ่งได้เป็น 2 ระดับ คือ วิธีการ Routine tilling จะใส่สารปรับเสถียรในระดับความลึกจากผิวหน้าดิน 1-2 ฟุต และวิธีการ Special deep tilling จะใส่สารปรับเสถียรในระดับความลึกจากผิวหน้าดิน 5 ฟุต

c. การทำให้สารปรับเสถียรเป็นสารแขวนลอยเมื่อเติมน้ำหรือสารละลายกรดอ่อน โดยสารปรับเสถียรจะต้องมีขนาดอนุภาคเล็กโดยจะใช้วิธีฉีดจากหัวฉีดแล้วให้เคลื่อนที่ผ่านไปบนดิน

d. การเติมสารปรับเสถียรให้เสมือนเป็นตัวกันผ่าน จะใช้เมื่อดินมีความสามารถในการซึมผ่านสูง ค่าอินทรีย์วัตถุในดินต่ำ และโลหะหนักมีการปนเปื้อนบนผิวหน้าดินในความลึก 10 ฟุต หรือมากกว่า เช่น ดินเบนโทไนต์ เป็นต้น

นอกจากนี้สารปรับเสถียรยังสามารถแบ่งตามชนิดของประเภทของสารเคมี ได้ดังนี้คือ

1. สารประกอบของเหล็ก

เหล็กในรูปแบบต่างๆ เช่น เฟอร์ริสซัลเฟต, เฟอร์ริกซัลเฟต, เหล็กศูนย์ (zero valent Fe), ลินแร่จำพวกเกอร์ไทต์ (goethite) นิยมนำมาใช้ในการปรับเสถียรสารหนู (Kim and Davis, 2003; Kumpiene et al., 2008) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับเสถียร ได้แก่ $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Carlson et al., 2002) แร่ทุติยภูมิ scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sastre et al., 2004) และ $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Porter et al., 2004) นอกจากนี้สารประกอบของเหล็กยังสามารถปรับเสถียรโลหะได้อีกหลายชนิด เช่น ตะกั่ว (Sauve et al., 2000) โคเรียม (Fendorf, 1995) ทองแดง (Spuller et al., 2007)

2. แมงกานีสออกไซด์

แมงกานีสออกไซด์เป็นสารประกอบที่มีสามารถดูดซับสารหนูได้เป็นอย่างดี โดยสามารถใช้เป็นสารปรับเสถียรได้โดยลำพัง หรือนำมาใช้ร่วมกับเหล็กออกไซด์ (Kumpiene et al., 2008) สารหนูถูกเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่เสถียรมากขึ้น เช่นการตกตะกอนของ $\text{MnHAsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Tournassat et al., 2002) และแร่ที่ละลายได้นำน้อยมาก อย่างเช่น $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Porter et al., 2004)

3. สารอินทรีย์

การปรับเสถียรโลหะด้วยสารอินทรีย์จะใช้กลไกหลักคือ การดูดซับและการเกิดออกซิเดชัน รูปฟอร์มของสารอินทรีย์ที่สามารถนำมาใช้ได้ ได้แก่ กรดฮิวมิก กรดฟุลวิก กรดอะกอนและปุ๋ยหมัก (Kumpiene et al., 2008) แต่ประสิทธิภาพในการปรับเสถียรสัมพันธ์กับชนิดและขนาดโมเลกุลของสารอินทรีย์และพีเอชของดิน โดยสารอินทรีย์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่และละลายน้ำได้น้อยจะสามารถตรึงหรือจับกับโลหะได้ดีกว่าสารอินทรีย์ที่มีขนาดเล็ก เนื่องจากกรดอินทรีย์ที่มีขนาดเล็กจะละลายน้ำได้ดี ส่งผลให้พีเอชของระบบลดลง ทำให้โลหะละลายออกมาได้ดีขึ้น (Kumpiene et al., 2008)

4. แร่ดินเหนียว

แร่ดินเหนียวเป็นสารเชื่อมที่มีความแข็งแรงมาก ซึ่งความแข็งแรงนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของแร่ดินเหนียวและพีเอชของดิน เมื่อนำมาใช้เป็นสารปรับเสถียรพบว่าสามารถลดการเคลื่อนที่ของโลหะได้หลายชนิด เช่น ทองแดง (Alvarez-Ayuso and Garcia-Sanchez, 2003a) แคดเมียม และสังกะสี (Alvarez-Ayuso and Garcia-Sanchez, 2003b)

5. สารประกอบอัลคาไลน์

สารประกอบอัลคาไลน์ เป็นสารปรับเสถียรที่ค่อนข้างได้รับความนิยม เพราะนอกเหนือจากการทำหน้าที่เป็นสารปรับเสถียรแล้วสารประกอบอัลคาไลน์ยังทำหน้าที่บัฟเฟอร์

ควบคุมการเปลี่ยนแปลงของพีเอชของระบบได้อีกด้วย ตัวอย่างของสารประกอบอัลคาไลน์ ได้แก่ ถ้ำหนัก ถ้ำลอย ยิปซัม ปูนขาว หินปูน แคลเซียมคาร์บอเนต โซเดียมคาร์บอเนต นอกจากนี้ สารประกอบอัลคาไลน์ยังสามารถนำมาใช้ในการปรับเสถียรร่วมกับสารปรับเสถียรอื่นๆ เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการปรับเสถียร เช่น การใช้สารประกอบอัลคาไลน์ร่วมกับฟอสเฟต (Wang et al., 2001)

6. ฟอสเฟตที่ละลายได้

ฟอสเฟตในรูปต่างๆ นิยมนำมาใช้เป็นสารปรับเสถียรสารมลพิษจำพวกโลหะ โดยเฉพาะอย่างยิ่งตะกั่ว เนื่องจากฟอสเฟตจะรวมตัวหรือทำปฏิกิริยากับโลหะหนัก เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่มีความสามารถในการละลายลดลง (Kumpiene et al., 2008) สารปรับเสถียรที่นิยมใช้ได้แก่ สินแร่อะพาไทต์ (Ma et al., 1993 ; Shi and Erickson, 2001; Raicevic et al., 2005) หินฟอสเฟต (Geebelen et al., 2002 ; Cao et al., 2004 ; Brown et al., 2005 ; Ownby et al., 2005) เกลือฟอสเฟต (Cao et al., 2003; Ownby et al., 2005) ไดแอมโมเนียมฟอสเฟต (McGowen et al., 2001) กรดฟอสฟอริก (Melamed et al., 2003; Chen et al., 2003; Brown et al., 2005; Impellitteri 2005; Scheckel et al., 2005)

2.4 ปุ๋ยฟอสเฟต

ปุ๋ยฟอสเฟตมีด้วยกันอยู่หลายชนิด ในการทดลองนี้ทำการศึกษาเพียง 3 ชนิด คือ ปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟต (Diammonium-phosphate, DAP) ปุ๋ยหินฟอสเฟต (Phosphate-Rock, PR) และปุ๋ยทริปเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต (Triple superphosphate, TSP) เนื่องจากเป็นปุ๋ยที่มีจำหน่ายอยู่ตามท้องตลาดทั่วไป

1. ปุ๋ยหินฟอสเฟต (Rock phosphate)

เป็นปุ๋ยที่ผลิตจากรูปอสัณฐาน (amorphous form) ของแร่อะพาไทต์ ซึ่งเป็นแร่ที่มีฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบในปริมาณมาก แร่อะพาไทต์เท่าที่ทราบกันอยู่เวลานี้มีอยู่ 5 ชนิด คือ Carbonate apatite $[(Ca_3(PO_4)_2)_3 \cdot CaCO_3]$ Fluorapatite $[(Ca_3(PO_4)_2)_3 \cdot CaF_2]$ Chloroapatite $[(Ca_3(PO_4)_2)_3 \cdot CaCl_2]$ Hydroxyapatite $[(Ca_3(PO_4)_2)_3 \cdot Ca(OH)_2]$ Sulfateapatite $[(Ca_3(PO_4)_2)_3 \cdot CaSO_4]$ (คณาจารย์ภาควิชาปฐพีวิทยา 2548) องค์ประกอบของปุ๋ยหินฟอสเฟตที่พบในท้องตลาดไม่แน่นอน ขึ้นอยู่กับแหล่งกำเนิดของแร่เป็นสำคัญ โดยทั่วไปจะมีปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่อพืชระหว่าง 30-40 % (คณาจารย์ภาควิชาปฐพีวิทยา 2548) สำหรับปุ๋ยหินฟอสเฟตที่ได้จาก Fluorapatite ปริมาณฟลูออรีนที่มีในปุ๋ยหินฟอสเฟตมีผลต่อการสลายตัวของฟอสเฟตไอออน โดยพบว่าถ้าปุ๋ยหินฟอสเฟตมีฟลูออรีนมากขึ้นเท่าใดก็จะยิ่งทำให้ฟอสเฟตใน

ตัวปุ๋ยมีความคงตัวและจะสลายตัวให้ฟอสเฟตไอออนได้ยากมากขึ้น ทำให้พืชนำไปใช้ประโยชน์ได้ยากมากขึ้น นอกจากนี้ขนาดอนุภาคของเม็ดปุ๋ยมีผลต่อความเป็นประโยชน์ของฟอสฟอรัส โดยปุ๋ยที่มีอนุภาคขนาดเล็ก จะสลายตัวให้ฟอสเฟตไอออนได้ดีมากกว่าปุ๋ยที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ (คณาจารย์ภาควิชาปฐพีวิทยา 2548) ปุ๋ยชนิดนี้นอกจากจะใช้เป็นปุ๋ยโดยตรงแล้ว ยังใช้เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการเตรียมปุ๋ยเคมีที่มีฟอสฟอรัสชนิดอื่นๆ ได้อีกหลายชนิด

2. ปุ๋ยไดแอมโมเนียมเฟอสเฟต (Diammonium phosphate , DAP, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)

DAP มีปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ระหว่าง 46-48% (คณาจารย์ภาควิชาปฐพีวิทยา 2548) ปุ๋ยชนิดนี้เตรียมโดยใช้ก๊าซแอมโมเนียทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริก หรือกับกรดสองชนิดที่เป็นส่วนผสมระหว่างกรดฟอสฟอริกกับกรดซัลฟิวริก ปุ๋ยชนิดนี้เป็นที่นิยมกันมากในประเทศไทยและอื่นๆทั่วโลก โดยเฉพาะการใช้เป็นแม่ปุ๋ยเพื่อผลิตปุ๋ยผสมสูตรต่างๆ ปุ๋ยชนิดนี้ละลายน้ำได้ดี ข้อควรระวังในการใช้ปุ๋ยชนิดนี้คือมีผลตกค้างทำให้ดินเป็นกรด เพราะมีไนโตรเจนอยู่ในรูปแอมโมเนียม-ไนโตรเจน ($\text{NH}_4\text{-N}$) และมีธาตุอาหารพืชสูง

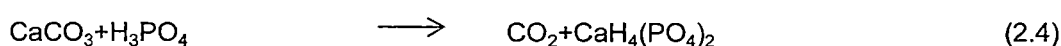
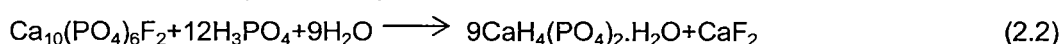
3. ปุ๋ยทริปเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต (Concentrated superphosphate)

ปุ๋ยทริปเปิลซูเปอร์ฟอสเฟตจัดว่าเป็นปุ๋ยซูเปอร์ฟอสเฟตชนิดเข้มข้นที่ได้จากการสังเคราะห์ ปุ๋ยชนิดนี้มีฟอสเฟตที่เป็นประโยชน์ต่อพืชอยู่ในปริมาณสูงถึง 45-46 % (คณาจารย์ภาควิชาปฐพีวิทยา 2548) สามารถนำไปใช้เป็นปุ๋ยสำหรับพืชได้โดยตรง หรือนำไปใช้เป็นแม่ปุ๋ยสำหรับผสมสูตรปุ๋ยต่างๆ การสังเคราะห์ปุ๋ยทริปเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต จะใช้หินฟอสเฟตทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริก ได้สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตที่มีเปอร์เซ็นต์ฟอสฟอรัสสูง-กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ที่ใช้ในการผลิตได้จากปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างหินฟอสเฟตกับกรดกำมะถัน (Wet process acid) โดยใช้กรดกำมะถันเป็นในปริมาณที่สมดุลกับแคลเซียมที่มีอยู่ในฟอสเฟต แล้วกรองเอายิปซัม ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ออกจากส่วนผสมที่ได้จากปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์กรดฟอสฟอริก



ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ปุ๋ยทริปเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

McGowen et al.(2001) ทำการศึกษาการนำปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟต (DAP) มาใช้ในการลดการละลายและการเคลื่อนย้ายของโลหะหนักปนเปื้อนในดิน โดยนำดินที่มีการปนเปื้อนตะกั่ว สังกะสี แคดเมียม และสารหนูจากบริเวณเตาหลอมมาเติมปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟตลงไป ในอัตราส่วนโมลของฟอสเฟตต่อโมลของโลหะ เท่ากับ 1:74, 1:37 และ 1:15 ตามลำดับ พบว่า การเติม DAP ส่งผลให้ปริมาณโลหะที่ถูกชะละลายลดลง และปริมาณโลหะที่ลดลงจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณ DAP การศึกษาการเคลื่อนที่ของโลหะโดยใช้แบบจำลองการเคลื่อนที่ พบว่า การเติม DAP จะทำให้ความหน่วงในการเคลื่อนที่ (Retardation) ของแคดเมียม ตะกั่ว และ สังกะสี เพิ่มขึ้น 2 ,3.5 และ 6 เท่าตามลำดับ การทำนายรูปของตะกอนโลหะที่เกิดขึ้นหลังจากการปรับเสถียรด้วย แบบจำลอง MINTEQA2 พบว่าโลหะในสารละลายจะอยู่ในรูปของโลหะฟอสเฟต ซึ่งแสดงให้เห็นว่า DAP ไปลดความสามารถในการละลายและการเคลื่อนที่ของโลหะ โดยการเกิดเป็นตะกอนของโลหะฟอสเฟตที่มีความเสถียรมากขึ้น

Wang et al. (2001) ได้ทำการศึกษาการปรับเสถียร Cd, Cu, Ni, Pb, Zn ในดินตัวอย่างด้วยเกลือฟอสเฟตชนิดต่าง ๆ ได้แก่ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ พบว่าประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแตกต่างกันตามชนิดของเกลือฟอสเฟตที่ใช้ โดยเกลือแคลเซียมฟอสเฟตมีประสิทธิภาพในการลดปริมาณโลหะชะละลายได้สูงสุด

Hammon et al. (2002) ทำการศึกษากลไกการปรับเสถียรของแคดเมียมและสังกะสีในดินด้วย CaCO_3 , KH_2PO_4 , redmud และ kaolin byproduct จากการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพของการปรับเสถียรแคดเมียมและสังกะสีเกิดขึ้นได้ดีที่สุด เมื่อใช้ KH_2PO_4 เป็นสารปรับเสถียร ปฏิกริยาที่มีความคงตัวต่อการเปลี่ยนแปลงพีเอชของดิน ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะกับ KH_2PO_4 จัดเป็นปฏิกริยาการตรึงแบบไม่ผันกลับที่ pH ใดๆ (irreversible "fixation" across a range of pH)

