

อภิธานนาการ



สำนักหอสมุด

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การประยุกต์ใช้แสงซินโครตรอนในการวิเคราะห์โครงสร้างการเก็บกักสารเคมีบน
ผิวน้ำอนุภาคดินและการเปลี่ยนแปลงตามภาวะโลกร้อน

(โครงการปีที่ 3)

Synchrotron Application for Soil Surface Chemical Retention
Identification and Effect of Global Warming on Surface Retention
(Year-3 project)

คณะผู้วิจัย

ผศ. ดร. วภากร ศิริวงศ์

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

วันลงทะเบียน..... 17 มี.ค. 2565

เลขทะเบียน..... 1049638

เลขเรียกหนังสือ..... 2 S

073

21795

คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม 2563

มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

กันยายน 2563

บทคัดย่อ

การศึกษาเพื่อประยุกต์ใช้แสงซินโครตรอนในการวิเคราะห์โครงสร้างการเก็บกักสารเคมีบนผิวหน้าอนุภาคดินและการเปลี่ยนแปลงตามภาวะโลกร้อน เป็นโครงการต่อเนื่อง 3 ปี โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาเทคนิคและกระบวนการที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โครงสร้างการจัดเรียงตัวของสารเคมีบนผิวหน้าอนุภาคดิน ศึกษากระบวนการเก็บกักธาตุโลหะหนักและธาตุอาหารพืชของดินชนิดต่างๆ ศึกษาความสามารถในการเคลื่อนย้ายธาตุโลหะหนักและธาตุอาหารพืชที่มีโครงสร้างการจัดเรียงต่างๆ และศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความชื้นของบรรยากาศต่อการเก็บกักสารเคมีของดิน การศึกษาในปีที่ 3 เป็นการศึกษาความสามารถในการเคลื่อนย้ายธาตุโลหะหนัก โดยเลือกทองแดงเป็นตัวแทน และการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการเก็บกัก ที่เป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิดินที่ระดับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นอ้างอิงตามการคาดการณ์และการจำกัดการเพิ่มอุณหภูมิที่ 2°C และ ระดับที่ใช้การศึกษาความไวขององค์ประกอบดินเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม 10°C การดำเนินการศึกษาผลของระดับอุณหภูมิและระดับการปนเปื้อนทองแดงต่ออินทรีย์วัตถุและการดูดซับของทองแดงในดิน พบว่า ทองแดงมีรูปแบบและตำแหน่งพลังงานมีความสอดคล้องกับโครงสร้างแบบ tetrahedral complex ทองแดงมีโครงสร้างที่สอดคล้องกับสารประกอบ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ เป็นหลัก ทองแดงในดินทั้งสองชนิดล้อมรอบด้วยออกซิเจนจำนวน 4 และ 2 อะตอมที่ระยะ 1.92 และ 2.42 อาร์มสตรอง ตามลำดับ และพบพันธะ Cu-C ในชั้นถัดไป อย่างไรก็ตาม ภายในระยะเวลา 4 และ 14 วัน ยังไม่สามารถพบการเปลี่ยนแปลงของพฤติกรรมของทองแดงทั้งในรูปแบบพันธะ โครงสร้างของลิแกนด์ รวมทั้งหมู่ฟังก์ชันที่ดูดซับ เมื่อการทดลองดำเนินการไปจนครบ 150 วัน จะนำข้อมูลมาวิเคราะห์สรุปผลอีกครั้ง

คำสำคัญ: XAS ดิน ทองแดง การดูดซับ ซินโครตรอน EXAFS XANES

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยนเรศวรและสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติที่สนับสนุนงบประมาณแผ่นดินเพื่ออุดหนุนการวิจัยประจำปีงบประมาณ 2560-2562 สำหรับการศึกษาวิจัยในครั้งนี้ ขอขอบคุณคณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวรที่สนับสนุนโอกาสเวลาและสถานที่ในการดำเนินโครงการวิจัย

การดำเนินการโครงการวิจัยนี้ สำเร็จลุล่วงได้จากความร่วมมือของบุคลากรของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ผู้วิจัยจึงขอขอบคุณ ดร.วันทนา คล้ายสุบรรณ ผู้จัดการระบบลำเลียงแสง สถานีวิจัยระบบลำเลียงแสงที่ 8 ในการจัดการประสานงานการใช้บริการ และขอขอบคุณ ดร.เพ็ญพิชชา อมรภัทรกิจ นักวิทยาศาสตร์ประจำห้องปฏิบัติการ 1 สถานีวิจัยระบบลำเลียงแสงที่ 8 ในการให้ความร่วมมือและช่วยเหลือทางเทคนิคการวิเคราะห์และให้คำปรึกษาในด้านการวิเคราะห์แปรผลอย่างดียิ่ง

งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลงได้ด้วยความร่วมมือและกำลังใจจากครอบครัว เพื่อนและผู้ใกล้ชิดทุกท่าน ผู้วิจัยขอแสดงความระลึกถึงความดีและขอขอบคุณทุกท่านมา ณ ที่นี้

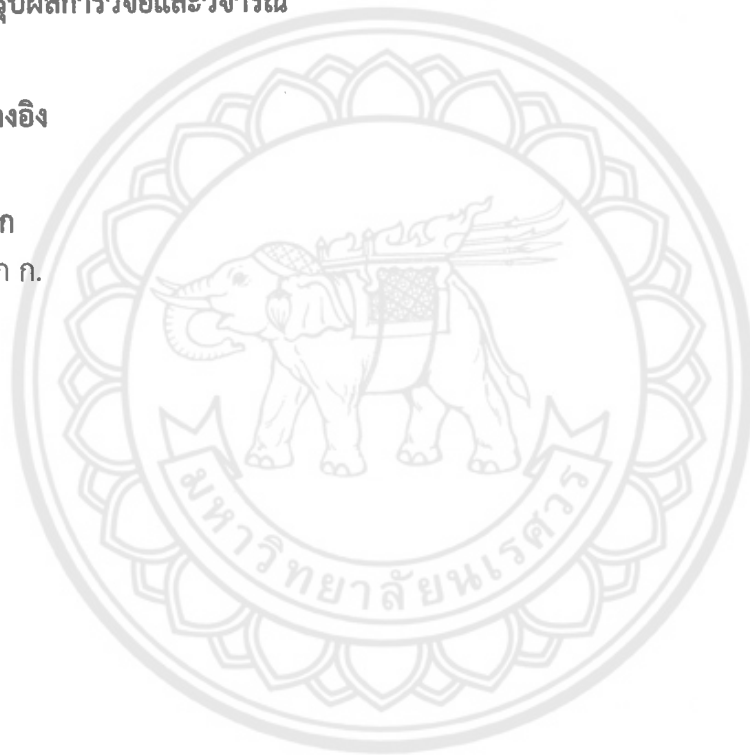


ผศ.ดร. วภากร ศิริวงศ์
หัวหน้าโครงการวิจัย
กันยายน พศ. 2563

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	i
กิตติกรรมประกาศ	ii
สารบัญ	iii
สารบัญตาราง	v
สารบัญภาพ	vi
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 สภาวะโลกร้อนและอินทรีย์วัตถุในดิน	
2.2 X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)	6
2.3 การอ่านข้อมูลและเก็บตัวอย่างสเปกตรัม XAS (Spectrum data Collection)	7
2.4 การวิเคราะห์สเปกตรัม X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)	8
2.5 การวิเคราะห์สเปกตรัมโครงสร้าง XANES	9
2.5 การวิเคราะห์สเปกตรัมโครงสร้าง EXAFS	9
2.7 การศึกษาการเก็บกักธาตุในดินโดย synchrotron	10
2.8 โครงการปีที่ 1 การประยุกต์ใช้แสงซินโครตรอนเพื่อหาเทคนิคและกระบวนการที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โครงสร้างการจัดเรียงตัวของสารเคมีบนผิวหน้าอนุภาคดิน	11
2.9 โครงการปีที่ 2 ศึกษาความสามารถในการเคลื่อนย้ายธาตุโลหะหนักและธาตุอาหารพืชด้วย XAS	14
บทที่ 3 วิธีการศึกษาวิจัย	15
3.1 การคัดเลือกตัวอย่างดิน	15
3.2 การทดสอบสภาวะการย่อยสลายอินทรีย์วัตถุในดิน	15
3.3 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ	15
3.4 การวิเคราะห์อัตราการทำลายของดิน	16
3.5 การวิเคราะห์ปริมาณการชะละลายของดิน	16
3.6 การศึกษาเทคนิควิธีการและกระบวนการวิเคราะห์โดย FTIR	19
3.7 การเก็บสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)	20
3.8 การวิเคราะห์สเปกตรัมรังสีเอ็กซ์ของโครงสร้าง XANES และ EXAFS	21

	หน้า
บทที่ 4 ผลการศึกษาวิจัย	
4.1 อัตราการย่อยสลายของอินทรีย์วัตถุในดินชนิดต่างๆ	24
4.2 การชะละลาย N P K และ DOC ในดินชนิดต่างๆ	25
4.3 การย่อยสลายของอินทรีย์วัตถุในดินตามระดับอุณหภูมิ	26
4.4 FTIR ของทองแดงในดิน ตามระดับอุณหภูมิ	27
4.5 XANES spectrum ของทองแดงในดินตามความเข้มข้นของทองแดง อุณหภูมิและระยะเวลา	28
4.6 EXAFS spectrum ของทองแดงในดินตามความเข้มข้นของทองแดง อุณหภูมิและระยะเวลา	30
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและวิจารณ์	34
เอกสารอ้างอิง	35
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก.	39



สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	แหล่งกักเก็บคาร์บอนในดินที่มีระยะเวลาการหมุนเวียนและองค์ประกอบแตกต่างกัน	5
2.2	ค่าระดับพลังงาน absorption edge ชั้น K, L และ M ของแต่ละธาตุ	8
2.3	ค่าที่ยอมรับของ path parameter ของสมการ EXAFS	7
2.4	ผลการวิเคราะห์สเปกตรัม EXAFS ใน k-space ของธาตุทองแดงในตัวอย่างดิน 5 ชนิด	13
2.5	Linear combination fit ของทองแดงที่ดูดซับในดินกับสารเคมีมาตรฐาน	14
3.1	โมเดลโครงสร้างสารเคมีสำหรับวิเคราะห์พันธะในสเปกตรัม EXAFS	23
4.1	อัตราการย่อยสลายอินทรีย์วัตถุในดินสองชนิดตามระยะเวลา	24
4.2	coordination number (CN) ของอะตอมที่ล้อมรอบอะตอมของทองแดงในดิน	33



สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
2.1 การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผิวดิน ค่าเฉลี่ยตามฤดูกาลและค่าเฉลี่ยรายปี	3
2.2 ตารางธาตุแสดง absorption edge ที่สามารถวัดได้ที่ BL8	8
2.1 spectrum การดูดกลืนคลื่นแสงของ XAS ที่ประกอบด้วยโครงสร้าง XANES และ EXAFS	4
2.2 ตารางธาตุแสดง absorption edge ที่สามารถวัดได้ที่	6
2.3 EXAFS and Fourier transform ของทองแดงในดินตามฟังก์ชันเลขคลื่น (k)	12
2.4 EXAFS and Fourier transform ของทองแดงในดินตามฟังก์ชันระยะห่างของพันธะ (R)	13
2.5 Normalized XANES spectra ของทองแดงในดินกับสารเคมีมาตรฐาน	14
3.1 พื้นที่เพาะปลูกจุดเก็บตัวอย่างและการเก็บตัวอย่างดิน	17
3.2 การหมักปุ๋ยฟางข้าว การอบฆ่าเชื้อ และการอบแห้ง	17
3.3 การผสมและคลุกเคล้าดินกับปุ๋ยหมักฟางข้าว และสารละลายทองแดง	18
3.4 การแบ่งตัวอย่างดินและการบรรจุตัวอย่างดินในขวดแก้ว	18
3.5 การบ่มดินในตู้อุณหภูมิ 3 ระดับ	19
3.6 การวิเคราะห์ หมู่ฟังก์ชันของโลหะบนดินแต่ละชนิดโดย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	19
3.7 ตัวอย่างอัดเม็ด หัวอ่าน และกระบวนการเก็บข้อมูล XAS spectrum	22
4.1 ปริมาณคาร์บอนที่เหลือในดินสองชนิดตามระยะเวลา	24
4.2 สัดส่วนแหล่งเก็บกักคาร์บอนในดิน	25
4.3 ปริมาณฟอสเฟต โปแทสเซียมและสารอินทรีย์แขวนลอยที่พบในน้ำชะละลาย	25
4.4 ปริมาณการปลดปล่อยคาร์บอนจากดินตามความเข้มข้นของทองแดง ระดับอุณหภูมิและระยะเวลา	26
4.5 ค่าความส่องผ่านรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างดินตามระดับความเข้มข้นของทองแดงที่อุณหภูมิ T0	27
4.6 ค่าความส่องผ่านรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างดินตามระดับความเข้มข้นของทองแดงที่อุณหภูมิ T1	27
4.7 ค่าความส่องผ่านรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างดินตามระดับความเข้มข้นของทองแดงที่อุณหภูมิ T2	28
4.8 Cu K-edge XANES spectrum ของสารมาตรฐานและของดินตามระดับความเข้มข้นของทองแดง ระดับอุณหภูมิ และระยะเวลา	29
4.9 EXAFS and Fourier transform of EXAFS for copper in soil, the plot in k-space	30
4.10 EXAFS and Fourier transform of EXAFS for copper in soil, the plot in R-space	31
4.11 EXAFS and Fourier transform of EXAFS for copper in soil, the plot in q-space	32

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของการวิจัย

การดูดซับธาตุต่างๆของดินเกิดจากกลไกบนพื้นผิวอนุภาคแร่ดินเหนียวและอินทรีย์วัตถุในดิน การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติพื้นผิวและองค์ประกอบของอินทรีย์วัตถุ เช่น ชนิดและปริมาณประจุบนพื้นที่อนุภาคดินและหมู่ฟังก์ชันของอินทรีย์คอลลอยด์ มีผลต่อการดูดซับและส่งผลต่อความสามารถในการเคลื่อนย้ายของธาตุ การแพร่กระจายของธาตุอาหารเข้าสู่พืชและสิ่งมีชีวิตและของธาตุพิษสู่สิ่งแวดล้อม การเปลี่ยนแปลงสภาพแวดล้อมเป็นปัจจัยที่เป็นภัยคุกคามต่อองค์ประกอบและคุณลักษณะของพื้นผิวดูดซับ เช่น การปนเปื้อนของสารเคมีที่สามารถเปลี่ยนแปลงความสามารถในการดูดซับบนพื้นผิวดูดซับ การปนเปื้อนของสารเคมีที่ก่อให้เกิดสารเชิงซ้อนของธาตุที่ลดหรือเพิ่มการละลาย การเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-ด่างของดิน การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิดินที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิบรรยากาศเนื่องจากภาวะโลกร้อน เป็นต้น ปัจจัยทางสิ่งแวดล้อมเหล่านี้สามารถส่งผลกระทบต่อกลไกการดูดซับของพื้นที่ผิวดูดซับดิน นำไปสู่การแพร่กระจายของสารเคมีจากหน้าตัดดิน

เทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy เกิดจากความก้าวหน้าในการพัฒนาเครื่องมือวิเคราะห์ ทำให้สามารถประยุกต์ใช้เทคนิคการวิเคราะห์ spectroscopy มาใช้ร่วมกับรังสี X-ray ที่มีลำแสงรังสีทูลสูง นำมาใช้วิเคราะห์ข้อมูลในระดับอะตอมของวัสดุต่างๆ ได้ การวิเคราะห์ธาตุในดินโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy ที่สามารถให้ข้อมูลถึงโครงสร้างและการจัดเรียงตัวอะตอม ได้ข้อมูลที่ยืนยันถึงรูปแบบการดูดซับธาตุต่างๆ พื้นระของพื้นผิวและการแข่งขัน ทำให้อธิบายการดูดซับธาตุบนผิวอนุภาคดินและสามารถประยุกต์ใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวดูดซับของอนุภาคดินได้ ซึ่งสามารถยืนยันได้ถึงถึงการเปลี่ยนแปลงระดับอะตอมที่เกิดขึ้นจากสภาพแวดล้อมที่มีผลต่อกระบวนการเก็บกักสารเคมีบนอนุภาคดินได้อย่างมีประสิทธิภาพและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม การวิเคราะห์สเปกตรัม XAS ย่านพลังงาน near edges spectroscopy (XANES) และ extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) กับธาตุต่างๆ เช่น ทองแดง สังกะสี เหล็ก ตะกั่ว โครเมียมและอาร์ซีนิกที่ดูดซับบนอนุภาคดิน ทำให้ได้ข้อมูลรูปทางเคมีของธาตุ ชนิดและจำนวนของลิแกนด์ที่เกิดเป็นสารเชิงซ้อนและเกิดพันธะล้อมรอบธาตุ (Gelly et al., 2019; Boudescoque el al., 2007; Siriwong et al., 2020; Filgueiras et al., 2002; Flogaec et al., 2004; Frenkel and Korshin, et al., 2001; Doelsch et al., 2006; Comaschi, T. et al., 2011 และ Cancès et al., 2008)

การพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์ที่สามารถอธิบายกระบวนการเก็บกักสารเคมีของดินในเชิงลึกอย่างชัดเจนและรวดเร็ว จะเป็นประโยชน์อย่างมากในการศึกษาผลกระทบของภัยคุกคามด้านต่างๆ ต่อคุณภาพของดิน โครงการวิจัย เรื่อง จึงมีความมุ่งหมายในการนำเทคนิควิธีการทางรังสีมาใช้ในการศึกษาผลกระทบของภัยคุกคามด้านต่างๆที่มีต่อกระบวนการและความสามารถในการเก็บกักสารเคมีของดิน ข้อมูลที่ได้จากโครงการวิจัยนี้จะทำให้สามารถบ่งบอกความเสี่ยงที่ทรัพยากรดินจะเกิดการเสื่อมโทรมจากกิจกรรมต่างๆได้อย่างรวดเร็ว และทำให้การสร้างมาตรการและแนวทางในการป้องกันและแก้ไขผลกระทบดังกล่าวสามารถทำได้อย่างรวดเร็ว ตรงกับประเด็นปัญหา และส่งผลดีต่อคุณภาพและความยั่งยืนของทรัพยากรดินต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 6.1 เพื่อศึกษาการประยุกต์ใช้แสงซินโครตรอน เพื่อหาเทคนิคและกระบวนการที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โครงสร้างการจัดเรียงตัวของสารเคมีบนผิวหน้าอนุภาคดิน (โครงการปีที่ 1)
- 6.2 เพื่อศึกษากระบวนการเก็บกักธาตุโลหะหนักและธาตุอาหารพืชของดินชนิดต่างๆ (โครงการปีที่ 1)
- 6.3 เพื่อศึกษาความสามารถในการเคลื่อนย้ายธาตุโลหะหนักและธาตุอาหารพืชที่มีโครงสร้างการจัดเรียงต่างๆ (โครงการปีที่ 2)
- 6.4 เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความชื้นของบรรยากาศต่อการเก็บกักสารเคมีของดิน (โครงการปีที่ 2-3)

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

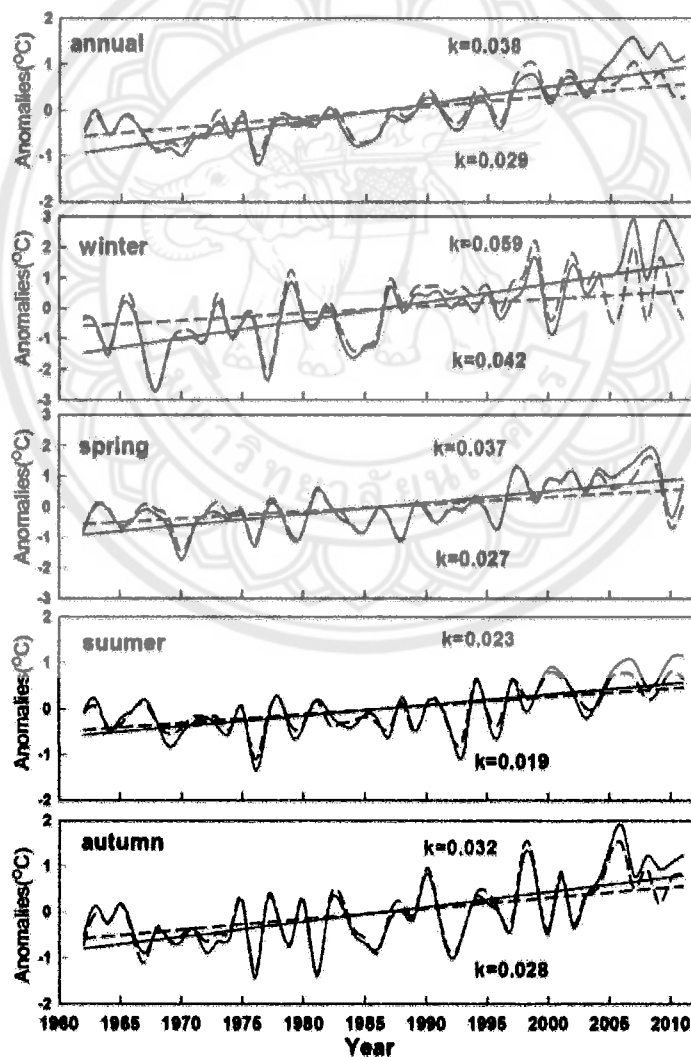
โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาเพื่อนำรังสีที่เกิดจากแสงซินโครตรอนมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติดินที่เกี่ยวข้องกับการเก็บกักสารเคมีของดินที่วิเคราะห์จากโครงสร้างการจัดเรียงตัวและการดูดซับของโลหะหนักในดิน โดยในปีที่ 3 เป็นการศึกษาความสามารถในการเคลื่อนย้ายธาตุโลหะหนัก โดยเลือกทองแดงเป็นตัวแทน และการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการเก็บกัก ที่เป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิดินที่ระดับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นอ้างอิงตามการคาดการณ์และการจำกัดการเพิ่มอุณหภูมิที่ $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ และระดับที่ใช้การศึกษาความไวขององค์ประกอบดินเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม $10\text{ }^{\circ}\text{C}$

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สถานะโลกร้อนและอินทรีวัตต์ในดิน

อุณหภูมิของบรรยากาศบนพื้นผิวโลกมีการเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนในช่วงสามทศวรรษที่ผ่านมา โดยมีสาเหตุจากการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากกิจกรรมมนุษย์ที่ทำให้ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทนและไนตรัสออกไซด์ในบรรยากาศเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง การเปลี่ยนแปลงภูมิอากาศนอกจากจะมีผลกระทบที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาณน้ำฝน การละลายของหิมะและน้ำแข็งที่ส่งผลต่อระบบอุทกวิทยา ปริมาณและคุณภาพทรัพยากรน้ำ ยังส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิดินที่เปลี่ยนแปลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิอากาศ การศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิดินผิวดิน พบว่าอุณหภูมิเฉลี่ยรายปีของดินเพิ่มขึ้น 1.9 ในระยะเวลา 50 ปี โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้น 0.038 ต่อปี อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิสูงสุดในฤดูหนาว ฤดูใบไม้ผลิและฤดูใบไม้ร่วง และฤดูร้อน การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิดินเพิ่มขึ้นในอัตราสูงกว่าอุณหภูมิอากาศถึง 30% (Zhan et al., ดังข้อมูลในภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผิวดิน ค่าเฉลี่ยตามฤดูกาลและค่าเฉลี่ยรายปี
ที่มา: Zhan et al. (2016)

ดินเป็นแหล่งเก็บกักคาร์บอนสำคัญ มีการเก็บกักเป็น 3.3 เท่าของคาร์บอนในบรรยากาศ ดินทั้งหมดในโลกมีปริมาณคาร์บอนทั้งหมดในดิน 2,500 กิกะตัน ประกอบด้วยคาร์บอนอินทรีย์ 1,550 กิกะตัน โดยในอินทรีย์วัตถุที่มีอินทรีย์คาร์บอนเป็นองค์ประกอบร้อยละ 58 และคาร์บอนอนินทรีย์ 950 กิกะตัน (Jansson et al., 2010; FAO, 2019) อินทรีย์วัตถุมีความเป็นพลวัตผ่านกระบวนการย่อยสลายตามธรรมชาติที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้เกิดการหมุนเวียนและการปลดปล่อยคาร์บอนจากดินสู่บรรยากาศ ในอัตรา 58 พิกोगรัมต่อปี (Srivastava et al., 2016) ดินในเขตร้อนมีการเก็บกักคาร์บอนระดับ ความชื้น และอุณหภูมิเป็นปัจจัยหลักที่ส่งเสริมการสลายตัวของอินทรีย์วัตถุในดิน ดินในเขตร้อนมีอัตราการหายใจของดินที่ตอบสนองต่ออุณหภูมิตามภาวะโลกร้อนได้มากกว่าเมื่อเทียบกับอัตราการสะสมอินทรีย์สาร (Kischbaum, 2000) กระบวนการหายใจที่เพิ่มขึ้นในภูมิภาคเขตร้อน จะทำให้แหล่งสะสมคาร์บอนลดลง (Cox et al., 2000) อย่างไรก็ตาม ผลของอุณหภูมิต่อการย่อยสลายอินทรีย์วัตถุยังไม่มีข้อสรุปแน่ชัด ผลการศึกษาที่มีความแตกต่างกันตามหลายปัจจัย เช่น อายุของอินทรีย์สาร ความชื้น ชั้นหน้าตัดดิน การใช้ประโยชน์พื้นที่และการปนเปื้อน Carlyle & Ba Than, 1988; Xu & Qi, 2001; Reichstein et al., 2002, 2003; Yan et al., 2017)