Theodoratos et al. (2002) ทำการศึกษาประสิทธิภาพของปุ๋ยโมโนเบสิกแคลเซียมฟอสเฟต ในการปรับเสถียรตะกั่ว แคดเมียม และสารหนูที่ปนเปื้อนในดินบริเวณเหมืองแร่ ในอัตราส่วนโดยโมลของฟอสเฟตต่อโมลของตะกั่วในดินตั้งแต่ 0 ถึง 2.5 โดยตั้งทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 2 เดือน จากการทดลองหาปริมาณโลหะชะละลายด้วยวิธี TCLP พบว่าโมโนเบสิกแคลเซียมฟอสเฟตสามารถลดปริมาณตะกั่วชะละลายให้ต่ำกว่ามาตรฐาน (5 mg/L) เมื่ออัตราส่วนโมลของฟอสเฟตต่อโมลของตะกั่วเท่ากับ 0.6 (คิดเป็นประสิทธิภาพในการปรับเสถียรเท่ากับ 87%) นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโมลของฟอสเฟตต่อโมลของตะกั่วเท่ากับ 2.5 จะสามารถลดปริมาณตะกั่วและแคดเมียมชะละลายได้สูงถึง 96 และ 75 % แต่ปริมาณสารหนูชะละลายกลับเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับดินที่ไม่เติมปุ๋ย

Cao et al. (2003) ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการปรับเสถียร Pb, Zn, และ Cu ที่ปนเปื้อนในดินด้วยอนุพันธ์ของฟอสเฟตชนิดต่าง ๆ โดยชนิดของฟอสเฟตที่ทำการศึกษาได้แก่ 100% ของฟอสฟอรัสจาก H_3PO_4 , 50% ของฟอสฟอรัสจาก $H_3PO_4 + 50%$ ของฟอสฟอรัสจาก $Ca(H_2PO_4)_2$, and 50% ของฟอสฟอรัสจาก $H_3PO_4 + 5%$ ของฟอสฟอรัสจากหินฟอสเฟต อัตราส่วนโดยโมลของ P/Pb ที่ทำการศึกษาคือเท่ากับ 4.0 ภายหลังจากการปรับเสถียรเป็นเวลา 1 ปีพบว่าฟอสเฟตสามารถปรับเสถียร Pb ได้ดีกว่า Zn และ Cu ตามลำดับ ผลึกภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการปรับเสถียรได้แก่ แร่ที่ไม่ละลายน้ำที่มีลักษณะคล้ายกับ pyromorphite กลไกในการปรับเสถียรระหว่างฟอสเฟตกับ Zn และ Cu อาจจะแตกต่างจากปฏิกิริยาระหว่าง Pb กับฟอสเฟต เนื่องจากไม่พบแร่จำพวกฟอสเฟตที่เกิดขึ้นกับ Zn หรือ Cu เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการปรับเสถียรระหว่างชนิดของฟอสเฟต พบว่า 50% ของฟอสฟอรัสจาก $H_3PO_4 + 5%$ ของฟอสฟอรัสจากหินฟอสเฟตมีประสิทธิภาพในการปรับเสถียรโลหะหนักได้ดีที่สุด นอกจากนี้พบว่าสารผสมดังกล่าวไม่ทำให้ดินมีความเป็นกรดมากขึ้นภายหลังจากการปรับเสถียร ดังจะเห็นได้จากพีเอชมีการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุด

Brown et al. (2005) ศึกษาประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียม ตะกั่วและสังกะสีในดิน สารปรับเสถียรที่ทำการทดสอบได้แก่ ปูนขาว (lime) อนุพันธ์ของฟอสเฟต โคลน (red mud), ถ้ำจากไซโคลน (cyclonic ashes), สลัดจ์ (biosolids) และส่วนที่เหลือจากการบำบัดน้ำ (water treatment residuals). จากการศึกษาพบว่าสารปรับเสถียรทุกชนิดสามารถลดความเข้มข้นของโลหะที่ละลายและโลหะที่สกัดด้วย NH_4NO_3 การปรับเสถียรช่วยลดความเป็นพิษของโลหะหนักที่ศึกษาต่อพืชและจุลินทรีย์ในดิน โดยดินตัวอย่างที่ปรับเสถียรด้วยอนุพันธ์ของฟอสเฟตมีเปอร์เซ็นต์การเจริญเติบโตของพืชสูงสุดและมีปริมาณโลหะหนักสะสมในพืชน้อยที่สุด

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 อุปกรณ์

1. กระดาษกรอง Whatman GF/C เบอร์ 1 และเบอร์ 42
2. เครื่องกรองแบบลดความดัน รุ่น B-169 บริษัท B'U'CHI
3. เครื่องแก้วและอุปกรณ์พลาสติกที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ
4. เครื่องกลั่นไนโตรเจน รุ่น B-323 บริษัท B'U'CHI
5. เครื่องเขย่าแนวตั้ง (Vertical shaker)
6. เครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียด รุ่น TC-254 บริษัท Denver Instrument Company
7. เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) รุ่น Centaur2 บริษัท SUNYO
8. เครื่องมือเก็บตัวอย่างดินแบบสว่านเจาะ (auger)
9. เครื่องย่อยไมโครเวฟ รุ่น MLS1200 Mega บริษัท Milestone microwave Laboratory Systems
10. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ รุ่น Heios บริษัท Thermo Electron Corporation
11. เครื่องวัดค่าพีเอช รุ่น 215 บริษัท Denver Instrument Company
12. เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ รุ่น Thermo Element บริษัท Solaar
13. เครื่องเอกซเรย์ฟลูออโรเรสเซนส์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ รุ่น SRS 3400 บริษัท Siemens
14. เซลล์พลาสติกชนิดที่มีด้านใส 2 ด้าน
15. เดซิเคเตอร์
16. ตะแกรงร่อนขนาด 2 มิลลิเมตร
17. ตู้อบให้ความร้อน รุ่น ISOTEMP บริษัท Fisher Scientific
18. เทอร์โมมิเตอร์
19. แท่งแก้วคนแบบ plunger
20. ไมโครปิเปต ขนาด 10-100 และ 100-1000 ไมโครลิตร รุ่น Nichiryo Le บริษัท Nichiryo
21. อ่างควบคุมอุณหภูมิ รุ่น WB22 บริษัท Memmert
22. ไฮโดรมิเตอร์มาตรฐาน ASTM NO. 1.152H

3.1.2 สารเคมี

1. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent

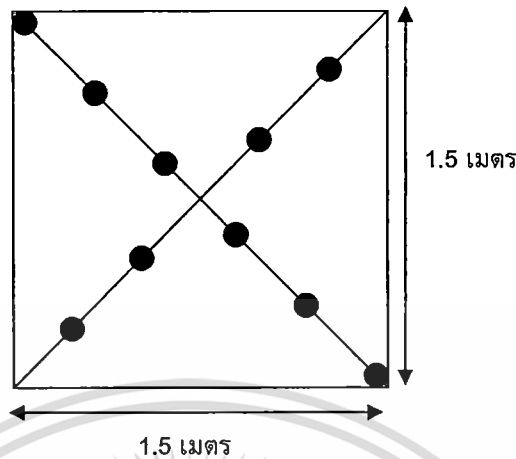
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. กรดไนตริก (HNO_3) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
3. กรดบอริก (H_3BO_3) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
4. กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
5. กรดออกซาลิก ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
6. กรดแอสคอร์บิก เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
7. กรดไฮโดรคลอริก (HCl) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
8. แคลเมียมไนเตรทเตตระไฮเดรท [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
9. แคลเซียมคลอไรด์ ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
10. ซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
11. โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
12. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
13. โซเดียมอะซิเตท (NaOAc) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
14. โซเดียมเฮกซะเมตาฟอสเฟต (NaPO_3)₆ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
15. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
16. โซเดียมไฮโปคลอไรด์ (NaOCl) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
17. ปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟต (Diammonium Phosphate)
18. ปุ๋ยทริบเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต (Triple Super Phosphate)
19. ปุ๋ยหินฟอสเฟต (Phosphate Rock)
20. โพแทสเซียมไดโครเมต ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
21. โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH_2PO_4) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
22. เฟอรัสซัลเฟต ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
23. เฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
24. ออร์โทฟีนแอนโทรอลีน เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
25. อินดิเคเตอร์ผสมระหว่างโบรโมครีซอลกรีนกับเมธิลเรด เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
26. เอซิลแอลกอฮอล์ 95% เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
27. แอนติโมนีโพแทสเซียมดาร์เตรท ($\text{KSbO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent

28. แอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
29. แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
30. แอมโมเนียมโมลิบเดต $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
31. แอมโมเนียมออกซาลเลท ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
32. แอมโมเนียมอะซิเตท (NH_4OAc) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
33. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
34. ไฮดรอกซาลามีนไฮโดรคลอไรด์ ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent
35. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba Reagent

3.2 การเก็บตัวอย่างดิน

ดินตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ ทำการเก็บรวบรวมจากแปลงนาข้าวแห่งหนึ่งในตำบลพระธาตุผาแดง อำเภอแม่สอด จังหวัดตาก จุดเก็บตัวอย่างอยู่ที่ตำแหน่งละติจูดที่ $16^{\circ}40'26\text{N}$ และลองจิจูดที่ $098^{\circ}37'35\text{E}$ ซึ่งพื้นที่ดังกล่าวเคยใช้เป็นพื้นที่เพาะปลูกข้าว แต่ได้ถูกขอให้ระงับกิจกรรมการใช้พื้นที่เพื่อการเพาะปลูกข้าวในช่วงปี พ.ศ.2548-2549 เนื่องจากปัญหาการปนเปื้อนของแคดเมียมในดินที่พบในบริเวณพื้นที่ต่างๆ ของตำบลพระธาตุผาแดง (ข้อมูลจากการสัมภาษณ์นายกอบต.พระธาตุผาแดงเมื่อวันที่ 13 สิงหาคม 2549) ตัวอย่างดินที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้เป็นตัวอย่างดินรวม (composite samples) ทำการเก็บรวบรวมจากจุดเก็บตัวอย่างทั้งหมด 7 ตำแหน่งของแปลงนาข้าว โดยแต่ละตำแหน่งจะทำการเก็บตัวอย่างดินด้วยวิธี Equal interval on diagonal lines ซึ่งจะแบ่งพื้นที่เก็บตัวอย่างออกเป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 1.5×1.5 เมตร ทำการลากเส้นทะแยงมุมทั้ง 2 เส้น พร้อมกับแบ่งจุดเก็บตัวอย่าง โดยแบ่งระยะห่างระหว่างจุดเท่ากัน 10 จุด (รูปที่ 3.1) ทำการเก็บดินตัวอย่างด้วยถ้วยสว่านเจาะ (auger) ที่ระดับความลึก 0-15 เซนติเมตร หลังจากขุดดินครบทุกหลุมที่ต้องการ นำดินออกผึ่งให้แห้ง บดด้วยเครื่องบดให้มีขนาดเล็ก นำดินเหล่านี้มาคลุกเคล้าให้เข้ากัน จากนั้นกองดินเป็นรูปผาซีและทำเครื่องหมายกากบาทเพื่อแบ่งดินออกเป็น 4 ส่วน เก็บตัวอย่างดินมา 1 ส่วนเพื่อใช้ในการทดลอง (รูปที่ 3.2) จากนั้นทำการร่อนดินตัวอย่างด้วยตะแกรงร่อนขนาด 2 มิลลิเมตร เก็บตัวอย่างดินที่บดแล้วในถังพลาสติกเพื่อใช้ในการเตรียมดินตัวอย่างต่อไป



รูปที่ 3.1 แผนภาพอย่างง่ายแสดงตำแหน่งจุดเก็บตัวอย่างดิน (●) ด้วยวิธี Equal interval on diagonal lines



รูปที่ 3.2 การเก็บตัวอย่างดินที่ใช้ในการศึกษา

3.3 การเตรียมดินสังเคราะห์ที่ปนเปื้อนแคดเมียม

จากการตรวจวิเคราะห์ความเข้มข้นของแคดเมียมทั้งหมดในดินตัวอย่างในหัวข้อ 3.2 พบว่ามีความเข้มข้นของแคดเมียมทั้งหมดโดยเฉลี่ย 9 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมดินแห้ง ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำกว่าค่ามาตรฐานคุณภาพของดินที่กำหนดไว้ (ตารางที่ 2.1) เพื่อให้เป็นไปตามวัตถุประสงค์ที่กำหนดไว้ คณะผู้ศึกษาจึงได้เตรียมดินสังเคราะห์ที่มีการปนเปื้อนในระดับปริมาณสูงเกินค่ามาตรฐานคุณภาพดินที่กำหนดไว้ (37 mg/kg) ขั้นตอนการเตรียมสามารถสรุปได้ดังนี้คือ นำดินตัวอย่างในหัวข้อ 3.2 มาเติมสารละลายแคดเมียมไนเตรท กำหนดให้มีความเข้มข้นของแคดเมียมทั้งหมดในดินประมาณ 1,000 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมของดินแห้ง สารละลายแคดเมียมไนเตรทถูกเติมลงในดินตัวอย่างด้วยวิธีฉีดพ่นสารละลายให้เป็นละอองฝอย จากนั้นคลุกเคล้าให้เข้ากัน และตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาอย่างน้อย 4 สัปดาห์ โดยระหว่างที่ตั้งทิ้งไว้จะทำการคลุกเคล้าดินให้ผสมกันอย่างสม่ำเสมอ

หลังจากนั้นนำดินตัวอย่างออกผึ่งให้แห้ง เมื่อดินแห้งแล้วบดด้วยเครื่องบดดิน แล้วร่อนดินที่บดด้วยตะแกรงขนาด 2 มิลลิเมตร เก็บตัวอย่างดินที่บดแล้วในถังพลาสติกเพื่อใช้ในการศึกษาต่อไป

3.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของดินตัวอย่าง

สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของดินตัวอย่างทำการวิเคราะห์อ้างอิงตามวิธีการของกรมพัฒนาที่ดิน (2548) ซึ่งสามารถสรุปวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้ ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 วิธีการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของดินตัวอย่าง

พารามิเตอร์	วิธีการวิเคราะห์
1. ค่าพีเอช	ดิน:น้ำ อัตราส่วน 1:1
2. ความจุแลกเปลี่ยนแคตไอออน	วิธีแอมโมเนียมอะซิเตท
3. ความชื้นโดยน้ำหนัก	อบแห้งที่อุณหภูมิ 103-105 °C
4. ขนาดของอนุภาคดิน	วิธีไฮโดรมิเตอร์
5. ปริมาณอินทรีย์วัตถุ	การออกซิเดชันแบบเปียกตามวิธี Walkey และ Black (1947) (อ้างอิงในกรมพัฒนาที่ดิน, 2548)
6. ปริมาณอนินทรีย์วัตถุ	เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (XRF)
7. ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์	วิธีสารละลายสกัด Bray II
8. ปริมาณแคดเมียมทั้งหมด	การย่อยสลายด้วยเครื่องไมโครเวฟ+อะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (SW-846, Method 3050) (USEPA, 1996)
9. ปริมาณแคดเมียมชะละลาย	TCLP (SW-846, Method 1311) (USEPA, 1992) + อะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