ธาตุคาร์บอนในดิน ประกอบด้วยสารประกอบคาร์บอนอินทรีย์ชนิดต่างๆ ทั้งสารประกอบที่มีโมเลกุลไม่ซับซ้อนไปจนถึงสารประกอบที่มีโมเลกุลซับซ้อนที่มีความเสถียรและคงทน ดังตารางที่ 2.1 จึงทำให้มีความไวต่อการย่อยสลายและมีการหมุนเวียนแตกต่างกัน ((Deb et al., 2015) FAO, 2004)

1. สารประกอบที่ย่อยสลายง่าย ประกอบด้วย เศษซากพืช (Plant residues) และ อนุภาคอินทรีย์คาร์บอน (Particulate organic carbon : POM) ส่วนนี้เรียกว่า Active carbon pool ที่มีระยะเวลาการย่อยสลายประมาณ 10 ปี (Sieglinde, 2011; Megan, 2008) โดยทั่วไปเกิดจากเศษซากพืชหรืออินทรีย์สารที่เพิ่งนำเข้าสู่อินทรีย์สาร มีบทบาทสำคัญต่อดินในแง่การแหล่งเป็นปลดปล่อยธาตุอาหาร เนื่องจากช่วยทำให้เมื่อดินเกิดความเสถียร และให้ธาตุอาหารแก่ดิน โดยกระบวนการ Mineralization อีกทั้งยังให้สารอาหารแก่จุลินทรีย์ในการทำกิจกรรมต่าง ๆ ในดิน ในแง่ความคงทนของอินทรีย์วัตถุ Active carbon (Labile carbon) ทำหน้าที่เป็นดัชนีชี้วัดความอ่อนไหวของคุณภาพดิน การจำแนกสัดส่วนของอินทรีย์วัตถุที่อ่อนไหวสูงช่วยอธิบายการเปลี่ยนแปลง และการติดตามของแหล่งกักเก็บคาร์บอน ในขั้นแรกของการเปลี่ยนแปลงการจัดการที่ดินได้ Active carbon pools

2. สารประกอบที่ย่อยสลายได้ช้า ประกอบด้วยฮิวมัส (Humus) และ อินทรีย์คาร์บอนที่ยากต่อการย่อยสลาย (Recalcitrant Organic carbon) จัดเป็น Passive carbon pool โดยฮิวมัส (Humus) มีการย่อยสลายช้าใช้เวลาในการย่อยสลายประมาณ 10-100 ปี มีบทบาทต่อดินในด้านการเป็นแหล่งปลดปล่อยธาตุอาหาร มีคุณสมบัติการเป็นบัฟเฟอร์ และเป็นสารเชื่อมทำให้เกิดโครงสร้างและช่องว่างที่ช่วยอุ้มน้ำในดิน (Sieglinde, 2011; Megan, 2008) สำหรับอินทรีย์คาร์บอนที่ยากต่อการย่อยสลาย (Recalcitrant Organic carbon) เป็นคาร์บอนชนิดที่มีการย่อยสลายช้าหรือไม่ย่อยสลาย โดยระยะเวลาในการย่อยสลายประมาณ 100-1,000 ปี จัดเป็น stable organic carbon pool เป็น อินทรีย์วัตถุที่ถูกพัฒนาจนถึงขั้นสุดท้าย เป็นอินทรีย์วัตถุที่มีความเสถียรสูง มีความเฉื่อยในการสลายตัวอย่างมาก อาจมีอายุตั้งแต่ 100-1000 ปี ถูกเรียกในอีกชื่อว่า “ฮิวมัส” เป็นอินทรีย์วัตถุที่ไม่สามารถปลดปล่อยธาตุอาหารออกมาได้แล้ว แต่มีอิทธิพลอย่างมากต่อความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวกของดิน ความสามารถในการกักเก็บธาตุอาหาร การรวมตัวของเม็ดดิน โครงสร้างของดิน และสีดิน โดยเฉลี่ยแล้วในดินทั่วไปจะมี Stable Pool เป็นองค์ประกอบของอินทรีย์วัตถุทั้งหมดประมาณ 40-60 % (Sieglinde, 2011; Megan, 2008 ; Alexandra, 2005)

ตาราง 2.1 แหล่งกักเก็บคาร์บอนในดินที่มีระยะเวลาการหมุนเวียนและองค์ประกอบแตกต่างกัน

แหล่งกักเก็บคาร์บอนในดิน	ระยะเวลาการเปลี่ยนแปลง (ปี)	องค์ประกอบ
Metabolic litter	0.1-1.0	สารประกอบของเซลล์ราก และมวลชีวภาพ
Structural litter	1-5.0	ลิกนิน เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส โพลีฟีนอล
Active pool	1-5.0	มวลชีวภาพจุลินทรีย์คาร์บอน สารละลายคาร์โบไฮเดรต และเอมไซม์ exocellular
Slow pool	20-40	อนุภาคอินทรีย์คาร์บอน (50 ไมโครเมตร -2.0 มม.)
Passive pool	200-1,500	Humic acid, fulvic acid, สารประกอบเชิงซ้อนของแร่ดินเหนียวและอินทรีย์สาร

ที่มา : ดัดแปลงจาก Parton et al. (1993)

การรักษาความคงทนของอินทรีย์วัตถุในดิน (organic matter stabilization) เป็นการป้องกันการเข้าถึงโดยจุลินทรีย์ที่ทำหน้าที่ย่อยสลายอินทรีย์วัตถุ ส่งผลในการส่งเสริมคุณภาพทางกายภาพ เคมี และชีวภาพของดิน ส่งผลต่อการเป็นแหล่งประจุในดิน ทำให้ศักยภาพของดินในการเป็นแหล่งกักเก็บคาร์บอนเพิ่มขึ้น การสร้างความคงทนของอินทรีย์วัตถุในดินเกิดจากกระบวนการทางเคมี กายภาพและชีวเคมี ได้แก่

- 1) การสร้างความคงทนทางเคมี (chemical stabilization) เกิดจากการยึดกันระหว่างแร่หรืออนุภาคขนาดดินเหนียวและทรายแบ่งในดินกับอินทรีย์วัตถุในดิน เช่น การเกิดอันตักิริยาระหว่างแร่ดินเหนียวกับอินทรีย์สารในดิน (organo-clay interaction) ดังนั้นแร่ดินเหนียวจึงปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการทางเคมีทั้งด้านปริมาณและและชนิดของแร่ดินเหนียว ((Torn et al., 1997; Feller and Beare, 1997; Hassink, 1997; Ladd et al., 1985; Merckx et al., 1985; Sorensen, 1972)
- 2) การสร้างความคงทนทางกายภาพ (physical stabilization) เกิดจากการรวมอินทรีย์สารไว้ในเม็ดดิน (occlusion in aggregate) อนุภาคเชิงซ้อนของดินจะป้องกันอินทรีย์สารจากการเข้าถึงของจุลินทรีย์และเอนไซม์ e.g. Edwards and Bremner, 1967; Elliott, 1986; Jastrow, 1996; Tisdall and Oades, 1982; Six et al., 2000a)
- 3) การสร้างความคงทนทางชีวเคมี (biochemical stabilization) เกิดจากการองค์ประกอบทางเคมีและความซับซ้อนของโครงสร้างทางเคมีของอินทรีย์วัตถุ โดยลิกนิน และ polyphenols จะเป็น recalcitrant compound ที่คงทนต่อการย่อยสลายกว่าคาร์โบไฮเดรตอื่นๆ (von Lützow et al., 2008) อินทรีย์วัตถุในดินที่คงทนในดินสามารถจำแนกตามกระบวนการได้โดยขนาด โดยกระบวนการทางเคมีและทางกายภาพ มีขนาด < 53 ไมโครเมตร และ 53-250 ไมโครเมตร ตามลำดับ (six et al., 2002)

การศึกษาความคงทนของอินทรีย์วัตถุในดินโดยการติดตามการเปลี่ยนแปลงแหล่งกักเก็บคาร์บอนในดิน (soil carbon pools)

ปัจจัยที่ควบคุมการหมุนเวียนและความคงทนของอินทรีย์วัตถุในดิน คือ คุณสมบัติดิน เช่น ความเป็นกรด-ด่าง และปริมาณและชนิดแร่ในดิน อย่างไรก็ตาม ปัจจัยภายนอก เช่น อุณหภูมิ และการปนเปื้อนของโลหะหนักเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อความคงทนของอินทรีย์วัตถุ อุณหภูมิมีผลต่อความไวของอัตราการย่อยสลายต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตามดัชนี temperature coefficient (Q_{10}) ของดิน ส่วนโลหะหนักในดินสามารถทำให้เกิด crosslink ที่ส่งผลต่อความคงทนของอินทรีย์วัตถุในดินได้ การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบและโครงสร้างทางเคมีของสารประกอบอินทรีย์ของอินทรีย์วัตถุมีผลต่อพื้นผิวที่เป็นแหล่งดูดซับธาตุและสารเคมีในดิน ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงการเคลื่อนย้ายของธาตุในดิน

2.2 X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

แสงซินโครตรอน เป็นแสงสามารถผลิตรังสีที่มีความเร็วสูง มีลำแสงขนาดเล็ก มีอำนาจทะลุทะลวงสูง เมื่อนำไปประยุกต์ร่วมกับเทคนิค spectroscopy โดยเครื่องมือการวิเคราะห์ที่ก้าวหน้า เป็นเทคนิค X-ray absorption spectroscopy (XAS) ที่สามารถใช้ในการศึกษาโครงสร้างระดับอะตอมของธาตุ ใช้วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างและการจัดเรียงตัวของบนพื้นผิววัสดุ ให้ข้อมูลที่นำไปใช้อธิบายอธิบายพฤติกรรมการเก็บกักธาตุ สามารถให้ข้อมูลโครงสร้างการจัดเรียงตัวของธาตุบนพื้นผิวดิน เช่น oxidation state และ coordination geometry โดย X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ข้อมูลชนิดธาตุ จำนวน และระยะห่างของโครงสร้างการจัดเรียง โดย Extend X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS)

รังสีเอ็กซ์ที่ประกอบด้วยพลังงานโฟตอนถูกยิงเข้าสู่อะตอมด้วยค่าพลังงานใกล้เคียงกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นใน เช่น ชั้น K, L, M จะทำให้อิเล็กตรอนชั้นในเปลี่ยนออกไปอยู่ชั้นนอกที่เรียกว่า ชั้นวาเลนซ์ที่มีสถานะพลังงานสูงกว่า เป็นการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และทำให้ชั้นพลังงานในชั้นเดิมว่างลง (core hole) การดูดกลืนพลังงานมีความเฉพาะเจาะจงกับธาตุแต่ละชนิด การดูดกลืนพลังงานในชั้น K (K-edge absorption) ของ Cu Zn Cd และ Pb เกิดที่ระดับพลังงาน 8,993 9,673 26,727 และ 88,008 eV ตามลำดับ การดูดกลืนพลังงานในชั้น L (L1, L2, L3 absorption) ของ Cu Zn Cd และ Pb เกิดที่ระดับพลังงาน 1,109 1,208 4,034 และ 15,863 eV ตามลำดับ

XAS เป็นการศึกษาการดูดกลืนคลื่นแสงโดยอะตอมในย่านรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงาน 500 eV - 500 keV และความยาวคลื่น 25 Å - 0.25 Å โดยมีหลักการสำคัญ คือ พลังงานโฟตอนในรังสีเอ็กซ์เป็นช่วงพลังงานของการดูดกลืนของอะตอมที่มีค่าการดูดกลืนพลังงานของอะตอมใกล้เคียงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้น quantum core level ของอะตอมของธาตุต่างๆ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (absorption coefficient; μ) มีความจำเพาะกับหมายเลขอะตอม ความหนาแน่นและมวลอะตอม ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนคลื่นแสง (Linear absorption coefficient: μ) เป็นความสัมพันธ์ระหว่างการวัดความเข้มของรังสีก่อน (I_0) และหลังผ่านอะตอม (I) ในตัวอย่างที่มีความหนา (x) ตามสมการ