3.5 การศึกษาสมบัติทางเคมีของปุ๋ยฟอสเฟต

สมบัติทางเคมีของปุ๋ยฟอสเฟตที่ทำการศึกษาได้แก่ ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ (avail. P) และสภาพการละลายปรากฏ (apparent solubility) ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีสารละลายสกัด Bray II อ้างอิงตามวิธีการของกรมพัฒนาที่ดิน (2548) สำหรับสภาพการละลายปรากฏทำการวิเคราะห์ โดยอ้างอิงวิธีการของ Knox et al., (2006)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6 การศึกษาประสิทธิภาพของปุ๋ยฟอสเฟตในการปรับเสถียรแคดเมียมที่ปนเปื้อนในดิน

1. นำดินตัวอย่างในหัวข้อ 3.3 ใส่ลงในภาชนะพลาสติก เติมน้ำ TSP ลงในดินตัวอย่าง กำหนดให้สัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตในปุ๋ยต่อแคดเมียมในดินเท่ากับ 2:1 จากนั้นเติมน้ำกลั่นจนดินอิ่มตัวด้วยน้ำ คนให้ดิน ปุ๋ย และน้ำเข้ากันดี ตั้งชุดตัวอย่างทิ้งไว้เป็นเวลา 60 วัน

2. เมื่อครบกำหนดเวลา นำดินตัวอย่างในข้อ 1 ไปทำการวิเคราะห์หาค่าพีเอช ความเข้มข้นของแคดเมียมทั้งหมด ความเข้มข้นของแคดเมียมชะละลาย และศึกษารูปฟอร์มของแคดเมียมในดินด้วยวิธีการสกัดแบบลำดับขั้น

3. ทำการทดลองซ้ำตามวิธีข้างต้น แต่เปลี่ยนชนิดของปุ๋ยฟอสเฟตที่ใช้เป็น DAP และ PR ตามลำดับ

4. ทำชุดควบคุมโดยใช้วิธีการเช่นเดียวกับข้างต้น แต่ไม่เติมน้ำ

3.7 การศึกษาผลของปริมาณปุ๋ยฟอสเฟตต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียม

1. นำดินตัวอย่างในหัวข้อ 3.3 ใส่ลงในภาชนะพลาสติก เติมน้ำฟอสเฟตที่ต้องการทดสอบลงในดินตัวอย่าง กำหนดให้สัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตในปุ๋ยต่อแคดเมียมในดินเท่ากับ 1:2 จากนั้นเติมน้ำกลั่นจนดินอิ่มตัวด้วยน้ำ คนให้ดิน ปุ๋ย และน้ำเข้ากันดี ตั้งชุดตัวอย่างทิ้งไว้ตามระยะเวลาที่กำหนด

2. เมื่อครบกำหนดเวลา นำดินตัวอย่างในข้อ 1 ไปทำการวิเคราะห์หาค่าพีเอช ความเข้มข้นของแคดเมียมทั้งหมด ความเข้มข้นของแคดเมียมชะละลาย และศึกษารูปฟอร์มของแคดเมียมในดินด้วยวิธีการสกัดแบบลำดับขั้น

3. ทำการทดลองซ้ำตามวิธีข้างต้น แต่เปลี่ยนสัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตในปุ๋ยต่อแคดเมียมในดินที่ใช้เป็น 2:3, 1:1, และ 2:1 ตามลำดับ

4. ทำชุดควบคุมโดยใช้วิธีการเช่นเดียวกับข้างต้น แต่ไม่เติมน้ำ

3.7 การศึกษาผลของระยะเวลาต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียม

1. นำดินตัวอย่างในหัวข้อ 3.3 ใส่ลงในภาชนะพลาสติก เติมน้ำฟอสเฟตที่ต้องการทดสอบลงในดินตัวอย่าง กำหนดสัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตในปุ๋ยต่อแคดเมียมในดินตามผลที่ได้จากการทดสอบในหัวข้อ 3.7 จากนั้นเติมน้ำกลั่นจนดินอิ่มตัวด้วยน้ำ คนให้ดิน ปุ๋ย และน้ำเข้ากันดี ตั้งชุดตัวอย่างทิ้งไว้เป็นเวลา 7 วัน

2. เมื่อครบกำหนดเวลา นำดินตัวอย่างในข้อ 1 ไปทำการวิเคราะห์หาค่าพีเอช ความเข้มข้นของแคดเมียมทั้งหมด ความเข้มข้นของแคดเมียมชะละลาย และศึกษารูปฟอร์มของแคดเมียมในดินด้วยวิธีการสกัดแบบลำดับขั้น

3. ทำการทดลองซ้ำตามวิธีข้างต้น แต่เปลี่ยนระยะเวลาที่ใช้ในการปรับเสถียรเป็น 14, 21 และ 28 วัน ตามลำดับ

4. ทำชุดควบคุมโดยใช้วิธีการเช่นเดียวกับข้างต้น แต่ไม่เติมปุ๋ย

3.8 การศึกษารูปฟอร์มของแคดเมียมในดินด้วยวิธีการสกัดลำดับขั้น (Sequential extraction)

นำดินอย่างทั้งก่อนและหลังเติมปุ๋ยฟอสเฟตมาทำการสกัดแบบเป็นลำดับขั้นเพื่อศึกษาสัดส่วนของแคดเมียมรูปฟอร์มต่าง ๆ ในดิน โดยอ้างอิงตามวิธีการของ Siliveira et al. (2006) ซึ่งวิธีการทดลองสามารถสรุปได้ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 วิธีการสกัดลำดับขั้น (Siliveria et al., 2006)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ทำการศึกษากการปรับเสถียรแคะเดเมียมที่ปนเปื้อนในดินด้วยปุ๋ยฟอสเฟต 3 ชนิด ได้แก่ ปุ๋ยทริปเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต (TSP) ปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟต (DAP) และปุ๋ยหินฟอสเฟต (PR) ประสิทธิภาพในการปรับเสถียรพิจารณาจากความเข้มข้นของแคะเดเมียมชะละลายในดินตัวอย่าง และรูปฟอร์มของแคะเดเมียมที่พบในดินภายหลังการเติมปุ๋ยฟอสเฟต นอกจากนี้ทำการศึกษาถึงผลของปริมาณปุ๋ยฟอสเฟต และระยะเวลาต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียร ผลการศึกษาที่ได้เป็นดังนี้

4.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของดินและปุ๋ยฟอสเฟตที่ใช้ในการศึกษา

จากการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของดินที่ใช้ในการศึกษา ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของดินที่ใช้ในการศึกษา

คุณสมบัติของดิน		ค่าที่วัดได้
ค่าพีเอช (อัตราส่วนดิน:น้ำ เท่ากับ 1:1)		7.2
ความจุในการแลกเปลี่ยนแคตไอออน (meq/100 g)		13.4
การกระจายตัวของอนุภาค	% sand	45.2
	% silt	25.0
	% clay	29.8
ลักษณะเนื้อดิน		ดินร่วนเหนียวปนทราย
ปริมาณอินทรีย์วัตถุในดิน (%)		0.49
ชนิดและปริมาณอนินทรีย์วัตถุหลักในดิน (%)	Si	34.4
	Al	6.23
	Fe	3.94
ความเข้มข้นแคะเดเมียมทั้งหมด (mg/ kg ดินแห้ง)		922 ± 88
ความเข้มข้นแคะเดเมียมชะละลาย (mg/ kg ดินแห้ง)		336 ± 30

ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของดิน พบว่าดินตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษามีค่าพีเอชโดยเฉลี่ยเท่ากับ 7.2 มีระดับความจุในการแลกเปลี่ยนแคตไอออนปานกลาง (13.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

meq/100g) และมีปริมาณอินทรีย์วัตถุในดินต่ำมาก (<0.5 %) เมื่อเทียบกับข้อมูลคุณภาพดินของกรมพัฒนาที่ดิน (กรมพัฒนาที่ดิน 2548) ลักษณะดินเป็นดินร่วนเหนียวปนทราย (sandy clay loam) ความเข้มข้นแคดเมียมทั้งหมด และความเข้มข้นของแคดเมียมที่ละลายที่พบในดินมีค่าเท่ากับ 922 ± 88 และ 336 ± 30 mg/kg ดินแห้ง ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่ามาตรฐานคุณภาพดินที่ใช้ประโยชน์เพื่อการอยู่อาศัยและเกษตรกรรม ซึ่งกำหนดให้ความเข้มข้นของแคดเมียมในดินต้องมีค่าไม่เกิน 37 mg/kg (ประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ ฉบับที่ 25 พ.ศ. 2547 อ้างถึงในกรมควบคุมมลพิษ, 2550)

ตารางที่ 4.2 แสดงสมบัติทางเคมีของปุ๋ยฟอสเฟตทั้ง 3 ชนิดที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ พบว่า TSP มีปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่อพืชสูงสุด (838 mg/kg ปุ๋ย) รองลงไปที่คือ DAP และ PR ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่า TSP มีความสามารถในการละลายน้ำได้ดีที่สุด โดยสภาพการละลายปรากฏ (apparent solubility) ภายหลังจากการเขย่าปุ๋ยกับน้ำเป็นเวลา 12 วันมีค่าสูงสุด ($\log K_{sp} = -1.43$) เมื่อเทียบกับ DAP และ PR แสดงให้เห็นถึงการชะละลายของฟอสเฟตไอออนในปุ๋ย TSP มีแนวโน้มเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า DAP และ PR ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 สมบัติทางเคมีของปุ๋ยฟอสเฟตที่ใช้ในการศึกษา

ชื่อ	สูตร/องค์ประกอบทางเคมี	Avail. P (mg/kg)	Log K_{sp} ^b
TSP	ประกอบด้วย $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นส่วนใหญ่ ^a	838±10	-1.43
DAP	$(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$	750±15	-22.7
PR	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$ ^a	677±36	ไม่สามารถระบุได้ ^c

^a ข้อมูลจาก Chrysochoou et al. (2007)

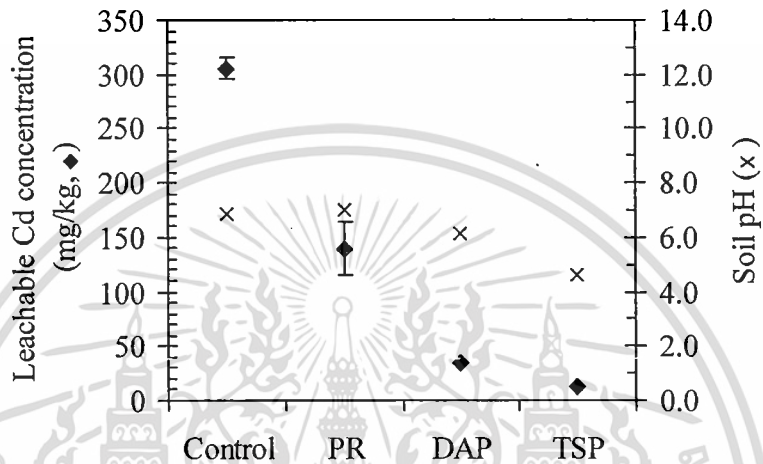
^b สภาพละลายได้ปรากฏ (apparent solubility) ของปุ๋ยฟอสเฟต อ้างอิงวิธีการตรวจวัดและการคำนวณตาม Knox (2006).

^c เนื่องจากความเข้มข้นของฟอสเฟตในสารละลายปุ๋ยที่ผ่านการเขย่ามาแล้ว 12 วัน มีค่าต่ำกว่าขีดจำกัดของวิธีการวิเคราะห์ (10 µg/L)

4.2 ประสิทธิภาพของปุ๋ยฟอสเฟตชนิดต่าง ๆ ในการปรับเสถียรแคดเมียมที่ปนเปื้อนในดิน

ในการศึกษาประสิทธิภาพของปุ๋ยฟอสเฟตในการปรับเสถียรแคดเมียม ทำการทดลองโดยเปรียบเทียบความเข้มข้นที่ชะละลายของแคดเมียม และรูปแบบของแคดเมียมที่พบในดินทั้งก่อนและหลังการเติมปุ๋ยฟอสเฟต โดยชนิดของปุ๋ยที่ทำการศึกษาได้แก่ ปุ๋ยทริปเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต

(TSP) ปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟต (DAP) และปุ๋ยหินฟอสเฟต (PR) กำหนดให้สัดส่วนโมลฟอสเฟตต่อแคดเมียม ($\text{PO}_4^{3-}/\text{Cd}$) มีค่าคงที่เท่ากับ 2:1 และใช้ระยะเวลาในการปรับเสถียร 60 วัน ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.1



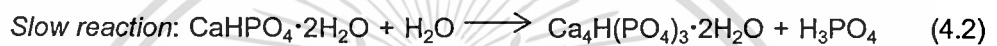
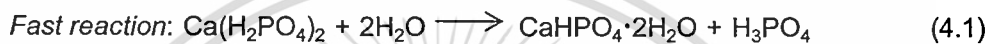
รูปที่ 4.1 ความเข้มข้นของแคดเมียมที่ละลายและพีเอชของดินในดินที่ไม่เติมปุ๋ย (ชุดควบคุม) และดินที่ผ่านการเติมปุ๋ยฟอสเฟต ภายหลังจากการตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 60 วัน แถบความผิดพลาด (error bar) แสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าเฉลี่ย 3 ซ้ำ หากไม่ปรากฏแสดงว่ามีค่าน้อยมาก

จากรูปที่ 4.1 พบว่าความเข้มข้นของแคดเมียมที่ละลายออกมาจากดินที่ผ่านการเติมปุ๋ยฟอสเฟต มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับดินตัวอย่างที่ไม่เติมปุ๋ย โดยดินตัวอย่างมีความเข้มข้นแคดเมียมที่ละลายโดยเฉลี่ยลดลงจาก 306 mg/kg (ชุดควบคุม) เป็น 140, 34, และ 12 mg/kg เมื่อเติมปุ๋ย PR, DAP, TSP และตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 60 วัน ตามลำดับ คิดเป็นประสิทธิภาพในการปรับเสถียรเท่ากับร้อยละ 54, 89 และ 96 ตามลำดับ ผลการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นว่า ปุ๋ยฟอสเฟตต่างชนิดกันมีประสิทธิภาพในการปรับเสถียรที่แตกต่างกัน โดยความสามารถในการปรับเสถียรสามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ คือ TSP > DAP > PR ประสิทธิภาพในการปรับเสถียรที่แตกต่างกันอาจเป็นผลเนื่องมาจากการสลายตัวของไอออนฟอสเฟตออกมาจากปุ๋ยทั้งสามชนิดเกิดขึ้นในอัตราที่ไม่เท่ากัน ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างฟอสเฟตไอออนกับโลหะที่สนใจ (Knox et al., 2006) ประกอบกับข้อมูลสภาพการละลายได้ของปุ๋ยทั้ง 3 ชนิด (ตารางที่ 4.2) แสดงให้เห็นว่า TSP ละลายน้ำได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับ DAP และ PR ดังนั้นอัตราการสลายตัวของไอออนฟอสเฟตออกมาอยู่ในสารละลายดิน มีแนวโน้มเกิดขึ้นได้ดีที่สุดในปุ๋ย TSP รองลงไปคือ

DAP และ PR ตามลำดับ ซึ่งทำให้ดินที่เติม TSP มีฟอสเฟตไอออนที่สามารถนำไปใช้ในการปรับเสถียรแควดเมียมมากที่สุด ณ ระยะเวลาการปรับเสถียรที่เท่ากัน ส่งผลประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแควดเมียมในดินที่เติม TSP มีค่าสูงกว่าดินตัวอย่างที่เติม DAP และ PR

เนื่องจากการละลายน้ำของปุ๋ยฟอสเฟต โดยเฉพาะอย่างยิ่ง TSP หรือ DAP ซึ่งเป็นปุ๋ยที่ละลายน้ำได้ดี จะได้กรดฟอสฟอริกเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม (สมการที่ 4.1-4.3, Spuller et al., 2007) ในการศึกษานี้ได้ทำการวัดพีเอชของสารละลายดินทั้งก่อนและหลังการปรับเสถียร เพื่อศึกษาผลของปุ๋ยฟอสเฟตต่อสภาพความเป็นกรดของดิน

การละลายของปุ๋ย TSP ซึ่งมี $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่

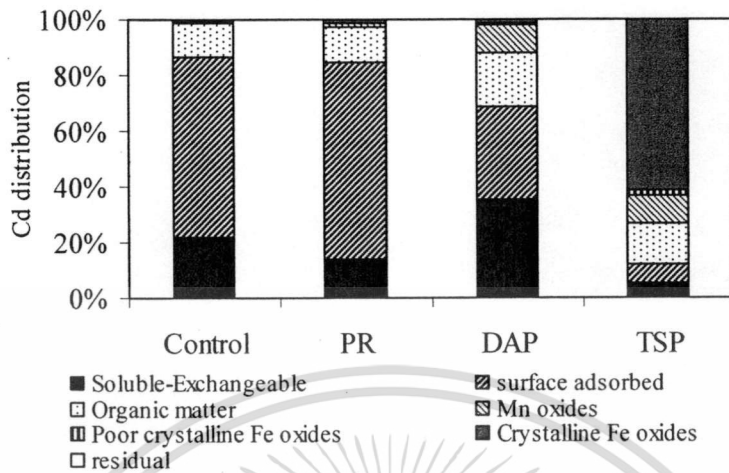


การละลายของปุ๋ย DAP



จากรูปที่ 4.1 พบว่าการเติม TSP และ DAP ทำให้พีเอชของดินมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับพีเอชของดินที่ไม่เติมปุ๋ย โดยพีเอชของสารละลายดินมีค่าลดลงจาก 7.0 (ชุดควบคุม) เป็น 6.2 และ 4.6 ภายหลังจากการปรับเสถียรเป็นเวลา 60 วัน ในดินตัวอย่างที่เติม DAP และ TSP ตามลำดับ ในขณะที่ดินที่เติม PR มีค่าพีเอชใกล้เคียงกับพีเอชของดินในชุดควบคุม นอกจากนี้พบว่าดินที่เติม TSP มีความเป็นกรดมากกว่าดินที่เติม DAP ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากปุ๋ย TSP ละลายน้ำได้ดีกว่า DAP - ส่งผลให้กรดฟอสฟอริกละลายออกมาในสารละลายดินในปริมาณที่มากกว่า (Chrysochoou et al., 2007; Spuller et al., 2007)

วิธีการสกัดลำดับชั้นตามวิธีการของ Silveria et al. (2006) ถูกนำมาใช้ในการศึกษารูปฟอร์มของแควดเมียมที่พบในดินทั้งก่อนและหลังการปรับเสถียร ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.2

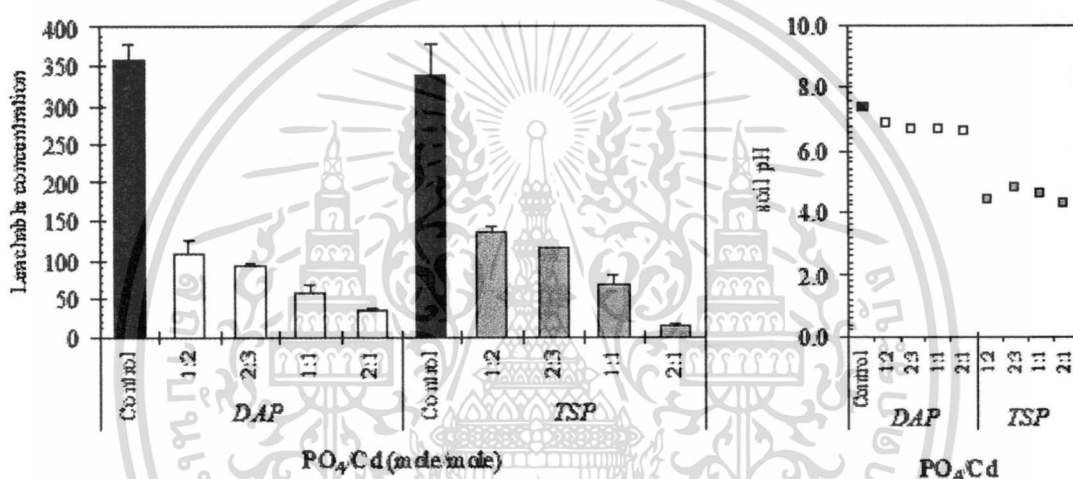


รูปที่ 4.2 รูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินชุดควบคุม (ไม่เติมปุ๋ย) และดินที่เติมปุ๋ยฟอสเฟต ภายหลังจากตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 60 วัน

จากรูปที่ 4.2 พบว่าแคดเมียมในดินตัวอย่างที่ไม่เติมปุ๋ย พบมากที่สุดในการดูดติดที่ผิวหน้าของอนุภาคดิน (surface adsorbed fraction) โดยมีปริมาณสูงถึง 614 mg/kg หรือคิดเป็นร้อยละ 64.2 ของแคดเมียมทั้งหมดในดิน รูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบรองลงไปคือ รูปที่ละลายน้ำและแลกเปลี่ยนได้ (soluble-exchangeable fraction) ที่ระดับความเข้มข้น 213 mg/kg (ร้อยละ 22.3 ของแคดเมียมทั้งหมดในดิน) เมื่อพิจารณารูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินที่เติมปุ๋ยฟอสเฟตเทียบกับดินที่ไม่เติมปุ๋ย พบว่าการเติมปุ๋ยฟอสเฟต ส่งผลให้รูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินเปลี่ยนแปลงไป โดยแคดเมียมในดินเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่มีความเสถียรมากขึ้น (รูปที่ 4.2) อย่างไรก็ตามอัตราการเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับชนิดของปุ๋ยที่ใช้ โดยเมื่อเปรียบเทียบรูปฟอร์มของแคดเมียมในดินที่เติม TSP, DAP และ PR พบว่า TSP ทำให้รูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินเกิดการเปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัดเจนมากที่สุด โดยรูปของแคดเมียมที่ชะออกมาได้ง่าย เช่น soluble-exchangeable fraction และ surface adsorbed fraction มีค่าลดลง ในขณะที่รูปฟอร์มของแคดเมียมที่มีชะละลายได้ยากขึ้น เช่น crystalline iron oxides fraction มีสัดส่วนเพิ่มขึ้นอย่างมากในดินที่เติม TSP การลดลงของแคดเมียมในรูปที่ชะละลายได้ง่ายเกิดขึ้นเช่นเดียวกันในดินที่เติม DAP อย่างไรก็ตามรูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินที่เติม DAP จะเป็นรูปฟอร์มของแคดเมียมที่ทำปฏิกิริยากับอินทรีย์วัตถุ (organic matter fraction) และรูปที่ยึดเกาะกับแมงกานีสออกไซด์ (Mn oxides fraction)

4.3 ผลของปริมาณปุ๋ยฟอสเฟตต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียม

ในการศึกษาผลของปริมาณปุ๋ยฟอสเฟตต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียม ทำการทดลองโดยเปรียบเทียบความเข้มข้นที่ชะละลายของแคดเมียม และรูปแบบของแคดเมียมที่พบในดินทั้งก่อนและหลังการเติมปุ๋ยฟอสเฟต โดยปุ๋ยฟอสเฟต 2 ชนิดได้แก่ ปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟต (DAP) และปุ๋ยทริปเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต (TSP) เนื่องจากปุ๋ยทั้งสองชนิดสามารถลดความเข้มข้นแคดเมียมชะละลายได้เป็นอย่างดี โดยมีประสิทธิภาพในการปรับเสถียรเท่ากับร้อยละ 89 และ 96 ตามลำดับ ทำการแปรค่าสัดส่วนโมลฟอสเฟตต่อแคดเมียม ($\text{PO}_4^{3-}/\text{Cd}$) จาก 0 (ไม่เติมปุ๋ย) เป็น 1:2, 2:3, 1:1, และ 2:1 ตามลำดับ ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.3



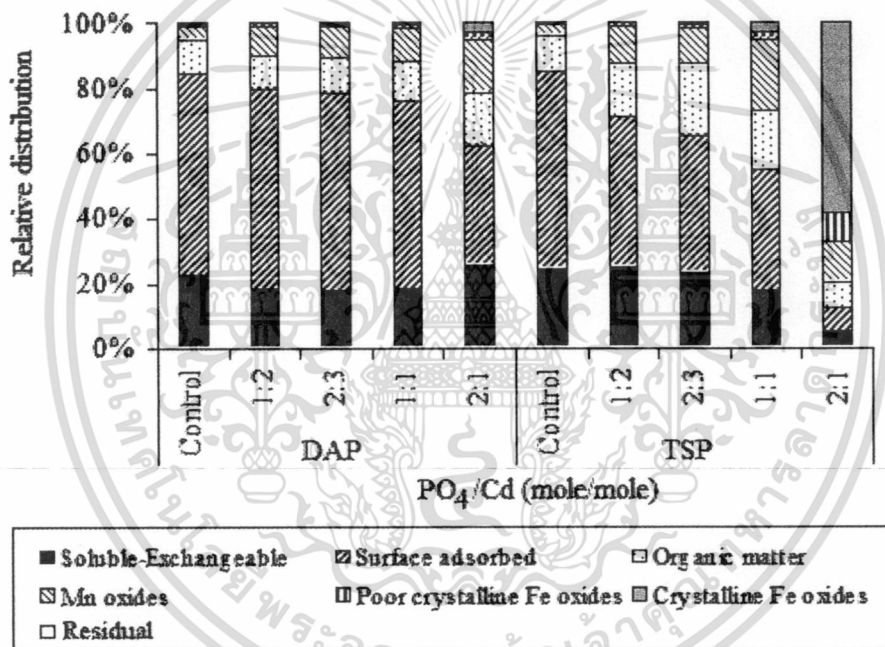
รูปที่ 4.3 ความเข้มข้นของแคดเมียมชะละลายและพีเอชของดินในดินที่ไม่เติมปุ๋ย (ชุดควบคุม) และดินที่ผ่านการเติมปุ๋ยฟอสเฟต ภายหลังจากการตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 28 วัน แถบความผิดพลาด (error bar) แสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าเฉลี่ย 3 ซ้ำ หากไม่ปรากฏแสดงว่ามีค่าน้อยมาก

จากรูปที่ 4.3 พบว่าปริมาณของปุ๋ยฟอสเฟตที่ใช้มีผลต่อความสามารถในการปรับเสถียรแคดเมียม โดยความเข้มข้นของแคดเมียมชะละลายในดินที่เติมปุ๋ยฟอสเฟตมีค่าลดลง เมื่อใช้ปุ๋ยฟอสเฟตในปริมาณมากขึ้น ในกรณีของ DAP ความเข้มข้นของแคดเมียมชะละลายมีค่าลดลงจาก 360 ± 18 mg/kg เป็น 109 ± 17 , 92.3 ± 3.0 , 55.5 ± 13.1 , 34.7 ± 1.6 mg/kg เมื่อสัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตต่อแคดเมียมมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0 (ไม่เติมปุ๋ย) เป็น 1:2, 2:3, 1:1, และ 2:1 ตามลำดับ สำหรับดินที่เติม TSP ความเข้มข้นของแคดเมียมชะละลายมีค่าลดลงจาก 338 ± 41 mg/kg เป็น 136 ± 6 , 113 ± 4 , 69.5 ± 10.3 , 15.5 ± 0.7 mg/kg เมื่อสัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตต่อแคดเมียมมีค่า

เพิ่มขึ้นจาก 0 (ไม่เติมปุ๋ย) เป็น 1:2, 2:3, 1:1, และ 2:1 ตามลำดับ ประสิทธิภาพในการปรับเสถียรเกิดขึ้นได้ดีที่สุด เมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตต่อแคดเมียมเท่ากับ 2:1

การวัดค่าพีเอชของดิน เพื่อติดตามผลของปุ๋ยฟอสเฟตต่อสภาพความเป็นกรดของดิน พบว่าการเติมปุ๋ยทั้งสองชนิด ทำให้ดินมีสภาพความเป็นกรดมากขึ้นเมื่อเทียบกับดินตัวอย่างที่ไม่เติมปุ๋ย ดังจะเห็นได้จากพีเอชของสารละลายดินมีค่าลดลงในดินที่เติมปุ๋ยเมื่อเทียบกับพีเอชของดินชุดควบคุม (รูปที่ 4.3) นอกจากนี้พบว่า TSP ทำให้ดินมีสภาพความเป็นกรดมากกว่าดินที่เติม DAP อย่างไรก็ตามพบว่าปริมาณปุ๋ยฟอสเฟตที่เพิ่มขึ้นไม่ทำให้ดินมีความเป็นกรดมากขึ้น

การสกัดแบบลำดับขั้น ถูกนำมาใช้ในการศึกษาผลของปริมาณปุ๋ยฟอสเฟตต่อรูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินทั้งก่อนและหลังปรับเสถียร ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.4