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนมีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานรังสีเอ็กซ์ หรือ $\mu(E)$ ตามกราฟในภาพที่ 2.1 โครงสร้าง spectrum ของ XAS ประกอบด้วยโครงสร้าง 2 ส่วนคือ โครงสร้าง XANES และ โครงสร้าง EXAFS

1) โครงสร้าง XANES: X-ray absorption near-edge structure เป็นสเปกตรัมบริเวณใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีของอะตอมช่วงประมาณ -50 eV ก่อนขอบการดูดกลืนถึง ± 50 eV เหนือขอบการดูดกลืน เป็นสัญญาณการดูดกลืนที่เกิดจากการย้ายสถานะของอิเล็กตรอนไปสู่ชั้นวาเลนซ์ การวิเคราะห์การดูดกลืนคลื่นแสงโดยเทคนิค XANES มีความไวมากต่อสภาพทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับ oxidation state และ รูปร่างโมเลกุล (molecular geometry) สามารถระบุโครงสร้างผลึกแบบ octahedral หรือ tetrahedral complex

2) โครงสร้าง EXAFS : Extended X-ray absorption fine structure เป็นสเปกตรัมของคลื่นที่มีขนาดลดลงตามพลังงานโฟตอน เกิดจากการแทรกสอดของโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกมา ในระหว่างการดูดกลืนรังสี และถูกกระเจิงโดยอะตอมข้างเคียง แล้วสะท้อนกลับแทรกสอดกับตัวเอง เป็น

การแทรกสอดแบบเสริมและหักล้างสลับกัน เทคนิค EXAFS ใช้ในการหาข้อมูลโครงสร้างอะตอมรอบๆธาตุที่สนใจหรืออะตอมที่ดูดซับรังสี สามารถให้ข้อมูลในด้านต่างๆ เช่น ชนิดอะตอมข้างเคียง ระยะห่างพันธะ (bond distance) และ จำนวนโคออร์ดิเนชัน (coordination number)

โครงสร้างของ EXAFS เขียนเป็นสมการได้ในรูปฟังก์ชัน sine หรือ $\chi(k)$ มีตัวแปรประกอบด้วย เลขคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอน (k , cm^{-1}) และ ระยะทางระหว่างอะตอมที่ดูดกลืนแสงกับอะตอมข้างเคียง (R , Å) และเมื่อพิจารณาการกระเจิงเป็นชั้นระหว่างอะตอมที่ดูดกลืนคลืนแสงกับอะตอมข้างเคียงที่ละอะตอม ขนาดและเฟสการกระเจิง กำหนดด้วยสมการ

$$\chi_i(k) \equiv \frac{(N_i S_0^2) F_{\text{eff}_i}(k)}{k R_i^2} \sin[2kR_i + \varphi_i(k)] e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}}$$

เมื่อ

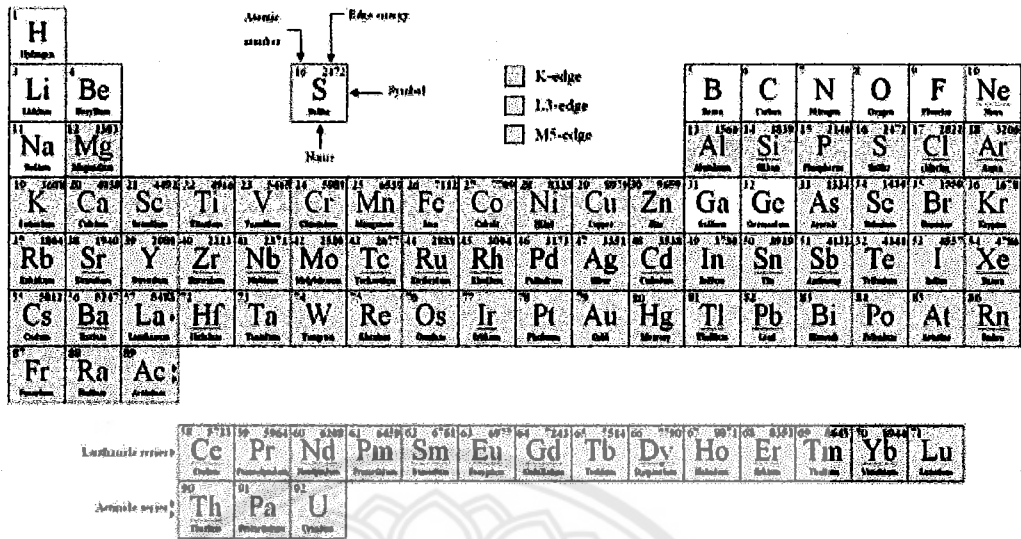
- N คือ จำนวนอะตอม (Coordination Number)
- S_0^2 คือ ค่าคงที่การลดขนาดแอมพลิจูดโดยรวม (amplitude reduction factor) เป็นผลกระทบของอะตอมกลางที่มีต่อการกระเจิง
- σ^2 คือ ค่าคงที่ที่แสดงความแปรปรวนของระยะห่างระหว่างอะตอม (Debye-Waller factor หรือ disorder factor)
- ΔE คือ ความแตกต่างของพลังงานจาก theoretical data
- ΔR คือ ความแตกต่างของระยะห่างจาก interatomic distance

ตัวแปรในสมการ EXAFS ที่ใช้พิจารณาสำหรับการ path ประกอบด้วย ตัวแปรสองชนิด คือ ตัวแปรชนิดแรกเป็นตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับแอมพลิจูดของ (amplitude) ของการแกว่ง (oscillation) ในสเปกตรัม EXAFS ได้แก่ Coordination Number (N) amplitude reduction factor (S_0^2) และ disorder factor (σ^2) ตัวแปรชนิดที่สอง คือ ตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับเฟส (phase) ของ EXAFS oscillation ได้แก่ ค่า ΔE และ ΔR ที่เป็นค่าความแตกต่างของค่าพลังงานจาก theoretical data และ ความแตกต่างของระยะห่างจาก interatomic distance ตามลำดับ

2.3 การอ่านข้อมูลและเก็บตัวอย่างสเปกตรัม XAS (Spectrum data Collection)

ระบบลำแสง Beamline 8 (BL8) ของสถาบันแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่มีการบริการแสงตามช่วงพลังงาน threshold energy ซึ่งขึ้นกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนของอะตอมที่ทำการวิเคราะห์ สามารถวิเคราะห์เทคนิค XAS ที่ใช้แสงซินโครตรอนในย่านรังสีเอกซ์ สามารถปรับค่าพลังงานได้ระหว่าง 1,250 – 10,000 eV ในการศึกษาโครงสร้างอะตอมรอบๆธาตุที่สนใจ โดยสามารถศึกษาได้ตั้งแต่ธาตุแมกนีเซียม ($Z=12$) ขึ้นไป รวมทั้งใช้ในการระบุสถานะออกซิเดชันของธาตุในสารประกอบจำแนกชนิดสารที่มีองค์ประกอบธาตุชนิดเดียวกัน รวมถึงศึกษาลักษณะพันธะเคมี สมมาตร โคออร์ดิเนชัน และโครงสร้างอะตอมเฉพาะบริเวณอย่างละเอียด การศึกษาธาตุชนิดต่างๆ ขึ้นกับพลังงานที่ชั้น K L และ M ดังตารางธาตุในภาพที่ 2.2

ตารางธาตุแสดง absorption edge ที่สามารถวัดได้ที่ BL8



ภาพที่ 2.2 ตารางธาตุแสดง absorption edge ที่สามารถวัดได้ที่ BL8

การเก็บข้อมูล spectrum ของตัวอย่างที่สถานีแสง (beeline) สำหรับโลหะหนักที่สนใจ ได้แก่ Cu, Zn, Cd และ Pb มีค่าระดับพลังงาน absorption edge แต่ละชั้นดังแสดงในตารางที่ 2.2 และ การวิเคราะห์การดูดซับโลหะหนักที่สนใจในตัวอย่างดิน สามารถดำเนินการที่ระดับพลังงานของธาตุต่างๆ ได้แก่ Cu K-Edge ที่ 8,979 eV Zn K-Edge ที่ 9,673 eV และ Cd L₁-Edge ที่ 4,034 eV

ตารางที่ 2.2 ค่าระดับพลังงาน absorption edge ชั้น K, L และ M ของแต่ละธาตุ

element	Atomic number	X-ray line energies (eV)				
		K edge	L _I edge	L _{II} edge	L _{III} edge	M _I edge
Cu	29	8,993	1,109	0,965	0,945	
Zn	30	9,673	1,208	1,057	1,034	
Cd	48	26,727	4,034	3,742	3,554	
Pb	82	88,008	15,863	15,204	13,039	3,125

2.4 การวิเคราะห์สเปกตรัม X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

โครงสร้าง spectrum ของ XAS ประกอบด้วยโครงสร้าง XANES และ EXAFS การวิเคราะห์ข้อมูล จำเป็นต้องมีการแยกโครงสร้างทั้งสองออกจากกันก่อนการวิเคราะห์โครงสร้าง XANES และ EXAFS โดยมีขั้นตอน ดังนี้

2.3.1 การแยกสัญญาณ EXAFS ออกจาก XAS (Extraction of EXAFS signal from XAS)

การแยกโครงสร้าง EXAFS ออกจาก XAS ประกอบด้วยขั้นตอนตามลำดับ คือ Normalization, Background removal และ Spline clamp ดังนี้

- กำหนด normalization range โดยกำหนด Pre-edge line และ Post-edge line

- วิธี Normailzation เป็นการแยกค่าดูดกลืนคลื่นแสงภูมิภาคหลังของอะตอม เพื่อให้ข้อมูลที่น่ามาวิเคราะห์ในขั้นต่อไปไม่ขึ้นกับธรรมชาติของตัวอย่างและเครื่องมือ ทำโดยวิธี pre-edge subtraction เพื่อการแยกสเปกตรัมให้มีฐานกราฟเป็น 0 โดยการลบค่าดูดกลืนคลื่นแสงภูมิภาคหลังของอะตอม (Pre-edge region)
- การตัดสเปกตรัมส่วนปลายออกไป (spline removal) เนื่องจากเป็นส่วนที่อาจมีเส้นกราฟขึ้นหรือลง ที่มีผลเสียต่อค่า $\chi(k)$
- คำนวณค่า Normalized constant ($\mu_0(E_0)$)
- การเปลี่ยน (conversion) ฟังก์ชันพลังงาน $\chi(E)$ ให้เป็นฟังก์ชันเลขคลื่น $\chi(k)$

2.5 การวิเคราะห์สเปกตรัมโครงสร้าง XANES

โครงสร้างสเปกตรัม XANES ประกอบด้วยข้อมูลสัมประสิทธิ์การดูดกลืนพลังงาน (absorption coefficient) ในช่วงพลังงานที่เฉพาะเจาะจงกับโครงสร้างทางเคมี และโครงสร้างผลึกของธาตุ การวิเคราะห์สเปกตรัม XANES จะให้ข้อมูลเพิ่มเติมในด้านชนิดของอะตอมที่ล้อมรอบอะตอมที่สนใจ สามารถระบุ electron transmission ที่ตอบสนองต่อลักษณะของพีคและ shoulder ในสเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานที่ขอบ (edge spectrum) บ่งบอก orbital configuration และ angular distance รวมทั้ง degree of covalent bond (Furnare, 2005) จึงสามารถใช้วิเคราะห์ชนิดของลิแกนด์ในสารเชิงซ้อน (metal-ligand charge transfer) ที่ธาตุนั้นปรากฏ นอกจากนี้ การวิเคราะห์โดยเทคนิค Linear Combination Fitting (LCF) และ Principle Component Analysis (PCA) ร่วมกับสารประกอบที่รู้โครงสร้างผลึกสามารถบ่งบอกสัดส่วนรูปของธาตุ (speciation) ได้

2.6 การวิเคราะห์สเปกตรัมโครงสร้าง EXAFS

การวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS เป็นการวิเคราะห์โครงสร้างอะตอมรอบๆธาตุที่สนใจหรืออะตอมที่ดูดซับรังสี ให้ผลเป็น ชนิดอะตอมข้างเคียง ระยะทาง (bond distance) และ จำนวนของพันธะโคออร์ดิเนต (coordination number) โคเวเลนต์รอบอะตอม มีขั้นตอน ประกอบด้วย การนำข้อมูลจากการทำ Extracation of EXAFS signal from XAS มาทำการแปลงแบบฟูเรียร์ (Fourier transform) และทำการวิเคราะห์ structure refinement ดังนี้

1) การแปลงฟูเรียร์ (Fourier transform)

การวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS ใช้การแปลงแบบฟูเรียร์ซึ่งเป็นการแปลงฟังก์ชันของตัวแปรเลขคลื่น (wave length, k) ให้เป็นระยะทางระหว่างอะตอม (distance to neighboring atom, R) การแปลงแบบฟูเรียร์เป็นเทคนิคที่ช่วยแยกสเปกตรัมออกเป็นชั้นๆ ที่แต่ละชั้นเป็นการกระเจิงระหว่างอะตอมที่ดูดกลืนคลื่นแสงกับอะตอมรอบข้างชนิดเดียวกัน

2) Structure refinement

การวิเคราะห์โครงสร้างอะตอมโดยเทคนิค structure refinement มีขั้นตอนประกอบด้วย

- เลือก model ที่มีโครงสร้างของธาตุที่ยึดกับ ligand ตามสมมุติฐาน
- กำหนดระยะทางระหว่างอะตอมที่ดูดกลืนแสงกับอะตอมข้างเคียง (R) และทำการวิเคราะห์ข้อมูลโดยเทคนิค Peak Fitting โดยใช้โปรแกรม ARTEMIS เพื่อคำนวณตัวแปรหลักของสมการ EXAFS ประกอบด้วย CN, R , σ^2 เพื่อหาอะตอมของ ligand ที่สอดคล้องมากที่สุดกับสเปกตรัม EXAFS ของตัวอย่าง ตามเกณฑ์ในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.3 ค่าที่ยอมรับของ path parameter ของสมการ EXAFS

Path parameter	Range value
Amplitude reduction factor (S_0^2)	0.7 – 1.05
The disorder factor (σ^2)	0.002 – 0.03 (ไม่มากกว่า 0.03)
The change in energy from theoretical data (ΔE)	-10 – 10 eV
The change in interatomic distance (ΔR)	-0.3 – 0.3 Å°
R-Factor	< 0.05

2.7 การศึกษาการเก็บกักธาตุในดินโดย synchrotron

XAS ในย่านพลังงาน near edges spectroscopy (XANES) และ extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์การดูดซับของธาตุต่างๆบนอนุภาคดินอย่างแพร่หลาย มีการศึกษา Pb An และ Cu ในดินที่ปนเปื้อนมานานาน 100 ปี (Gelly et al., 2019) การศึกษาทองแดงในดินในไร่ร่อง พบว่า ทองแดงดูดยึดบนอินทรีย์วัตถุที่เคลือบบนอนุภาคแร่ในรูป inner-sphere complex (Boudescoqueu et al., 2007) ในดินปนเปื้อนทองแดงสังเคราะห์ พบว่า ทองแดงในดินส่วนใหญ่ดูดยึดอยู่บนอินทรีย์วัตถุโดยมีโครงสร้างที่ประกอบออกซิเจนล้อมรอบ 4 อะตอม (Siriwong et al., 2020) ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาในดินหลายชนิด (Filgueiras et al., 2002; Flogaec et al., 2004 และ Frenkel and Korshin et al., 2001) Doelsch et al. (2006) น ทำการศึกษาโดยใช้ XAS ในการศึกษาของโครเมียมในดิน Andosol การใช้เทคนิค XAS วิเคราะห์ตะกั่วบนพื้นผิวอนุภาคดินเหนียวที่กำจัดองค์ประกอบอื่นออกไป พบว่า ตะกั่วมีการดูดซับบนผิวหน้าอนุภาคดินเหนียวในรูปไฮดรอกไซด์ของตะกั่วที่มีความเป็นผลึกน้อยและเมื่อมีการบอเนทจะทำให้เกิดการตกตะกอนร่วมที่ค่อนข้างเป็นผลึกของ $PbCO_3$ -like phases บนพื้นผิวอนุภาค (Comaschi, T. et al., 2011) การศึกษาดินปนเปื้อนอาร์เซนิกจากภาคอุตสาหกรรม พบว่า อาร์เซนิกบนผิวอนุภาค ส่วนใหญ่อยู่ในรูป As(V) บนไฮดรอกไซด์และบางส่วนอยู่ในรูป arseniosiderite (Cancès et al., 2008) การศึกษาการดูดซับของ Pb Cu และ Cd ของดินอินทรีย์สองชนิด พบว่า ธาตุทั้งสามมีการแข่งขันการดูดซับกันโดยมีลำดับการแข่งขันเป็น $Pb > Cu > Cd$ ผลการวิเคราะห์โดย XAS ทำให้ยืนยันได้โดยตรงว่าธาตุทั้งสามตัวมีการดูดซับโดย carboxyl group ร่วมกับ hydroxylic group และมีสภาพแวดล้อมที่คล้ายกัน (Qin, F. et al., 2006) อย่างไรก็ตาม เทคนิคนี้ยังมีข้อจำกัดของความยากลำบากในการแปรผลของตัวอย่างที่มีองค์ประกอบหลากหลายเช่น ตัวอย่างดิน การบดบังสัญญาณ และความไวในการรับสัญญาณต่ำหากมีการยึดโลหะกับธาตุที่เบา เช่น O, P, H และ S บนหมู่ฟังก์ชันของอินทรีย์วัตถุ แนวทางการแก้ปัญหาการบังสัญญาณ เนื่องจากสัญญาณของโลหะที่ inner-sphere complex มีความหนาแน่นสูงกว่า outer-sphere complex แก้ไขได้โดยการแยกอนุภาคตามความถ่วงจำเพาะ แนวทางการลดความหลากหลายของพื้นผิววัสดุ Terzano et al. (2007) ใช้การวิเคราะห์วิเคราะห์ sequential extraction ร่วมกับ XAS เพื่อลดชนิดของสารบนพื้นผิวดูดซับ แต่หากการแปรของ sequential extraction ผิดพลาดก็จะให้เกิดข้อผิดพลาดขึ้นได้ Manceau et al., 2002 ได้เสนอเทคนิคต่างๆเพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว เช่น เทคนิค synchrotron micro-X-ray fluorescence spectroscopy (μ -SXRF), micro-X-ray absorption spectroscopy (μ -XAS) และ micro-Xray diffraction (μ -XRD) โดยเทคนิค μ -SXRF เป็นวิธีที่สามารถใช้ศึกษาการกระจายของโลหะในพื้นที่ผิวที่มีองค์ประกอบหลากหลายเช่นดิน นอกจากนี้ การใช้ร่วมกับ μ -XAS และ μ -XRD ทำให้ได้ผลการศึกษาดีขึ้น (Majumdar, S. eta al. 2012) วิธีเหล่านี้ถูกนำไปใช้อย่างมีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์รูปการดูดซับของ

โลหะ As, Cu, Ni, Mn และ Zn (Lombi and Susini 2009) นอกจากนี้ยังมีการใช้เทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ในการวิเคราะห์ zinc species ในดินที่มีการเปื้อนสังกะสีในระดับสูง และการวิเคราะห์โดย FTIR พบว่า สังกะสียึดบนอนุภาคอินทรีย์วัตถุในรูป Zn-HS ที่สมมาตรและไม่สมมาตร การวิเคราะห์โดย XPS พบว่าสังกะสียึดอยู่บนพื้นผิวอนุภาคขนาดใหญ่และเล็กในรูป reductive และ อยู่ในรูป spinel zinc ferrite บนอนุภาคขนาดใหญ่ของดินชั้นล่าง (Ko, T. et al., 2007) การศึกษาพฤติกรรมการดูดซับสารอินทรีย์บนสารอิวมิกโดยเทคนิค XPS พบว่ามีการดูดซับที่แตกต่างกันระหว่าง โมเลกุลมีขั้ว (atrazine) และโมเลกุลไม่มีขั้ว (phenanthrene และ lindane) โดยการดูดซับของ phenanthrene และ lindane เป็นแบบ nonspecific interactions และควบคุมโดยปริมาณ alkyl carbon บนพื้นผิวและปริมาณรวมทั้งหมดในดิน แต่ aromatic carbon มีผลไม่มากนัก ส่วนการดูดซับของ atrazine เกิดขึ้นในรูป polar interactions โดยพันธะไฮโดรเจน ที่มี carboxylic และ phenolic เป็นองค์ประกอบสำคัญต่อพันธะที่เกิดขึ้น (Wang, X. et al., 2011).

2.8 โครงการปีที่ 1 การประยุกต์ใช้แสงซินโครตรอนเพื่อหาเทคนิคและกระบวนการที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โครงสร้างการจัดเรียงตัวของสารเคมีบนผิวหน้าอนุภาคดิน

การประยุกต์ใช้แสงซินโครตรอนโดยเทคนิค X-ray absorption absorption spectroscopy (XAS) มีข้อพิจารณาในการเลือกใช้ คือ ค่าพลังงานในชั้นอิเล็กตรอนของธาตุที่ต้องการศึกษา พบว่า การบริการแสงซินโครตรอนในย่านรังสีเอกซ์มีค่าระหว่าง 1,250 – 10,000 eV ที่ BL8, พลังงานระหว่าง 1,240-12,100 eV ที่ BL5.2 และ พลังงานระหว่าง 4,000 - 18,000 eV ที่ BL1.1W สามารถใช้กระตุ้นอิเล็กตรอนในชั้น K ของธาตุที่มีเลขอะตอม (Z) 12 – 30 ดังนั้น แสงซินโครตรอนสามารถนำมาประยุกต์กับตัวอย่างดินเพื่อวิเคราะห์พันธะของการดูดซับของธาตุชนิดต่างๆ แบ่งเป็นประเภทต่างๆได้ ดังนี้

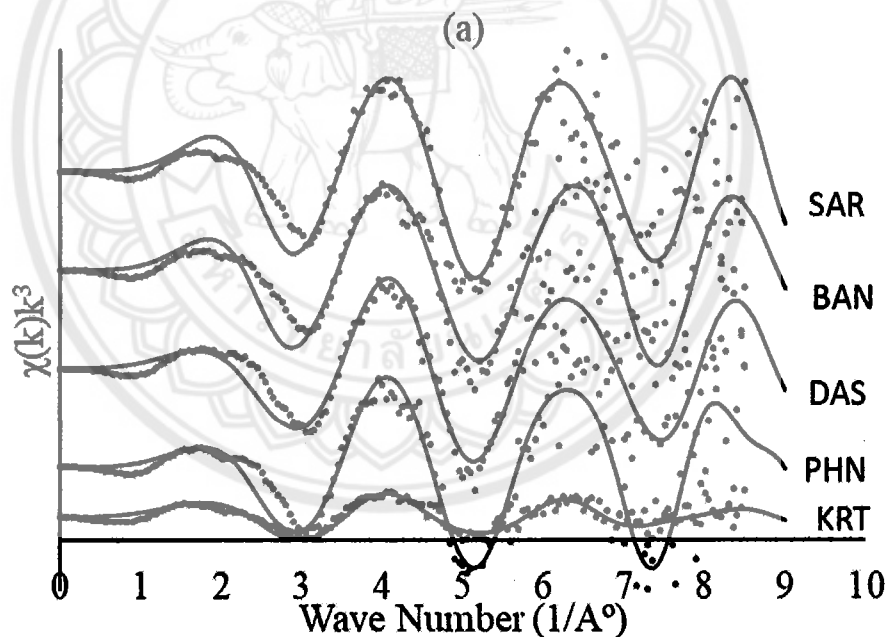
- ธาตุอาหารหลัก ได้แก่ P, K
- ธาตุอาหารรอง ได้แก่ Mg, S และ Ca
- จุลธาตุ ได้แก่ Al, Cl, Mn, Fe, Cu และ Zn
- ธาตุโลหะหนักและมลพิษ ได้แก่ Ar, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr และ Zr

สำหรับธาตุโลหะหนักที่ทำการศึกษา พบว่า Cd ซึ่งมีค่าพลังงานชั้น K สูงเป็น 26,727 eV จึงมีแนวโน้มที่สามารถทำการศึกษาได้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนในชั้น L และ M ได้สเปกตรัมในโครงสร้าง XANES ที่สามารถใช้เพื่อศึกษาสภาพทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับ oxidation state และ chemical species ของธาตุดังกล่าวในดิน