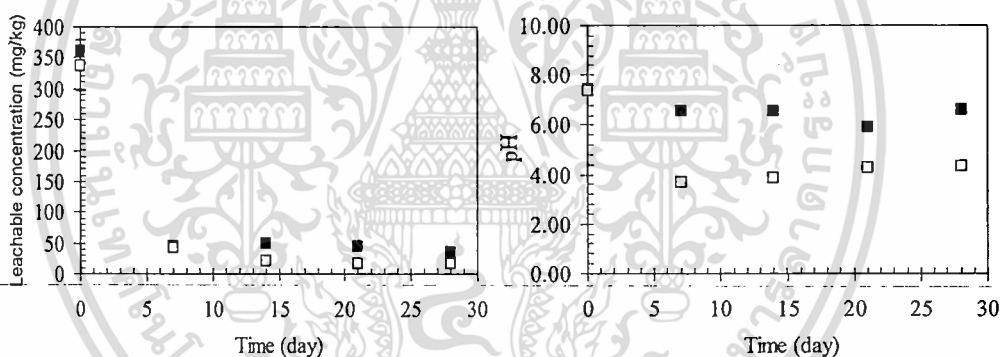
รูปที่ 4.4 รูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินชุดควบคุม (ไม่เติมปุ๋ย) และดินที่เติมปุ๋ยฟอสเฟตในปริมาณที่ต่างกัน ภายหลังจากตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 28 วัน

จากรูปที่ 4.4 พบว่า การเติมปุ๋ยฟอสเฟตทั้ง DAP และ TSP ทำให้รูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินมีการเปลี่ยนรูปไป โดยแคดเมียมในรูปที่ละลาย-แลกเปลี่ยนได้ (soluble-exchangeable fraction) และรูปที่ดูดติดกับผิวหน้าของอนุภาคดิน (surface adsorbed fraction) มีแนวโน้มลดลง ในขณะที่เดียวกันแคดเมียมในรูปที่ยึดเกาะกับแมงกานีสออกไซด์ (Mn oxides fraction) และเหล็กออกไซด์ (poor crystalline และ crystalline iron oxides fractions) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเติม DAP หรือ TSP ในดินตัวอย่าง นอกจากนี้พบว่าการลดลงของแคดเมียมในรูป soluble-

exchangeable และ surface adsorbed รวมทั้งการเพิ่มขึ้นของ Mn oxides, poor crystalline และ crystalline iron oxides fractions มีแนวโน้มชัดเจนขึ้น เมื่อสัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตต่อแคดเมียมมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1:2 เป็น 2:3, 1:1, และ 2:1 โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่ใช้ TSP เป็นสารปรับเสถียร แสดงให้เห็นว่าปุ๋ยฟอสเฟตสามารถทำให้แคดเมียมเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่มีความเสถียรมากขึ้น

4.4 ผลของระยะเวลาต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียม

ในการศึกษาผลของระยะเวลาต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียม ทำการทดลองโดยเปรียบเทียบความเข้มข้นที่ชะละลายของแคดเมียม และรูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินทั้งก่อนและหลังการเติมปุ๋ยฟอสเฟต โดยปุ๋ยฟอสเฟต 2 ชนิดได้แก่ ปุ๋ยทริปเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต (TSP) และปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟต (DAP) กำหนดค่าสัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตต่อแคดเมียมเท่ากับ 2:1 ทำการเก็บตัวอย่างดินที่ผ่านการเติมปุ๋ยที่ระยะเวลาต่างกัน ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.5

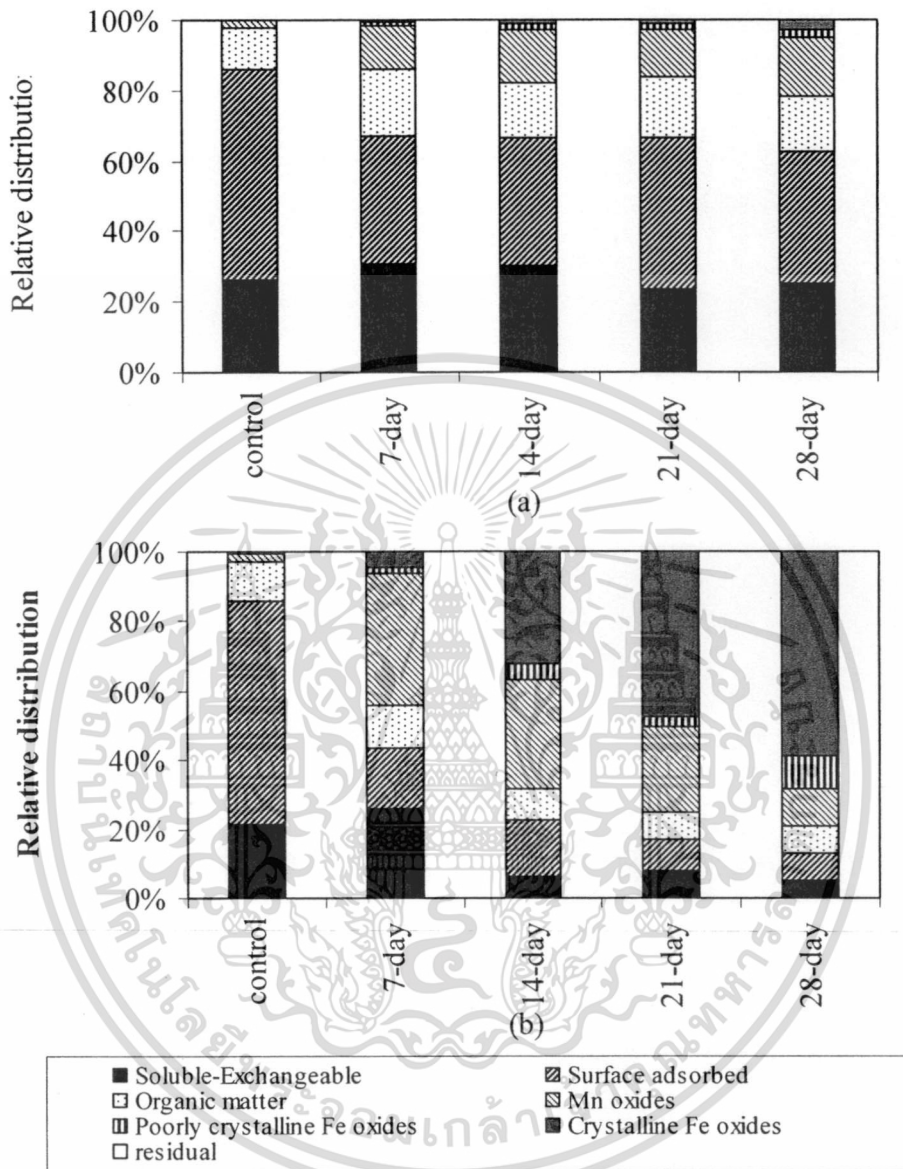


รูปที่ 4.5 ความเข้มข้นของแคดเมียมที่ละลายและพีเอชของดินในชุดควบคุม (เวลา 0 วัน) และดินที่ผ่านการเติม DAP (■) และ TSP (□) ภายหลังจากการตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 7, 14, 21, และ 28 วัน แถบความผิดพลาด (error bar) แสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าเฉลี่ย 3 ซ้ำ หากไม่ปรากฏแสดงว่ามีค่าน้อยมาก

จากรูปที่ 4.5 พบว่าความเข้มข้นของแคดเมียมที่ละลายในดินมีแนวโน้มลดลง เมื่อระยะเวลาการปรับเสถียรเพิ่มขึ้นจาก 7 วัน เป็น 28 วัน ความเข้มข้นของแคดเมียมที่ละลายในดินที่เติม TSP มีแนวโน้มค่อนข้างคงที่ เมื่อใช้ระยะเวลาการปรับเสถียรอย่างน้อย 21 วัน ในกรณีของ DAP พบว่าความเข้มข้นของแคดเมียมที่ละลายมีค่าน้อยสุด เมื่อใช้ระยะเวลาในการปรับเสถียรอย่างน้อย 28 วัน เมื่อเปรียบเทียบระยะเวลาที่ใช้ในการปรับเสถียรระหว่าง DAP กับ TSP พบว่า DAP ใช้เวลาในการปรับเสถียรมากกว่า TSP ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจาก DAP ละลายน้ำได้น้อยกว่า

TSP (ตารางที่ 4.2) ส่งผลให้การสลายตัวของฟอสเฟตไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยากับแคดเมียมเกิดขึ้นในอัตราที่ช้ากว่า ทำให้ใช้ระยะเวลาในการปรับเสถียรนานขึ้นเมื่อเทียบกับ TSP

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงรูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินทั้งก่อนและหลังการปรับเสถียรด้วย DAP และ TSP ณ สัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตต่อแคดเมียมเท่ากับ 2:1 พบว่าเมื่อระยะเวลาในการปรับเสถียรมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 7 วัน เป็น 28 วัน รูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินจะมีการเปลี่ยนแปลงจากรูปที่ชะละลายได้ง่าย เช่น รูปที่ละลาย-แลกเปลี่ยนได้ (soluble-exchangeable fraction) และรูปที่ดูดติดกับผิวหน้าของอนุภาคดิน (surface adsorbed fraction) ไปอยู่ในรูปที่ชะละลายได้ยากขึ้นหรือมีความเสถียรมากขึ้น เช่น รูปที่ยึดเกาะกับแมงกานีสออกไซด์ (Mn oxides fraction) และเหล็กออกไซด์ (poor crystalline และ crystalline iron oxides fractions) (รูปที่ 4.6a และ 4.6b) ในกรณี TSP พบว่ารูปที่ยึดเกาะกับเหล็กออกไซด์ที่เป็นผลึก (crystalline iron oxides fractions) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อใช้ระยะเวลาในการปรับเสถียรนานขึ้น (รูปที่ 4.6b) สำหรับดินที่เติม DAP พบว่าแคดเมียมในรูปฟอร์มที่ยึดเกาะกับแมงกานีสออกไซด์และเหล็กออกไซด์มีสัดส่วนเพิ่มขึ้น เมื่อระยะเวลาการปรับเสถียรเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงรูปฟอร์มของแคดเมียมในดินเกิดขึ้นในอัตราที่ต่ำกว่า เมื่อเทียบกับการเปลี่ยนรูปฟอร์มของแคดเมียมในดินที่เติม TSP



รูปที่ 4.6 รูปฟอร์มของแคดเมียมที่พบในดินชุดควบคุม (ไม่เติมปุ๋ย) และดินที่ผ่านการเติม DAP (a) และ TSP (b) ภายหลังจากการตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 7, 14, 21, และ 28 วัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการปรับเสถียรแคดเมียมที่ปนเปื้อนในดินด้วยปุ๋ยฟอสเฟต 3 ชนิด คือ ปุ๋ยทริปเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต (TSP) ปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟต (DAP) และปุ๋ยหินฟอสเฟต (PR) ซึ่งปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ ชนิดของปุ๋ยฟอสเฟต ปริมาณปุ๋ยฟอสเฟต และระยะเวลาการปรับเสถียร ประสิทธิภาพในการปรับเสถียรของปุ๋ยฟอสเฟตวัดจากความเข้มข้นชะละลายของแคดเมียมด้วยวิธี TCLP และรูปร่างของแคดเมียมที่พบในดินทั้งก่อนและหลังการปรับเสถียรด้วยวิธีการสกัดลำดับชั้น ผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้คือ

1. เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียมในดินระหว่าง TSP, DAP และ PR พบว่าปุ๋ยฟอสเฟตต่างชนิดกันมีประสิทธิภาพในการปรับเสถียรที่แตกต่างกัน โดยความสามารถในการปรับเสถียรสามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ คือ TSP > DAP > PR เมื่อทำการศึกษารูปร่างของแคดเมียมที่พบในดินทั้งก่อนและหลังปรับเสถียร พบว่ารูปร่างแคดเมียมที่พบในดินมีการเปลี่ยนแปลงไปภายหลังจากการเติมปุ๋ยฟอสเฟตลงในดินตัวอย่าง โดยรูปร่างที่ชะออกมาได้ง่าย เช่น soluble-exchangeable fraction และ surface adsorbed fraction มีค่าลดลง ในขณะที่รูปแบบของแคดเมียมที่มีความเสถียรมากขึ้น เช่น poor crystalline และ crystalline iron oxides fraction มีสัดส่วนเพิ่มขึ้นอย่างมากในดิน การเปลี่ยนแปลงนี้สามารถสังเกตได้อย่างชัดเจน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในดินที่เติม TSP

2. จากการศึกษาผลของปริมาณของปุ๋ยฟอสเฟตต่อประสิทธิภาพในการปรับเสถียรแคดเมียมในดิน โดยใช้ปุ๋ยฟอสเฟต 2 ชนิดเป็นตัวปรับเสถียรได้แก่ TSP และ DAP โดยแปรค่าสัดส่วนโมลฟอสเฟตต่อแคดเมียม ($\text{PO}_4^{3-}/\text{Cd}$) จาก 0 (ไม่เติมปุ๋ย) เป็น 1:2, 2:3, 1:1, และ 2:1 ตามลำดับ พบว่าความเข้มข้นของแคดเมียมชะละลายในดินที่เติมปุ๋ยฟอสเฟตมีค่าลดลง เมื่อใช้ปุ๋ยฟอสเฟตในปริมาณมากขึ้น ประสิทธิภาพในการปรับเสถียรมีค่าสูงสุดเมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตต่อแคดเมียมเท่ากับ 2:1 นอกจากนี้พบว่าแคดเมียมจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่มีความเสถียรมากขึ้น เมื่อสัดส่วนโดยโมลของฟอสเฟตต่อแคดเมียมมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1:2 เป็น 2:3, 1:1, และ 2:1 โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่ใช้ TSP เป็นสารปรับเสถียร

3. จากการศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในการปรับเสถียรของปุ๋ยฟอสเฟต เมื่อใช้สัดส่วนโมลฟอสเฟตต่อแคดเมียม ($\text{PO}_4^{3-}/\text{Cd}$) เท่ากับ 2:1 พบว่าการปรับเสถียรแคดเมียมด้วย TSP และ DAP เกิดได้ขึ้นได้ดีที่สุด เมื่อใช้ระยะเวลาในการปรับเสถียรอย่างน้อย 21 วัน และ 28 วัน ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาเพิ่มเติมถึงผลของการปรับเสถียรแคดเมียมด้วยปุ๋ยฟอสเฟต ต่อการเจริญเติบโตของพืชและสิ่งมีชีวิตในดิน รวมทั้งความเข้มข้นของโลหะอื่นๆในดินหลังจากการเติมปุ๋ย
2. ควรศึกษาอิทธิพลของโลหะผสมที่มีผลต่อประสิทธิภาพการปรับเสถียร
3. ควรศึกษาถึงผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นและกลไกในการปรับเสถียร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- กรมควบคุมมลพิษ. 2550. มาตรฐานคุณภาพดิน. [Online]. เข้าถึงได้จาก http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_soil01.html. (วันที่ค้นข้อมูล: 31 ตุลาคม 2550)
- กรมพัฒนาที่ดิน. สำนักวิทยาศาสตร์เพื่อการพัฒนาที่ดิน. 2548. คู่มือการวิเคราะห์ตัวอย่างดิน น้ำ ปุ๋ย พืช วัสดุปรับปรุงดินและการวิเคราะห์เพื่อตรวจรับรองมาตรฐานสินค้า. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : กรมพัฒนาที่ดิน. 200 หน้า.
- คณาจารย์ภาควิชาปฐพีวิทยา ภาควิชาปฐพีวิทยา มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 2548. ปฐพีวิทยาเบื้องต้น. พิมพ์ครั้งที่ 10 กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 547 หน้า.
- ชุตินา นุ่นมัน. 2550. แคดเมียม อีกความแปดเปื้อนซ้ำซากของประเทศไทย. [Online]. เข้าถึงได้จาก http://www.dmr.go.th/news/27_01_47_2.html. (วันที่ค้นข้อมูล: 27 พฤศจิกายน 2550)
- Ahnstrom Z.S., Parker D.R. 1999. Development and assessment of a sequential extraction procedure fore the fractionation of soil cadmium. **Soil. Sci. Soc. Am. J.** 63: 1650-1658.
- Alvarez-Ayuso E., and Garcia-Sanchez A. 2003a. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. **Environmental Pollution** 125 : 337-344.
- Alvarez-Ayuso E., and Garcia-Sanchez A. 2003b. Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. **The Science of The Total Environment** 305 :1-12.
- Brown S., Christensen B., Lombi E., McLaughlin M., McGrath S., Colpaert J. and Vangronsveld J. 2005. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. **Environmental Pollution.** 138: 34-45.
- Cao R.X., Ma L.Q., Chen M., Singh S.P. and Harris W.G. 2003. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. **Environmental Pollution.** 122: 19-28.
- Cao R.X., Ma L.Q., Rhue D.R. and Appel C.S. 2004. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. **Environmental Pollution.** 131: 435-444.