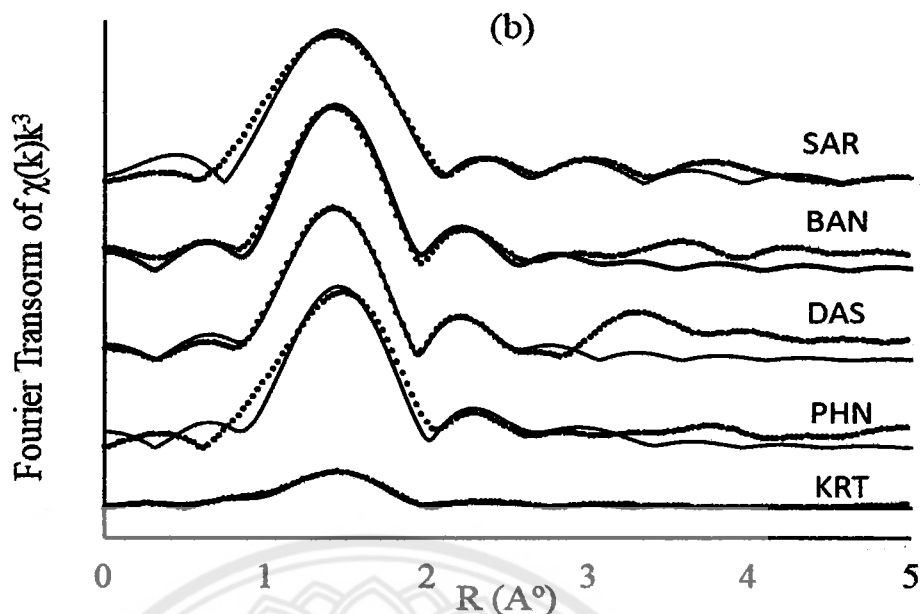
การวิเคราะห์ธาตุ Cu ในดินโดยการวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS พบว่า ในชั้นแรกทองแดงยึดกับออกซิเจนจำนวน 4 อะตอมที่ระยะ 1.93 Å ซึ่งให้เห็นว่าทองแดงมีโครงสร้างแบบ the equatorial plan ของ a Jahn-Teller distorted octahedral แต่ไม่สามารถระบุ functional group ที่เป็นแหล่งออกซิเจนได้แน่นอนเนื่องจากสเปกตรัมมีการกระจายมากกว่า k สูงกว่า 9 สำหรับชั้นสอง พบว่าทองแดงยึดกับคาร์บอนในดินที่มีอินทรีย์วัตถุสูง และยึดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับทองแดงที่ระยะ 2.66 - 3.2 Å การวิเคราะห์โครงสร้าง XANES ซึ่งให้เห็นว่า ทองแดงส่วนใหญ่ยึดกับลิแกนด์ของซัลเฟต ไนเตรทและอะซิเตท

การวิเคราะห์ EXAFS Spectrum ของทองแดงที่ดูดซับบนดิน 5 ชนิด แสดงในภาพที่ 2.4 พบตำแหน่งของพีคสูงสุดพบที่ระยะ (ไม่มีการปรับแก้) 1.38 – 1.52 Å และพบพีคขนาดเล็กที่ 2.5 Å ผลการ fitting ใน k -space ในตารางที่ 2.3 แสดงความสอดคล้องของ peak แรกใน first coordination shell atoms กับ

ธาตุออกซิเจนจำนวน 3.62 – 4.02 อะตอมที่ระยะ 1.91 – 1.97 Å ในดินทุกตัวอย่าง และพบ peak ที่สองใน second coordination shells สอดคล้องกับธาตุทองแดง 0.73-1.99 อะตอม ที่ระยะ 2.73 – 2.91 Å ในดิน SRB, BAN และ DAS และสอดคล้องกับธาตุคาร์บอน 4 อะตอมที่ระยะ 2.86 และ 2.85 Å ในสองตัวอย่างคือ SAR และ BAN ความยาวของพันธะ Cu-O สอดคล้องกับการยึดทองแดงในดินด้วยอนุภาค expandable aluminosilicate clay, hydrous oxide and humus surface (Furnare et al., 2005, Minkina, et al., 2019 และ Peacock and Sherman, 2004) จำนวน coordination number ของออกซิเจนมีค่าเป็น 4 ในชั้นแรกชี้ให้เห็นว่าทองแดงมีโครงสร้างแบบ the equatorial plan of a Jahn-Teller distorted octahedral (Flogeac et al., 2004; Furnare et al., 2005 และ Peacock and Sherman, 2004) ที่มาจากลิแกนด์ที่พบใน acidic functional group of organic colloid, surface ligand of layered and amorphous clay and precipitated salts. การพบโครงสร้าง Cu-Cu ในชั้นที่สองแสดงว่าเกิดกลไก copper precipitation หรือ copper polymerization และชี้ว่าทองแดงยึดในรูปแบบ bidentate complex หรือ tridentate complex บนแร่ออกไซด์หรืออินทรีย์วัตถุในดิน (Peacock and Sherman, 2004) การพบโครงสร้าง Cu-C ในตัวอย่างดิน SAR BAN และ DAS มีความสัมพันธ์กับอนุภาคคอลลอยด์ดินเช่นแร่ดินเหนียวและอินทรีย์วัตถุ ซึ่งสอดคล้องกับการพบการยึดทองแดงกับฮิวมัส (Minkina, et al., 2019)



ภาพที่ 2.3 EXAFS and Fourier transform ของทองแดงในดินตามฟังก์ชันเลขคลื่น (k) เส้นทึบแสดงสเปกตรัมของดินและเส้นประแสดง fitted models

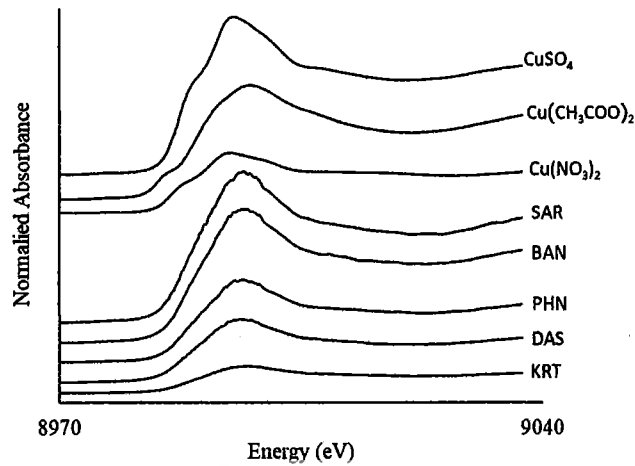


ภาพที่ 2.4 EXAFS and Fourier transform ของทองแดงในดินตามฟังก์ชันระยะห่างของพันธะ (R) เส้นทึบแสดงสเปกตรัมของดินและเส้นประแสดง fitted models

ตารางที่ 2.4. ผลการวิเคราะห์สเปกตรัม EXAFS ใน k -space ของธาตุทองแดงในตัวอย่างดิน 5 ชนิด

Sample name	Shell	Shell	ΔE (eV)	N	R (Å)	σ^2	R-factor
SB	1	Cu-O	-6.06 ± 2.44	4.02 ± 0.17	1.91 ± 0.02	0.005 ± 0.001	0.0081
	2	Cu-C		1.99 ± 0.50	2.91 ± 0.05	0.004 ± 0.003	
BAN	1	Cu-O	-4.71 ± 2.39	3.98 ± 0.15	1.91 ± 0.02	0.005 ± 0.001	0.0007
	2	Cu-C		0.73 ± 0.71	2.73 ± 0.09	0.010 ± 0.012	
DS	1	Cu-O	-3.94 ± 3.76	3.98 ± 0.22	1.93 ± 0.03	0.006 ± 0.001	0.0143
	2	Cu-C		1.00 ± 0.56	2.91 ± 0.13	0.003 ± 0.008	
PH	1	CuO	-3.44 ± 1.77	3.65 ± 0.61	1.97 ± 0.01	0.003 ± 0.002	0.005
KT	1	CuO	-1.11 ± 3.46	3.62 ± 1.14	1.94 ± 0.03	0.003 ± 0.005	0.030

จากการวิเคราะห์ LCF เพื่อหาสัดส่วนของความสามารถของสารมาตรฐาน $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuSO_4 , and $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ที่ปรากฏในตัวอย่างที่ได้ สเปกตรัม XANES ในภาพที่ 2.4 และ ตารางที่ 2.5 พบว่า copper species ที่พบมากที่สุดคือทองแดงที่ยึดกับ acetate และ sulfate ในดินทุกชนิด สอดคล้องกับการศึกษาที่ดินปนเปื้อนทองแดงในไร่ร่อง พบว่า โดยส่วนใหญ่พบในรูป $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ รูปของทองแดงแตกต่างกันไปตามสภาพแวดล้อม (Xia et al., 1997) ในพื้นที่ดินที่ปนเปื้อนทองแดงที่เกิดจากการเผาไหม้ของสายไฟ พบว่าทองแดงอยู่ในรูป CuSO_4 (41%), CuCl_2 (39%), and Cu_2O (19%) (Hsiao et al., 2007)



ภาพที่ 2.5. Normalized XANES spectra ของทองแดงในดินกับสารเคมีมาตรฐาน

ตารางที่ 2.5 Linear combination fit ของทองแดงที่ดูดซับในดินกับสารเคมีมาตรฐาน

Soil Sample	Phase fraction of copper compounds, %			R-factor
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	
SAR	64.8±2.9	35.2±5.0	±	0.003772
BAN	79.3±3.6	20.7±9.6	±	0.006204
DAS	69.9±2.5	30.1±4.3	±	0.002811
PHN	55.0±2.6	45.5±4.5	±	0.002915
KRT	67.1±2.6	8.8±2.8	0.24±0.06	0.001788

2.9 โครงการปีที่ 2 ศึกษาความสามารถในการเคลื่อนย้ายธาตุโลหะหนักและธาตุอาหารพืชด้วย XAS

การประยุกต์ใช้แสงซินโครตรอนโดยเทคนิค X-ray absorption spectroscopy (XAS) ในการศึกษาการดูดซับทองแดงในดินที่มีการปนเปื้อนทองแดง พบว่า การวิเคราะห์โครงสร้าง XANES แสดงให้เห็นว่าทองแดงส่วนใหญ่ดูดซับอยู่บนอินทรีย์วัตถุโดยลิแกนด์คาร์บอกซิล คาร์บอเนต และซัลเฟต มีโครงสร้างผลึกแบบ tetrahedral complex การวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS แสดงให้เห็นว่า โครงสร้างอะตอมที่ล้อมรอบทองแดงเป็นออกซิเจนและคาร์บอน ความเข้มข้นและระยะเวลาที่มีผลต่อ โครงสร้างอะตอมของทองแดงในดิน

การปนเปื้อนของทองแดงร่วมกับไกลโฟเสตมีผลต่อการดูดซับของทองแดง โดยมีการดูดซับกับลิแกนด์คาร์บอกซิลลดลง ทองแดงมีความชอบกับการยึดกับอินทรีย์วัตถุในดิน (Hough, 2010) ด้วย พันธะของทองแดงกับคาร์บอน (Karlsson et al., 2006) และทองแดงกับซัลเฟต โดยพบว่ามีจำนวนลิแกนด์ของคาร์บอนและซัลเฟตลดลงตามระดับการปนเปื้อน และพบว่ามีพันธะของทองแดงกับฟอสฟอรัส เพิ่มขึ้น

บทที่ 3

วิธีการศึกษาวิจัย

โครงการวิจัยนี้เป็นโครงการต่อเนื่องเพื่อศึกษาเพื่อโครงสร้างการจัดเรียงตัวของพื้นผิวดูดซับ ความยากง่ายในการชะละลายและการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงบรรยากาศ โดยการวิจัยปีที่แรกเป็นการศึกษาวิธีการและเทคนิคที่เหมาะสมสามารถนำมาใช้ศึกษารูปแบบการดูดซับของธาตุโลหะหนัก และธาตุอาหารพืชจากตัวอย่างดินชนิดต่างๆ และหาสภาวะในการวิเคราะห์ที่เหมาะสม ปีที่ 2 เป็นการศึกษาความสามารถในการเคลื่อนย้ายธาตุโลหะหนัก โดยเลือกทองแดงเป็นตัวแทนของการปนเปื้อนโลหะในดิน และศึกษาการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการเก็บกักที่เป็นผลจากการปนเปื้อนสารไกลโฟตสำหรับปีที่ 3 เป็นการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิดินต่อองค์ประกอบดินที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับและเคลื่อนย้ายทองแดงจากดิน

3.1 การคัดเลือกตัวอย่างดิน

การคัดเลือกและเก็บตัวอย่างดินจากพื้นที่เพาะปลูกพืชไร่ (ภาพที่ 3.1) ที่เป็นตัวแทนของเนื้อดินเหนียวและดินเนื้อหยาบ จำนวน 2 ชนิดดิน วิเคราะห์ข้อมูลสมบัติพื้นฐานของดิน ได้แก่ ค่าความเป็นกรดด่าง วิธี 1:1 H₂O และ 1:2 CaCl₂ ปริมาณอินทรีย์วัตถุ วิธี K₂Cr₂O₇ Oxidation (Walkley-Black, 1934) ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ วิธี Bray II ความจุแลกเปลี่ยนไอออนบวก วิธี Neutral 1N NH₄OAc (Chapman (1965) ปริมาณต่างที่แลกเปลี่ยนได้ วิธี Neutral 1N NH₄OAc (Lanyon and Heald, 1982)