- Carlson L., Bigham J.M., Schwertmann U., Kyek A. Wagner F. 2002. Scavenging of As from acid mine drainage by Schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. **Environmental Science and Technology**. 36: 1712-1719.
- Chen M., Ma L.Q., Singh S.P., Cao R.X. and Melamed R. 2003. Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments, **Advances in Environmental Research**. 8: 93–102.
- Chrysochoou M., Dermatas D., Grubb D.G. 2007. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: the unclear role of phosphate. **Journal of Hazardous Materials**. 144: 1-14.
- Fendorf S.E. 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters, **Geoderma** 67: 55–71
- Geebelen W., Adriano D.C., van der Lelie D., Mench M., Carleer R., Clijsters H. and Vangronsveld J. 2002. Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilisation of lead in soils. **Plant and Soil**. 249: 217–228.
- Hamon R.E., McLaughlin M.J. and Cozens G. 2002. Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments. **Environmental Science and Technology**. 36: 3991–3996.
- Impellitteri C.A. 2005. Effects of pH and phosphate on metal distribution with emphasis on As speciation and mobilization in soils from a lead smelting site. **Science of the Total Environment**. 345: 175–190.
- Kabata-Pendias A. 1992. Trace metals in soils in Poland — occurrence and behaviour. **Trace Subst. Environ. Health**. 25: 53–70.
- Kabata-Pendias A. 2004. Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. **Geoderma**. 122:143-149.
- Kim J.-Y., Davis A.P. 2003. Stabilization of Available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron. **Environmental Science and Technology**. 37: 189-195.
- Knox A.S., Kaplan D.I., and Paller M.H. 2006. Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils. **Science of the Total Environment**. 357:271-279.

- Kumpiene. J. Lagerkvist A., Maurice C. 2008. Stabilisation of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-a review. **Waste management**. 28: 215-225.
- Ma Y.B., Uren N.C. 1998. Transformation of heavy metals added to soil-application of a new sequential extraction procedure. **Geoderma**. 84: 157-168.
- Ma Q.Y., Traina S.J., and Logan T.J. 1993. Lead immobilization by apatite. **Environmental Science and Technology**. 29: 1118-1126.
- McGowen S.L., Basta N.T., and Brown G.O. 2001. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. **Journal of Environmental Quality**. 30 : 493–500.
- McLaren R.G. 1999. The use of chemical sequential extraction techniques to fractionate metals in soils. In: Princess Congress IV. 28 November-2 December 1999. Bangkok, Thailand. 415-424.
- Melamed R., Cao X., Chen M. and Ma L.Q. 2003. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. **The Science of the Total Environment**. 305: 117–127.
- Mulligan C. N., Yong R. N. and Gibbs B. F. 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**. 60: 93-207
-
- Ownby D.R., Galvan K.A. and Lydy M.J. 2005. Lead and zinc bioavailability to *Eisenia fetida* after phosphorus amendment to repository soils. **Environmental Pollution**. 136: 315–321.
- Porter S.K., Scheckel K.G., Impellitteri C.A. and Ryan J.A. 2004. Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilisation strategies for Pb, Cd, As, and Hg. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. 34: 495–604.
- Qiao X.L., Luo Y.M., Christie P., Wong M.H. 2003. Chemical speciation and extractability of Zn, Cu and Cd in two contrasting biosolids-amended clay soils. **Chemosphere**. 50: 823-929.

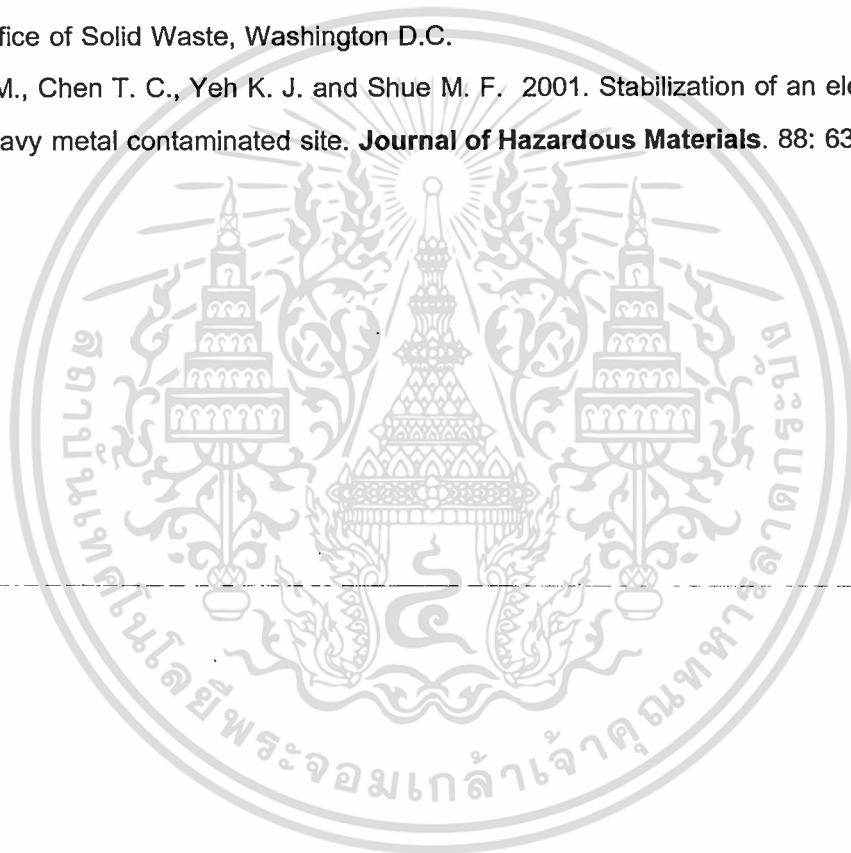
- Raicevic S., Kaludjerovic-Radoicic T. and Zouboulis A.I. 2005. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification. **Journal of Hazardous Materials**. 117: 41–53.
- Sastre J., Hernandez E., Rodriguez R., Alcobé X., Vidal M. and Rauret G. 2004 Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident. **Science of the Total Environment** 329: 261–281.
- Sauvé S., Martinez C.E., McBride M. and Hendershot W. 2000. Adsorption of free lead (Pb²⁺) by pedogenic oxides, ferrihydrite, and leaf compost. **Soil Science Society of America Journal**. 64: 595–599.
- Scheckel K.G., Ryan J.A., Allen D. and Lescano N.V. 2005. Determining speciation of Pb in phosphate-amended soils: Method limitations. **Science of the Total Environment**. 350: 261–272.
- Shi Z. and Erickson L.E. 2001. Mathematical model development and simulation of in situ stabilization in lead-contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**. 87: 99–116.
- Shuman L.M. 1985. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**. 140: 11–22.
- Silveira M.L., Alleoni L.R.F., O'Connor G.A., Chang A.C. 2006. Heavy metal sequential extraction methods—a modification for tropical soils. **Chemosphere**. 64: 1929–1938.
- Spuller C., Weigand H., Marb C. 2007. Trace metal stabilization in a shooting range soil: mobility and phytotoxicity. **Journal of Hazardous Materials**. 141: 378–387.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**. 51: 844–851.
- Theodoratos P., Papassiopi N., and Xenidis A. 2002. Evaluation of monobasic calcium phosphate for immobilization of heavy metals in contaminated soils from Laviron,” **Journal of Hazardous Material B** 94:135–146
- Tipping E., Hetherington, N.B., Hilton J. 1985. Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron. **Analytical Chemistry**. 57: 1944–1943.

Tournassat C., Charlet L., Bosbach D. and Manceau A. 2002. Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese(II) arsenate. **Environmental Science and Technology** 36: 493–500.

USEPA. 1996. **USEPA Method 3050b: Acid digestion of sediments, sludges, and soils.**
Available from: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3050b.pdf>.
Revised on December, 1996.

USEPA. 1992. **Toxicity characteristic leaching procedure (method 1311) in SW-846.**
. Office of Solid Waste, Washington D.C.

Wang Y. M., Chen T. C., Yeh K. J. and Shue M. F. 2001. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. **Journal of Hazardous Materials**. 88: 63-74



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Evaluation of Phosphate Fertilizers for the Stabilization of Cadmium in Highly Contaminated Soils

Thawornchaisit, U.^{1*}, Polprasert, C.²

¹Department of Chemistry, King Mongkut Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

²Environmental Engineering and Management, School of Environment, Resources and Development, Asian Institute of Technology, Bangkok, Thailand

Abstract

The efficiency of three phosphate fertilizers—triple superphosphate (TSP), diammonium phosphate (DAP), and phosphate rock (PR) has been studied as stabilizing agents of cadmium-contaminated soils. Stabilization performance of each fertilizer was evaluated based on two types of criteria: (a) the reduction of leachable cadmium concentration; (b) the changes in Cd association with specific operational soil fraction based on the sequential extraction data. Treatment efficiency is as follows: TSP>DAP>PR. After 60-day stabilization, the leachable concentrations of Cd in PR-, DAP- and TSP- treated soils reduced from 306 mg/kg to 140, 34, and 12 mg/kg. The addition of PO₄ fertilizers, especially TSP, reduces the soluble-exchangeable fraction and the surface adsorption fraction according to the assessment of Cd speciation in the untreated and treated soil via sequential extraction procedure. This decrease corresponds to an increase in the forms of cadmium that are more stable: the metal bound to manganese oxide and the metal bound to crystalline iron oxide. Treatment efficiency increases as the phosphate dose (based on the molar ratio of PO₄/Cd) increased. Stabilization was most effective when using the molar ratio of PO₄/Cd at 2:1 and at least 21- and 28-day stabilization time for TSP- and DAP, respectively.

Keywords: immobilization, stabilization, heavy metals, cadmium, contaminated soils, fertilizers

*Corresponding author.

Tel.: 66-2326-4111 ext. 6249; fax: 66-2326-4415

E-mail: kpusarat@kmitl.ac.th

1. Introduction

Contamination of elevated-heavy metals in soils can adversely affect soil ecology, agricultural productivity, quality of agricultural products and water resources, human and animal serious health problem [1]. Improper management of the metallurgical industrial wastes and the mining wastes often causes the soils to be contaminated with toxic metals, e.g. Cd. Increasing awareness of the environmental and public health hazard of toxic metals pressurizes society to develop management strategies to remediate or restore the contaminated area. Among available remediation technologies, chemical stabilization appears to be an alternative technique that is seen as cost-effective and environmentally sustainable. Stabilization is based on the modification of pollutant characteristics (e.g. speciation, valence) and soil properties (sorption capacity, buffering potential, etc.) by addition of immobilizing agents [2]. The principal aim of stabilization is the reduction in the bioavailable fraction of the metal(s) either through increased metal sorption and/or precipitation, or through the formation of discrete mineral [3-5].

Phosphate treatments have been shown to effectively stabilize toxic metals particularly for Pb^{2+} from contaminated soils [3, 5-6]. Sources of phosphate for stabilization include PO_4 -containing minerals (e.g. natural or synthetic apatites, and hydroxyapatites) and soluble PO_4 such as phosphate-based salts and phosphoric acid. Upon dissolution of phosphate, leachable metals in contaminated soil react with phosphates forming metal phosphates with reduced solubility and enhanced geochemical stability in a wide range of environmental condition [3]. This mechanism has been widely observed in the case of Pb-contaminated soils where formation of lead phosphate minerals, pyromorphite, upon addition of phosphate has been confirmed using X-ray adsorption spectroscopy [7]. Stabilization efficiency can vary according to types of contaminant. Addition of triple superphosphate along with a high-Fe-by product reduced the in vitro

extractable Pb in the soil, however, plant Cd concentration in the same treatment were increased over the untreated soils [8]. In case of mineral apatite, the material has shown to reduce the solubility and bioavailability of Pb, Cd, and Zn in contaminated soils [9]. In contrast, McGowen [10] found that apatite treatments are mostly ineffective for reducing the release and transport of Cd and Zn from contaminated soils. The different findings particularly on Cd-stabilization suggest that the effectiveness of using phosphate to immobilize other metals such as Cd is not well understood. Further research on Cd-stabilization with various phosphate sources is needed.

In addition to types of contaminant, different phosphate sources with different solubility may also impact the effectiveness of metal stabilization [3]. The use of readily soluble phosphoric acid in combination with moderately to less soluble phosphates like $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ or Phosphate rock facilitated the effectiveness of Pb stabilization [3]. Wang et al. [11] have shown that phosphate-based salts such as $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, and $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ reduced the leachable Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn, however, both Na- and Mg phosphate-based salts were not as effective as $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. While phosphates containing minerals and phosphate-based salts have been widely tested on metal stabilization, efficacy of phosphate fertilizers that may cost less than phosphate minerals and phosphate-based salts was less studied.

The objective of this study was to evaluate the efficiency of three commercial phosphate fertilizers—triple superphosphate (TSP), diammonium phosphate (DAP), phosphate rock (PR) as stabilizing agents of Cd in highly contaminated soils. Factors affecting treatment performance such as phosphate dose and stabilization time was also investigated.

2. Materials & Methods

2.1. Soil collection and preparation

The soil used was collected from a rice-paddy field, Prathatpadeang Sub-district, Mae-Sod District, Tak Province. Approximately 50 kg of composite sample was excavated from the surface and to a depth of 15 cm. The soil sample was transferred to plastic bags and transported to the laboratory. The sample was air-dried, homogenized, sieved to a <math><2\text{mm}</math>. Preliminary studies on physical and chemical properties of soils have shown that total Cd concentration was approximately 9 mg/kg which is below the soil quality standard for habitat and agriculture [12].