3.2 การทดสอบสภาวะการย่อยสลายอินทรีย์วัตถุในดิน

นำดินเนื้อหยาบและเนื้อละเอียดที่ผ่านการบดและร่อนมาผสมฟางแห้งป่นเพื่อปรับปริมาณอินทรีย์วัตถุให้มีสัดส่วน C/N = 20 นำดิน 200 กรัมไปใส่ในขวดโหลแก้วเพื่อทำการบ่มดินที่อุณหภูมิห้อง ดังภาพที่ 3.1 โดยมีบีกเกอร์พลาสติกบรรจุสารละลาย 1 N NaOH 25 มล. สำหรับจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ บ่มดินตามระยะเวลาโดยรักษาระดับความชื้นที่ 70 % ของค่าความจุความชื้นสนาม เมื่อครบระยะเวลา 2, 4, 7, 11, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 77, 98, 128 และ 149 วัน นำสารละลาย 1N NaOH ออกไปวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์จากปริมาณต่างที่เหลืออยู่

3.3 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ

3.3.1 การทำปุ๋ยหมัก

นำฟางแห้งหนัก 600 กรัมไปบดให้ละเอียด ผสมกับมูลวัว 64 กรัม ปุ๋ยสูตร 16-16-16 จำนวน 10 กรัม รดด้วยน้ำผสม EM 1:100 หมักไว้ 20 วันโดยรดน้ำทุกวัน เมื่อฟางข้าวเปลี่ยนเป็นปุ๋ยหมักแล้วนำไปใส่ชื้อด้วยหมอนึ่งอัดแรงดัน และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 50°C (ภาพที่ 3.2)

3.3.2 การทดลอง

นำดินเนื้อหยาบมาผสมปุ๋ยหมักฟางข้าวเพื่อปรับปริมาณอินทรีย์วัตถุให้มีสัดส่วน C/N=20 จากนั้นผสมกับสารละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ เพื่อให้ดินมีทองแดงที่ระดับความเข้มข้น 0, 200 และ 500 mg/kg (ภาพที่ 3.3) ทำดินบรรจุถุงพลาสติกเพื่อทำการบ่มและสะดวกต่อการนำตัวอย่างออกไปวิเคราะห์ตามระยะเวลา โดยบรรจุถุงละ 127 กรัม นำตัวอย่างดินไปใส่ในขวดโหลแก้วเพื่อทำการบ่มดินตามอุณหภูมิที่กำหนด ดังภาพที่ 3.4 โดยมีบิกเกอร์พลาสติกบรรจุสารละลาย 1.5 N NaOH 25 มล. สำหรับจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ บ่มดินในตู้ปรับอุณหภูมิแต่ละระดับ ที่ 33°C 35°C และ 43°C (ภาพที่ 3.5) ตามระยะเวลาโดยรักษาระดับความชื้นที่ 30 % ของค่าความจุความชื้นสนาม เมื่อครบระยะเวลา 0, 4, 7, 14, 30, 60, 90, 120 และ 150 วัน นำสารละลาย NaOH ออกไปวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์จากปริมาณต่างที่เหลืออยู่ และคำนวณอัตราการหายใจตามวิธีในข้อ 3.2.2 และนำตัวอย่างดินออกไปผึ่งให้แห้ง บดและร่อน เก็บไว้ที่อุณหภูมิ -18°C เพื่อใช้สำหรับวิเคราะห์ปริมาณทองแดง ไนโตรเจน ธาตุฟอสฟอรัส โพแทสเซียมและอินทรีย์คาร์บอนในน้ำชะละลาย และวิเคราะห์โครงสร้างของทองแดงและหมู่ฟังก์ชันของทองแดงในดินโดยเทคนิค XAS และ FTIR ต่อไป

3.4 การวิเคราะห์อัตราการหายใจของดิน

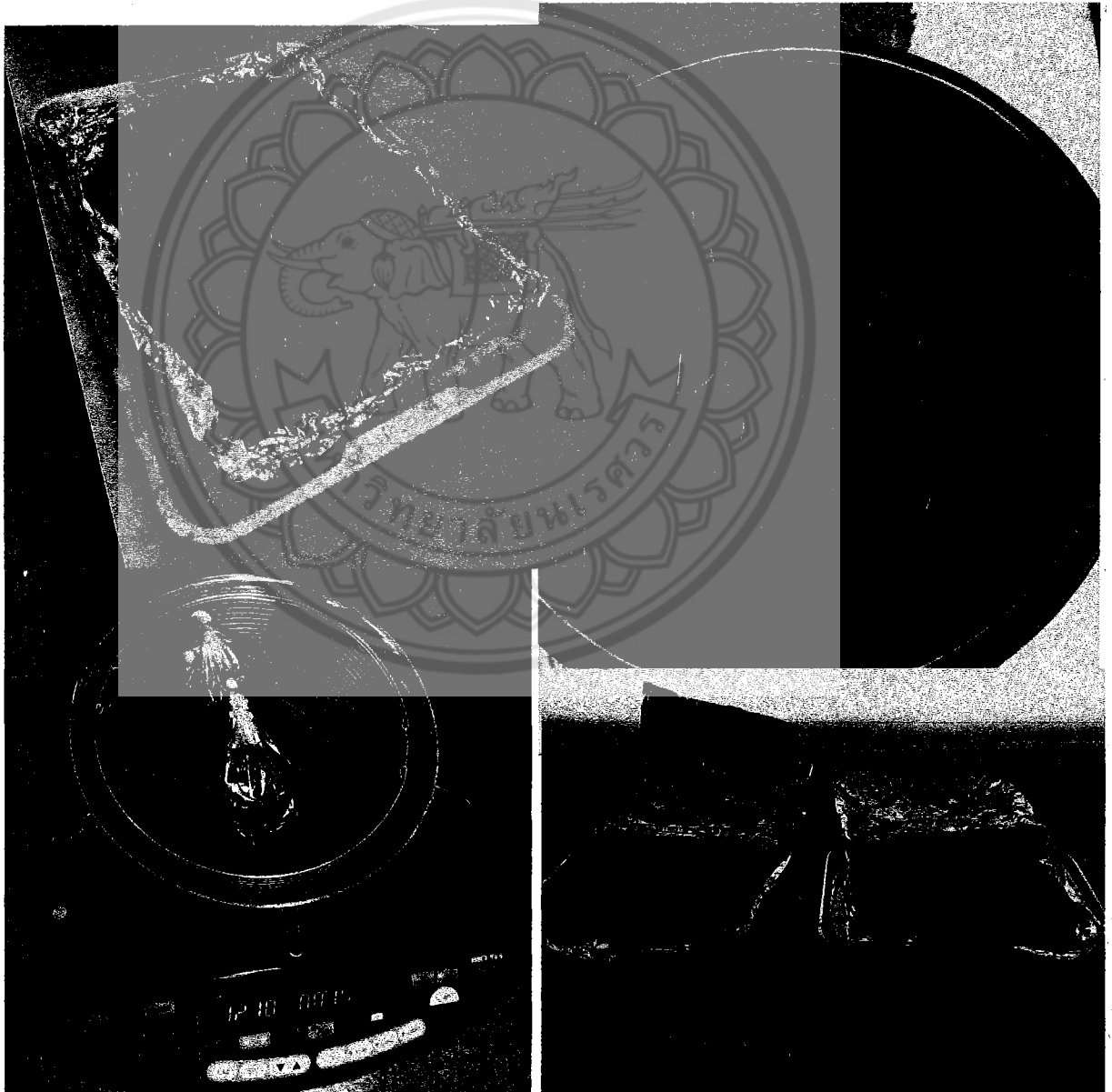
โดยนำสารละลายต่างที่เหลือไปกำจัด Na_2CO_3 ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา โดยการเติม BaCl_2 เพื่อป้องกันปฏิกิริยาย้อนกลับไปเป็น NaOH ซึ่งทำให้การวิเคราะห์ผิดพลาด หลังจากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงให้ตกตะกอน แล้วนำสารละลายใส่ไปไตเตรทด้วยกรด HCl หลังจากเติม phenolphthalein indicator จนสารละลายเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสารละลายใส คำนวณปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์จากปริมาณสารละลายต่าง แล้วนำไปคำนวณหาอัตราการหายใจของดินจากสมการ first-order kinetic

3.5 การวิเคราะห์ปริมาณการชะละลายของดิน

นำตัวอย่างดินที่ผึ่งแห้ง บดและร่อนแล้ว ไปทำการสกัดน้ำชะละลายด้วยวิธีการสกัดดินอิ่มตัวด้วยวิธี (Saturation Soil Extraction; SSE) โดยเตรียมน้ำฝนสังเคราะห์ที่ผสม 0.01 mM Na_2CO_3 กับ 0.01 mM CaCl_2 และปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร เขย่าสารให้เข้ากันจากนั้นนำไปปรับค่า pH ให้ได้ประมาณ 7.6 และนำไปสกัดดินตัวอย่างโดยใช้อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:10 (w/v) ชั่งดิน 10 กรัม ผสมกับน้ำฝนสังเคราะห์ที่เตรียมไว้ข้างต้น 100 มิลลิลิตร นำไปเขย่าโดยเครื่อง Incubator Shaker เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และควบคุมอุณหภูมิที่ 20°C จากนั้นน้ำชะละลายได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง Whatman No.42 เพื่อใช้สำหรับวิเคราะห์ปริมาณธาตุฟอสฟอรัส โพแทสเซียมและอินทรีย์คาร์บอนในน้ำชะละลาย



ภาพที่ 3.1 พื้นที่เพาะปลูกจุดเก็บตัวอย่างและการเก็บตัวอย่างดิน



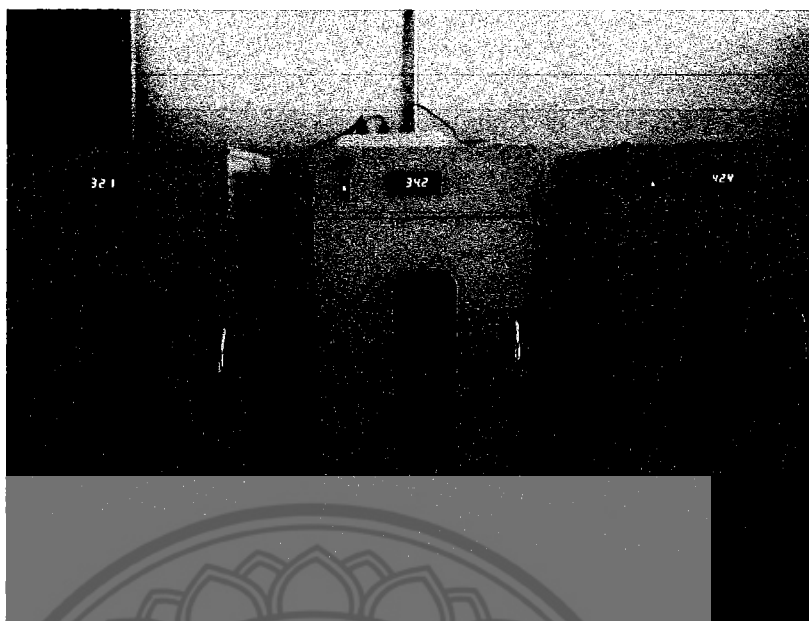
ภาพที่ 3.2 การหมักปุ๋ยฟางข้าว การอบฆ่าเชื้อ และการอบแห้ง



ภาพที่ 3.3 การผสมและคลุกเคล้าดินปุ๋ยหมักฟางข้าว และสารละลายทองแดง



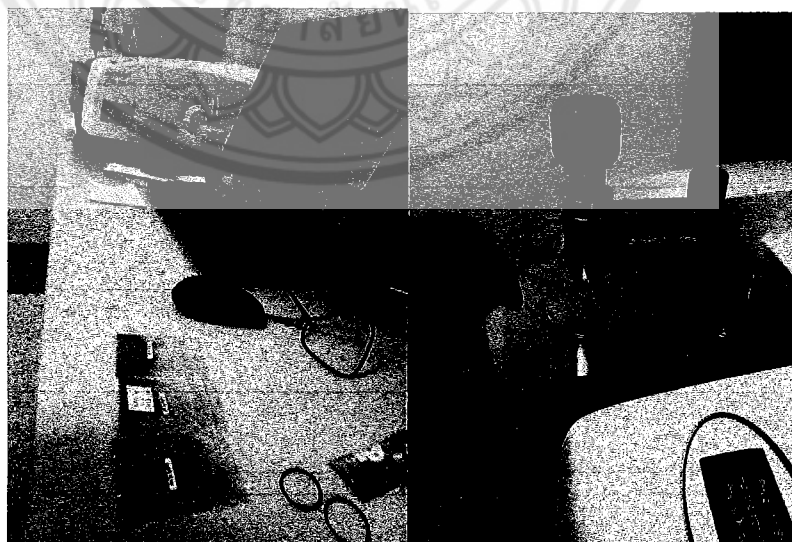
ภาพที่ 3.4 การแบ่งตัวอย่างดินและการบรรจุตัวอย่างดินในขวดแก้ว