To meet the study objectives as stated above, we decided to synthesize a highly cadmium-contaminated soil. The soil was synthesized by adding 500 ml of cadmium nitrate solution into 1 kg of air-dried soil to yield a concentration of approximately 1000 mg/kg. The soil was mixed for being homogenous by shaking overnight, then leaving at room temperature for one month with frequent thorough mixing. After that it was air-dried and kept in plastic containers for physical and chemical characterization as well as subsequent stabilization tests.

2.2. Stabilization treatment

Three types of phosphate fertilizers—TSP, DAP, and PR—obtained from local fertilizer suppliers were evaluated for its stabilization efficiency for available cadmium in soils. The phosphate dose was calculated based on the molar ratio of PO_4 ions in fertilizer to the total concentration of Cd in soil. Each stabilization test included 1 kg soil, a predetermined weight ratio of phosphate fertilizer to dry soil weight, and amounts of water sufficient to reach soil saturation level. All materials were thoroughly mixed in a plastic container. The containers were systematically hydrated and kept saturated in order to promote the chemical reactions between cadmium ions retained in soil and the phosphate additive. Five molar ratios of PO_4/Cd were tested: 0 (no addition), 1:2, 2:3, 1:1, and 2:1. Soil samples were collected 5 times over 60-day tested period.

2.3. Chemical tests

Following the treatment of soil with phosphate fertilizers, representative samples from each container were subjected to several leaching tests, in order to evaluate the efficiency of phosphates for the immobilization of cadmium as well as the availability of cadmium.

2.3.1. Leaching Test

Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP, SW-846 Method 1311) [13] was conducted to determine the quantity of leachable Cd prior to and after the soil treatment. TCLP using fluid I (diluted glacial acetic acid, pH=4.93) was carried out with scaling down the amounts of soil and leaching solution. Therefore, 1 g of soils rather than 100 g and a corresponding reduced quantity of leaching solution were used.

2.3.2. Sequential Extraction Analysis

The sequential extraction developed by Siliveira et al. [14] was employed to estimate the availability and chemical speciation of Cd in the treated and untreated soils. This procedure was developed for tropical soils and extracts metal associated with seven fractions: (1) soluble-exchangeable, (2) surface adsorbed, (3) organic matter, (4) easily reducible Mn oxides, (5) poor crystalline Fe oxides, (6) crystalline Fe oxides, and (7) residual. Sequential extractions were carried out in triplicate, using 1 g of air-dried soils. Soil samples were placed in 80 ml polycarbonate centrifuge tubes, mixed with various reagents in a stepwise fashion, and the suspensions equilibrated as described in Table 1.

2.4. Fertilizer, Soil and leachate analysis

Each fertilizer was analyzed for pH, available phosphate and apparent solubility. pH of fertilizers as well as soil pH was measured in 1:1 soil/water (w/v) suspensions. Available phosphate in soil and fertilizer was determined by colorimetric method using Bray II solution [15]. The apparent solubility was determined using method as described

by Knox et al. [16] with the following exception: PO_4 ions were analyzed by colorimetric method using Bray II solution.

Soil texture, total cation exchange capacity (CEC), organic carbon of the bulk soil was determined using a hydrometer method, ammonium acetate method, and wet oxidation, respectively, as described in Department of Land Development [15]. Total cadmium concentrations in soil were determined through a total microwave digestion of 0.5g of soil with concentrated acids (6 mL of HNO_3 and 6 mL of HF). The resulting extracts as well as extracts from the sequential extraction procedures, and soil leachates from TCLP were filtered through 0.45 μm membrane filters, acidified with HNO_3 , and stored at 4°C until analysis. Cadmium concentrations were analyzed by Flame atomic absorption spectrophotometer.

3. Results and Discussion

3.1. Characteristic of the soil and fertilizers used in the experiment

Table 2 shows selected soil characteristics of the tested soil. The pH value of the soil was 7.2. It is very poor in organic matter containing less than 0.50% of organic carbon. The soil fraction <2mm is characterized as sandy clay loam. Total Cd concentration extracted by U.S.EPA Method 3050b was 922 ± 88 mg/kg. The TCLP leachable Cd concentration was 336 ± 30 mg/kg.

Chemical properties of tested phosphate fertilizers are shown in Table 3. It was found that TSP with higher calculated $\log K_{sp}$ is more soluble than DAP and PR. This observation implies that dissolution of phosphate ions from TSP easily occurs compared to DAP and PR.

3.2. Influence of Phosphate sources

Treating the soil with phosphate fertilizers causes a pronounced reduction of the TCLP leachable Cd concentration compared to the control soil (Figure 1). The mean

cadmium leachable concentrations reduced from 306 (control) to 140, 34, and 12 mg/kg (54, 89, and 96% reduction) after 60-day stabilization of the contaminated soils with PR, DAP, and TSP respectively. Variation in treatment efficiency is due to individual dissolution of phosphate fertilizers (Table 3). Among the tested phosphate fertilizers, PR is less soluble compared to DAP, and TSP. This makes PR less reactive in supply phosphate to immobilize cadmium.

Since dissolution of phosphate fertilizers particularly TSP and DAP yield the release of phosphoric acid [17], the pH of treated soils was then measured in order to evaluate the degree of acidification due to the application of phosphate fertilizer. As seen from Figure 1, the decrease in soil pH was observed only in the TSP-, and DAP-amended soils compared to the control set. The pH values of the TSP-treated samples were lower than the pH values of the DAP-treated samples. This is due to the higher release of phosphoric acid by TSP which its composition consists mostly $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [17-18].

To investigate the efficiency of the tested phosphate fertilizers in greater details, sequential extraction analysis was applied to both the control and the treated soil. Results are shown in Figure 2. In the control, the most abundant fraction of cadmium was the surface adsorbed fraction which was 614 mg/kg and made up approximately 64.2% of the total cadmium content. The next most abundant fraction was the soluble-exchangeable fraction at 213 mg/kg (22.3% of the total cadmium). Compared with the control, addition of all tested phosphate fertilizers induce a shift of the mobile forms of cadmium toward the forms of cadmium that are more stable, however, the shifting degree occurs at different rate depending on phosphate fertilizers. In the TSP-treated soil, cadmium was significantly shifted from the soluble-exchangeable/surface adsorbed fractions to the manganese oxides as well as the poor crystalline and the crystalline iron oxides fractions after 60-day

stabilization. Similar results were observed in the DAP-and PR-treated soil, however, the changes occurred at the lesser extent.

3.3. Influence of phosphate dose

Influence of phosphate dose on stabilization of cadmium was tested on two phosphate fertilizers- DAP and TSP since both of them effectively reduce the leachable Cd concentration with 89 % and 96% reduction (Figure 1). The variation of Cd leachability as a function of phosphate dose is shown in Figure 3. Generally, the leachable Cd concentration in both DAP- and TSP-treated soil decreased after 28-day stabilization as the phosphate dose (based on the molar ratio of PO_4 to Cd) was increased from 0 (no addition) to 1:2, 2:3, 1:1 and 2:1, respectively. The most effective dose with the greatest Cd reduction (90% for DAP and 96%) was 2molar PO_4 : 1molar Cd. Comparison between DAP and TSP at 2:1 PO_4 :Cd ratio, it was found that DAP was not as effective as TSP since the Cd leachable concentration in DAP-treated soils were higher than that the concentration ins TSP-treated soils (34.7 ± 1.6 mg/kg vs. 15.5 ± 0.7 mg/kg). The difference could be due to the more soluble of TSP than DAP resulting in greater dissolution rate of phosphate to immobilize cadmium in soil.

Soil pH was also measured to determine the effect of phosphate dose on soil acidity. It was found that additions of both DAP and TSP did reduce soil pH , however, the change in soil pH was insignificant even the phosphate dose was increased (Figure 3).

The results of sequential extraction are presented in Figure 4. It was found that both TSP and DAP causes a shift in Cd association with specific operational soil fractions (soluble-exchangeable, surface adsorbed, organic matter, sorbed on ferromanganese oxides, and residual). Compared with the control sets, the Cd concentration in soluble-exchangeable fraction and surface adsorbed fraction was decreased while the increase of Cd associated with manganese and iron oxides was observed in both DAP- and TSP-treated

soils. In addition, the shift in Cd speciation was clearly observed once the phosphate dose (based on the molar ratio of PO_4 to Cd) was increased from 0 (no addition) to 1:2, 2:3, 1:1 and 2:1, particularly when TSP was used as stabilizing agent.

3.4. Influence of stabilization time

Figure 5a showed leachable Cd concentration from TSP- and DAP-treated soil at various stabilization times. Decreasing trend of leachable Cd concentration was observed with increasing stabilization time from 7 to 28 days. In TSP-treated soils, leachable Cd concentration was insignificant difference when the soil was stabilized with TSP for at least 21 days. In case of DAP, it was found that leachable Cd was lowest when using stabilization time for at least 28-day. The longer stabilization time for DAP is related to the slower dissolution rate of DAP compared to TSP. Both fertilizers yield a decrease in soil pH compared to the control soils, however, the extent of pH reduction was greater in TSP-treated soils than in the DAP-treated soils (figure 5b). Increasing stabilization time did not result in further reduction of soil pH.

4. Conclusions

Phosphates in fertilizer form as TSP, DAP and PR reduced cadmium dissolution and transport from the highly contaminated soils. All tested fertilizers decreased the leachable Cd concentrations and the mobile forms of Cd in the contaminated soils as evidence by the TCLP and the sequential extraction tests. The stabilization efficiency varied depending on types of fertilizers with ranking orders as follows: TSP>DAP>PR. Stabilization efficiency appears to correlate with dissolution of fertilizer. Fertilizer with greater dissolution rate as TSP provided the most effective for immobilizing Cd eluted from the contaminated soils when compared with the untreated soils. PR with lowest apparent solubility compared to DAP and TSP had a similar effect on reducing the leachable of cadmium but with lower efficiency. The required dose of DAP and TSP to yield greater than 90% Cd reduction was

found to be around the molar ratio $\text{PO}_4/\text{Cd} = 2$ mole/mole. The Cd leachable concentration had a greater than 90% reduction after 21-day stabilization for TSP and 28-day stabilization for DAP. Although DAP and TSP provided effective immobilization of Cd in highly contaminated soil, application of both fertilizers did result in soil acidification in this study. Co-application of liming materials with phosphate fertilizer, particularly TSP is necessary to offset soil acidification from the fertilizer application, especially in non-alkaline soils.

Acknowledgements

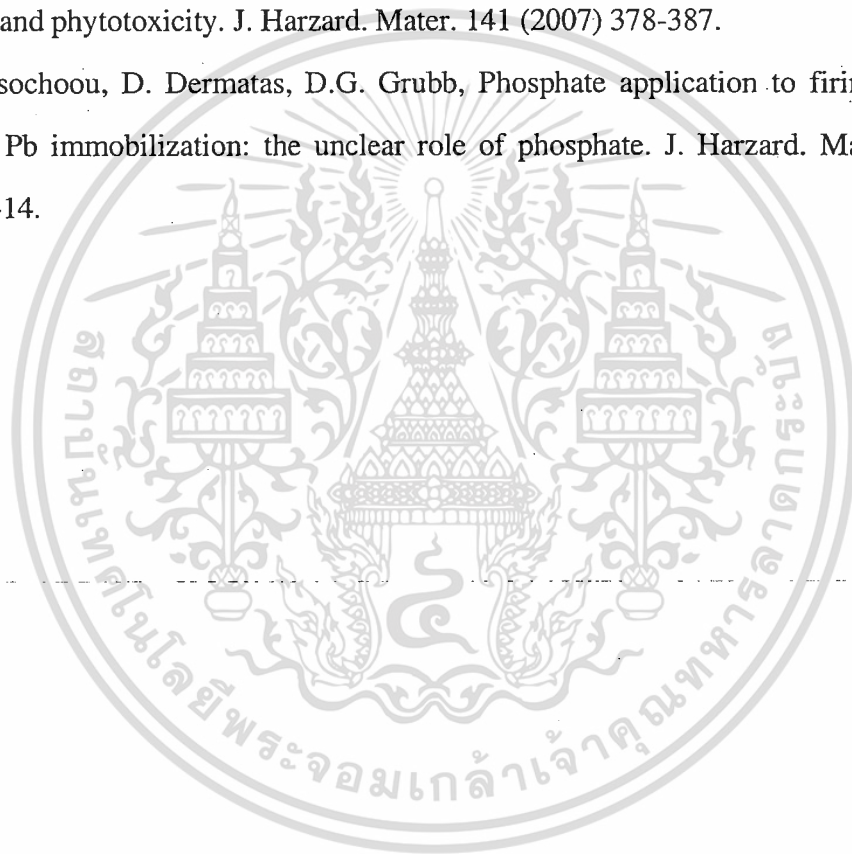
This work was funded by the Thailand Research Fund and the Commission on the Higher Education. We are thankful to Department of chemistry, Faculty of Science, KMITL for all facilities, to Chatchavaporn Yingsombat for analytical work and assistance with the experiments and to the staff from the Pathatpadaeng Sub-district for information on sampling site and soil samples collection.

References

- [1] S. Raicevic, T. Kaludjerovic-Radoicic, A.I. Zouboulis, In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experiment verification, *J. Hazard. Mater.* B117 (2005) 41-53.
- [2] L. Diels, N. van der Lelie, L. Bastiaens, New developments in treatment of heavy metal contaminated soils, *Environ. Sci. Biotechnol.* 1 (2002) 75-82.
- [3] R.X. Cao, L.Q. Ma, M. Chen, S.P. Singh, W.G. Harris, Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site, *Environ. Pollut.* 122 (2003) 19-28.
- [4] S. Brown, B. Christensen, E. Lombi, M. McLaughlin, S. McGrath, J. Colpaert and J. Vangronsveld, An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environmental Pollution.* 138 (2005) 34-45.
- [5] J. Kumpiene., A. Lagerkvist, C. Maurice, Stabilisation of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-a review. *Waste Manag.* 28 (2008) 215-225.

- [6] M. Chrysochoou, D. Dermatas, D.G. Grubb, Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: the unclear role of phosphate. *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 1-14.
- [7] J.A. Ryan, P.C. Zhang, D. Hesterberg, J.Chou, D.E. Sayers, Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3798-3803.
- [8] S.L. Brown, R.L. Chaney, J. Hallfrisch, J.A. Ryan, W.R. Berti, In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc and cadmium, *J. Environ. Qual.* 33 (2004) 522-531.
- [9] X. Chen, J.V. Wright, J.L. Conca, L.M. Peurrung, Effect of pH on heavy metal sorption on mineral apatite, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 624-631.
- [10] S.L. McGowen., In situ chemical treatments for reducing heavy metal solubility and transport in smelter contaminated soil, Ph.D. Dissertation, Oklahoma State University, Stillwater, 2000.
- [11] Y.M. Wang, T.C. Chen, K.J. Yeh, M.F. Shue, Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site, *J. Hazard. Mater.* B88 (2001) 63-74.
- [12] Pollution Control Department, The soil quality standard for habitat and agriculture, [Online], available: http://www.pcd.go.th/info_serv/en_reg_std_soil.html.
- [13] US. Environmental Protection Agency, Test methods for evaluating solid wastes, SW-846, 3rd edition, US.Gov. Print. Office, Washington D.C., 1986.
- [14] Siliveira, L.R.F. Alleoni, G.A. O'Connor, A.C. Chang, Heavy metal sequential extraction methods-a modification for tropical soils. *Chemosphere*, 64 (2006) 1929-1938.

- [15] Department of Land Development, Manual for analysis of soils, water, fertilizers, materials for soil improvement and analysis for certifying commodity standard, 2nd edition, Bangkok: Office of Science for Land Development. 2005 (*in Thai*).
- [16] A.S. Knox, D.I. Kaplan, M.H. Paller, Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils, *Sci. Total Environ.* 357 (2006) 271-279.
- [17] C. Spuller, H. Weigand, C. Marb, Trace metal stabilization in a shooting range soil: mobility and phytotoxicity. *J. Harzard. Mater.* 141 (2007) 378-387.
- [18] M. Chrysochoou, D. Dermatas, D.G. Grubb, Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: the unclear role of phosphate. *J. Harzard. Mater.* 144 (2007) 1-14.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 1 Sequential Extraction Scheme for Cd in contaminated-soils^a

Step	Fraction	Extraction procedure
1.	Soluble-exchangeable	15ml 0.1M CaCl ₂ (2 h, room temp.)
2.	Surface adsorbed	30ml 1M NaOAc (pH 5, 5h, room temp.)
3.	Organic matter	5ml NaOCl (pH 8.5, 30 min., 90-95°C)
4.	Mn oxides	30ml 0.05M NH ₂ OH/HCl (pH 2, 30 min., room temp.)
5.	Poor crystalline Fe oxides	30ml 0.2M oxalic acid+0.2M NH ₄ oxalate (pH 3, 2h, dark)
6.	Crystalline Fe oxides	40ml 6M HCl (24 h, room temp.)
7.	Residual	HNO ₃ -HCl digestion (SW-846 method 3050b) [14]

^aAdapted from Silveira et al. [1]

Table 2 Selected Characteristics of the soil used in the experiments

pH	CEC (meq/100g)	OM (%)	Sand	Silt	Clay	Total	TCLP
			fraction (%)	fraction (%)	fraction (%)	Cadmium (mg/kg)	Cadmium (mg/kg)
7.2	13.4	0.49	45.2	25.0	29.8	922± 88	336±30

Table 3 Chemical properties of tested phosphate fertilizers

Phosphate source	Abbreviation	Chemical composition	Log K _{sp}
Triple Super Phosphate	TSP	Mostly Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O ^a	-1.43
Diammonium Phosphate	DAP	(NH ₄) ₂ HPO ₄	-22.7
Phosphate Rock	PR	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH, F) also with CO ₃ ²⁻ substitution ^a	not specify ^b

^a obtained from Chrysochoou et al. [18]

^b log K_{sp} can't calculate due to phosphate concentration in the solution was below method detection limit.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FIGURE LEGENDS

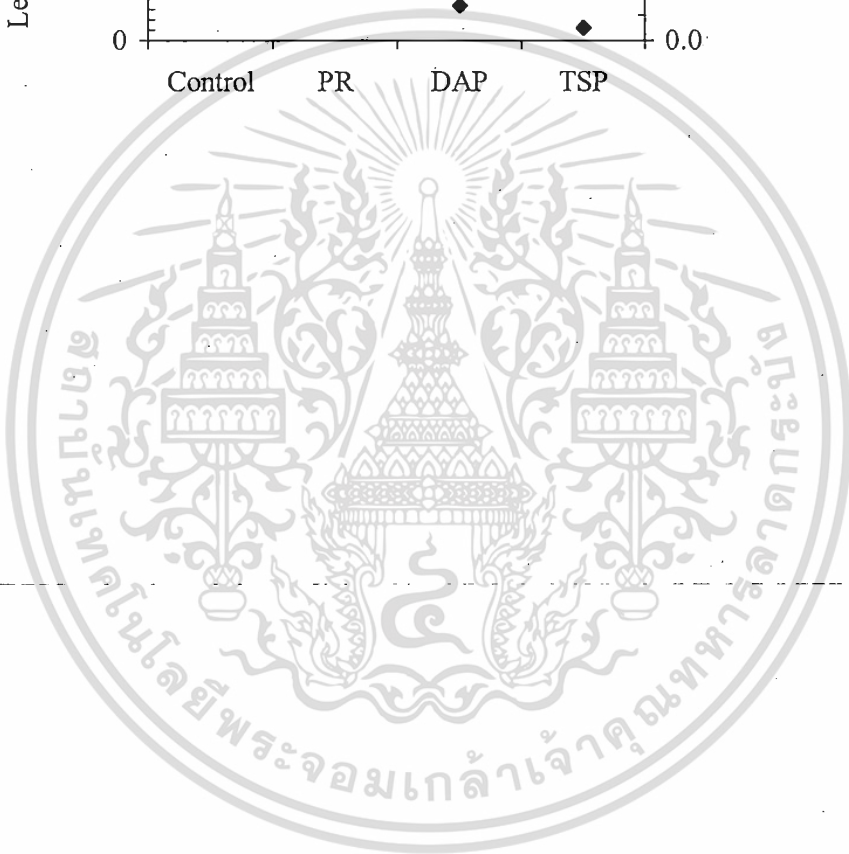
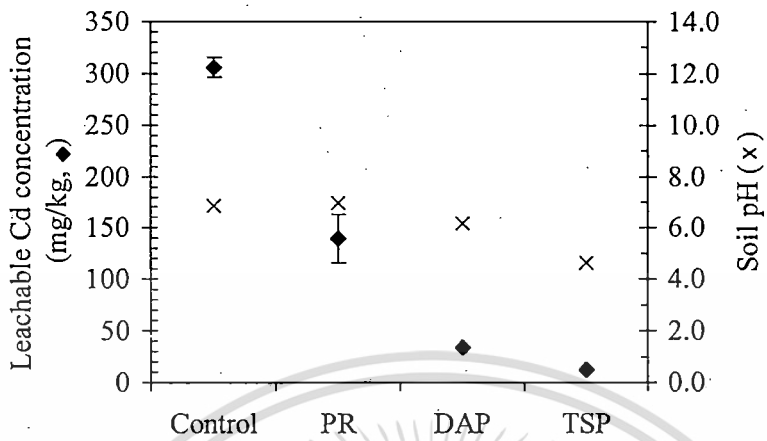
FIGURE 1. Leachable cadmium concentration and soil pH in control and phosphate-amended soils after 60-day stabilization. PR: phosphate rock; DAP: diammonium phosphate; TSP: triple super phosphate.

FIGURE 2. Relative Cadmium distribution in the control and phosphate-amended soils after 60-day stabilization. PR: phosphate rock; DAP: diammonium phosphate; TSP: triple super phosphate.

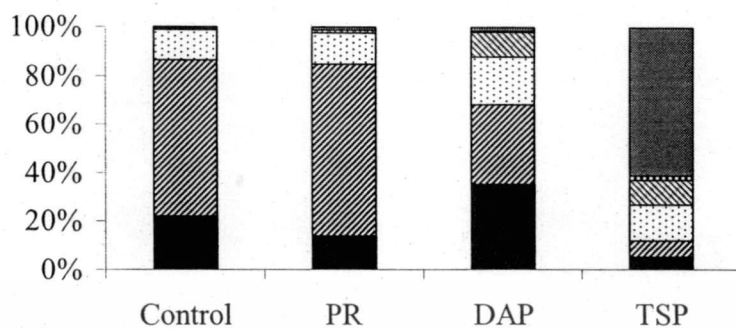
FIGURE 3. Leachable Cd concentration (left) and soil pH (right) in control and treated soils at various phosphate dose after 28-day stabilization. DAP: diammonium phosphate; TSP: triple super phosphate.

FIGURE 4. Relative cadmium distribution in the control and treated soils at various phosphate dose after 28-day stabilization. DAP: diammonium phosphate; TSP: triple super phosphate.

FIGURE 5. Leachable Cd concentration (a) and soil pH (b) in DAP-treated soils (■) and TSP-treated soils (□) at various stabilization time.



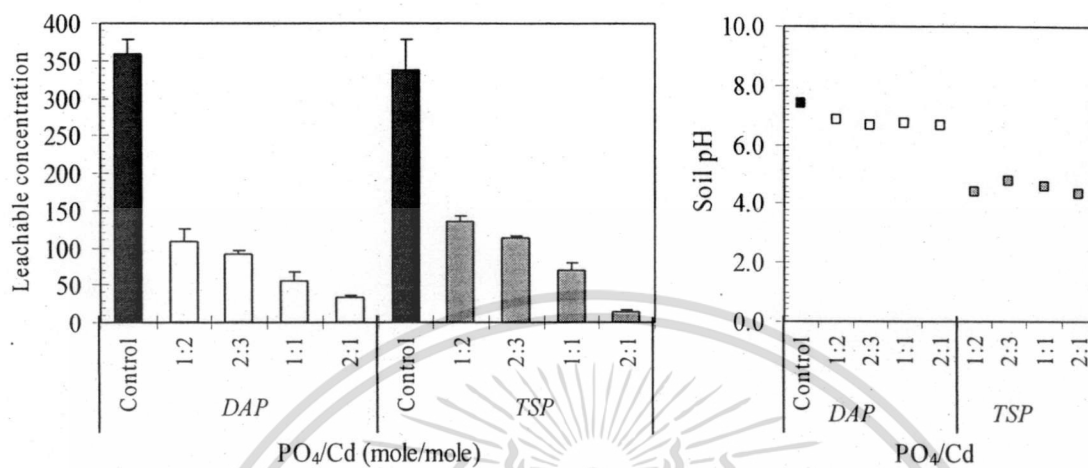
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



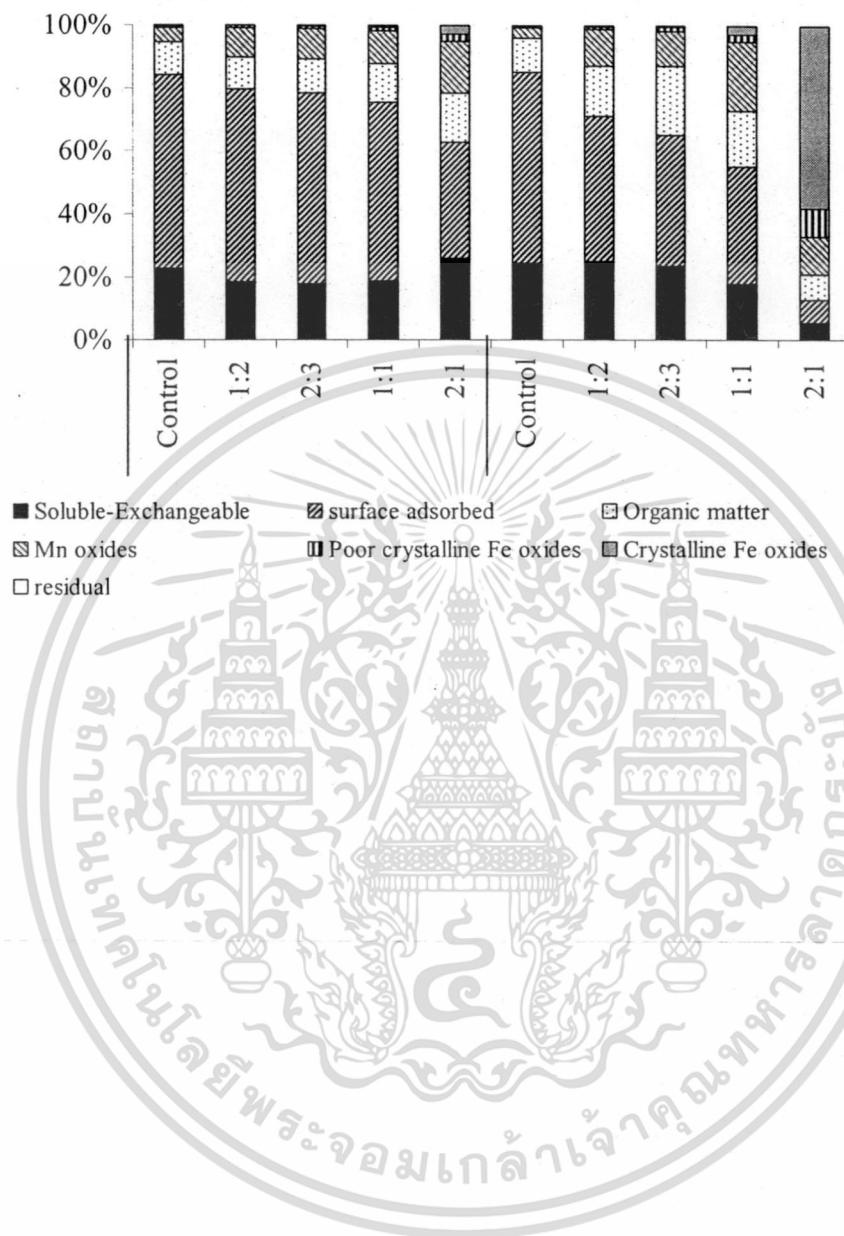
- Soluble-Exchangeable
- ▨ Organic matter
- ▨ Poor crystalline Fe oxides
- residual
- ▨ surface adsorbed
- ▨ Mn oxides
- Crystalline Fe oxides



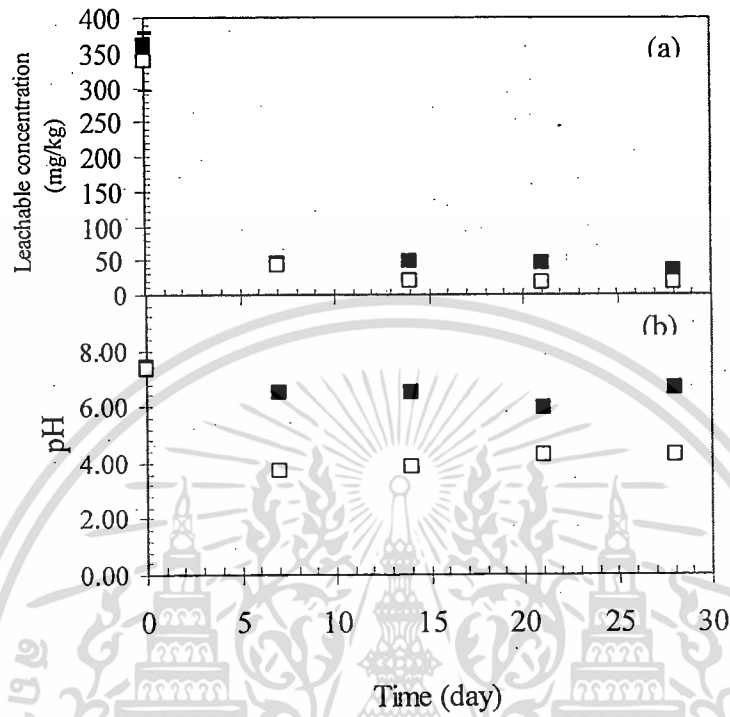
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้