ภาพที่ 3.5 การบมดินในตู้อุณหภูมิ 3 ระดับ

3.6 การศึกษาเทคนิควิธีการและกระบวนการวิเคราะห์โดย FTIR

นำดินจากการทดลองไปฝังให้แห้งและบดให้ละเอียด แล้วนำไปวางในหลุมใส่ตัวอย่าง ทำการอ่านสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโลหะบนดินแต่ละชนิดโดย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ดังภาพที่ 3.6 ซึ่งเป็นวิธี spectroscopy หนึ่งที่ศึกษาการดูดกลืนแสงที่แตกต่างกันของโมเลกุลของสารในย่านความถี่ของแสงต่างๆของช่วงคลื่นอินฟราเรด โดยใช้เทคนิค Attenuated Total Reflectance หรือ ATR-FTIR ใช้เครื่องมือ Perkin Elmer model Spectrum GX ช่วงคลื่น $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$



ภาพที่ 3.6 การวิเคราะห์ หมู่ฟังก์ชันของโลหะบนดินแต่ละชนิดโดย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

3.7 การเก็บสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)

นำดินที่ได้จากการทดลองไปฝังให้แห้งและบดให้ละเอียด โดยนำตัวอย่างดินแห้งที่บดละเอียดไปอัดในเบ้าพิมพ์ (mold) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 3.6 แล้วนำไปวางบนที่ยึดตัวอย่าง

การเก็บข้อมูลสเปกตรัมดำเนินการที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ระบบลำเลียงแสงที่ 8 (Beamline 8) (Klysubun et al., 1996 และ Klysubun et al., 2012) ทำการวัดสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (XAS) ของทองแดง ด้วยโหมดการวัดแบบเรืองแสง (fluorescence mode) เนื่องจากตัวอย่างมีความเข้มข้นของทองแดงน้อยกว่า 5 %wt โดยใช้หัววัดแบบ 13-channel array germanium detector ที่ย่านรังสีเอ็กซ์ช่วง 8,879 ถึง 9,179 eV และ 8,779 ถึง 9,837 eV สำหรับสเปกตรัม XANES และ EXAFS ตามลำดับ คัดเลือกพลังงานแสงด้วยเครื่องคัดกรองพลังงานแสงแบบคู่ผลึก โดยใช้ผลึก Ge (220) ปรับเทียบค่าพลังงานโฟตอนด้วย Cu-foil ($8,979 \pm 0.3$ eV) ดังภาพที่ 3.7

การวิเคราะห์โดยใช้ค่าระดับพลังงาน absorption edge ของ Cd L-Edge ที่ 4,034 eV และ Cu K-Edge ที่ 8,979 eV เก็บข้อมูลของตัวอย่างดิน โดยมีข้อมูลเฉพาะของการวิเคราะห์ดังนี้

- #BL8: X-ray Absorption Spectroscopy
- #Siam Photon Laboratory, Synchrotron Light Research Institute (Public Organization)
- #Experiment date: 24 August 2020
- #Duration: 18:18:55 - 19:40:09
- #Fluorescence-mode XAS / Ge 13-Array
- # E0 (eV) = 8979.000000
- # Photon Energy Scan (eV) = -200,-20,80,8k,12k,15k
- # Photon Energy Step (eV) = 10,0.3,0.05k,0.05k,0.05k
- # Time Step (s) = 3,6,9,12,15
- # Sample Position (mm) = 0.00
- # Gain = 8, 3
- # Points/scan = 562

ทำการเก็บข้อมูลสเปกตรัมของตัวอย่างดินพร้อมทั้งสารเคมีที่มีข้อมูลองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก เพื่อนำไปใช้โครงสร้างมาตรฐาน ประกอบด้วย $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuPO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuSO_4

- 1) ทำการ Normalization และ Background removal โดยขั้นตอน align, merge, normalization โดยกำหนด pre-edge line และ post-edge line
- 2) การวิเคราะห์สเปกตรัมโครงสร้าง XANES ทำการวิเคราะห์ข้อมูลโดยวิเคราะห์สเปกตรัมตัวอย่างกับสารมาตรฐานโดยใช้เทคนิค Linear Combination Fitting เพื่อหาสัดส่วนของ ligand ของสารมาตรฐาน $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuPO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuSO_4 ในแต่ละตัวอย่าง

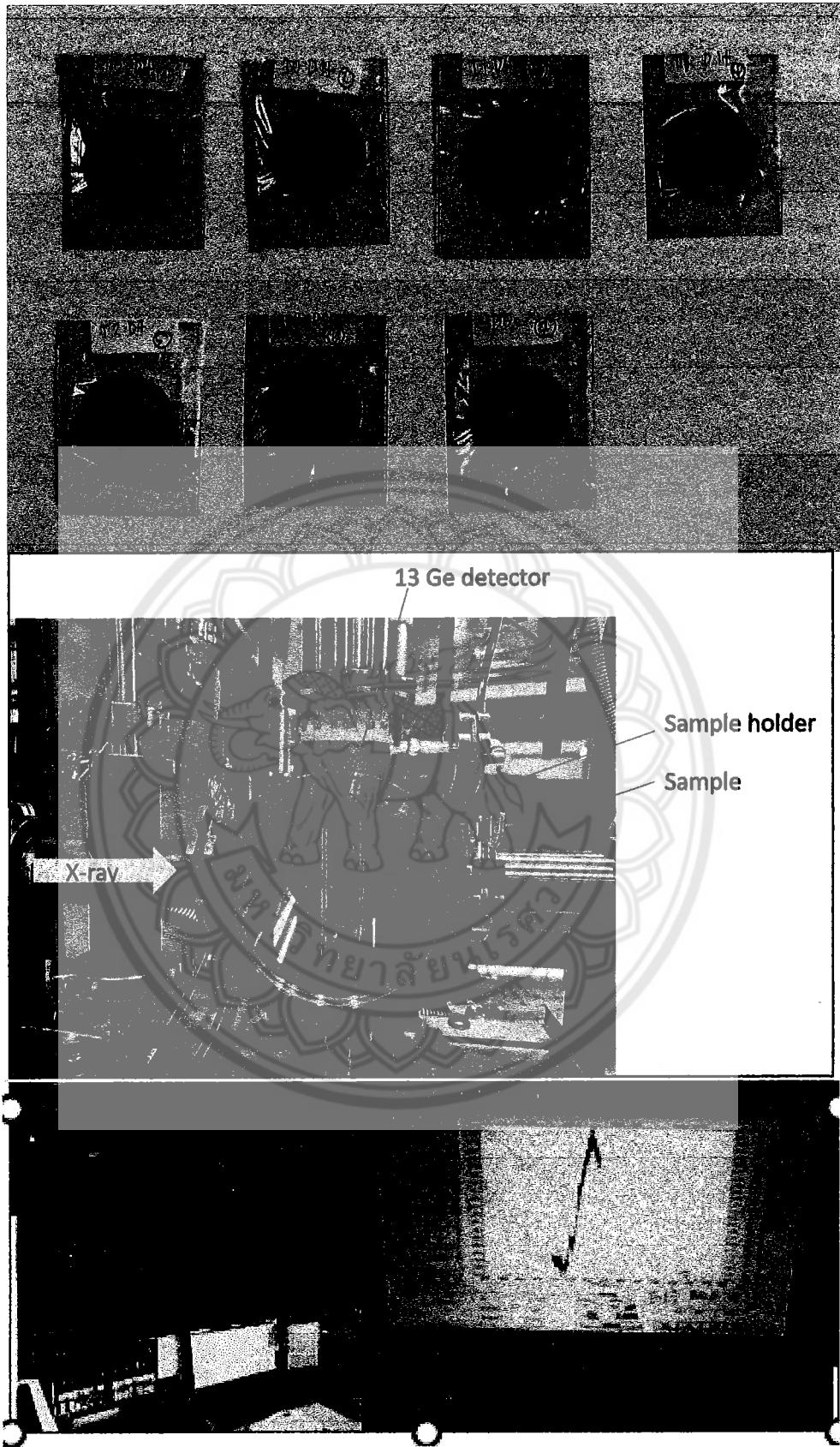
3.8 การวิเคราะห์สเปกตรัมรังสีเอกซ์ของโครงสร้าง XANES และ EXAFS

การแยกสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ใกล้ขอบพลังงาน (X-ray absorption near edge structure : XANES) และ สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์เหนือขอบพลังงาน (Extend X-ray absorption fine structure spectroscopy : EXAFS) ออกจากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy: XAS) ทำโดยโปรแกรม ATHENA (Demeter version 0.9.26) ตามขั้นตอนต่างๆ ได้แก่ 1) Pre-edge subtraction การลบค่าการดูดกลืนกัมมันต์ของอะตอมออก 2) Spine removal การประมาณค่าการดูดกลืนพื้นฐานของอะตอมอิสระ 3) Conversion การเปลี่ยนฟังก์ชันของพลังงานโฟตรอน เป็นฟังก์ชันของเลขคลื่น (k) ของโฟโตอิเล็กตรอน

การวิเคราะห์สเปกตรัม XANES ทำโดยการหาสัดส่วนของโครงสร้างทางเคมี (Phase fraction) ของทองแดงที่ยานรังสีเอกซ์ช่วง -20 ถึง 80 eV ด้วยการวิเคราะห์ Linear Combination Fit (LCF) แบบรวมค่าน้ำหนัก (weight combination) จากสเปกตรัมของสารประกอบที่ใช้เพื่ออ้างอิงโครงสร้างทางโมเลกุลของทองแดง โดยมีสารประกอบอ้างอิง 5 ชนิด ได้แก่ $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuPO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ และ CuSO_4

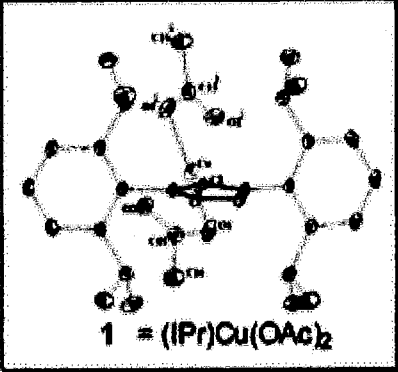
การวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS ใช้โปรแกรม ATEMIS (Demeter version 0.9.26) โดยนำสเปกตรัมในย่านรังสีเอกซ์ตั้งแต่ค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืน k (k-edge) มาทำการแปลงฟูเรียร์ (Fourier transformation) จากมิติของตัวแปรฟังก์ชันเลขคลื่น (k-space) ไปยังฟังก์ชันของความยาวพันธะระหว่างอะตอม (R-space) เพื่อแยกองค์ประกอบของคลื่นที่มีค่าความถี่เดียว ทำให้แยกสัญญาณออกเป็นชั้นที่มีการกระเจิงอะตอมข้างเคียงเดียวในแต่ละชั้น สามารถนำไปวิเคราะห์โดยใช้สารประกอบ copper acetate ($\text{CuH}_6(\text{CO}_2)_4$) ที่รู้โครงสร้างผลึกการเปรียบเทียบ (fitting) กับโครงสร้างการดูดกลืนระหว่างทองแดงกับออกซิเจน (Cu-O) และทองแดงกับคาร์บอน (Cu-C) โดยหาค่าตัวแปรจำนวนอะตอมรอบข้าง (Coordination number : CN) และตัวแปร mean-square relative displacement of the atoms included in path (σ^2) ที่มีค่าไม่เกิน 0.003 ตัวแปร energy shift for each path (E_0) ที่มีค่าในช่วง -10 eV ถึง 10 eV และ ตัวแปร the path length distance change (ΔR) ที่มีค่าไม่เกิน 0.03 Å โดยใช้ค่า amplitude reduction factor 0.8566 ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการวิเคราะห์สารประกอบ copper acetate ใดๆก็ตาม ข้อมูลสเปกตรัมที่วิเคราะห์ในเอกสารฉบับนี้ได้จากการศึกษาเบื้องต้น ที่จัดเก็บเพียง 1 สเปกตรัมต่อตัวอย่าง จึงวิเคราะห์ที่ระยะ K 3-6 และ R ที่ 1-4 Å

การวิเคราะห์ EXAFS ใช้โมเดลขอบโครงสร้างสารประกอบทองแดงที่ได้ตีพิมพ์และในฐานข้อมูล The American Mineralogist Crystal Structure Database ดังแสดงในตารางที่ 3.7



ภาพที่ 3.7 ตัวอย่างอัตโนมัติ หัวอ่าน และกระบวนการเก็บข้อมูล XAS spectrum

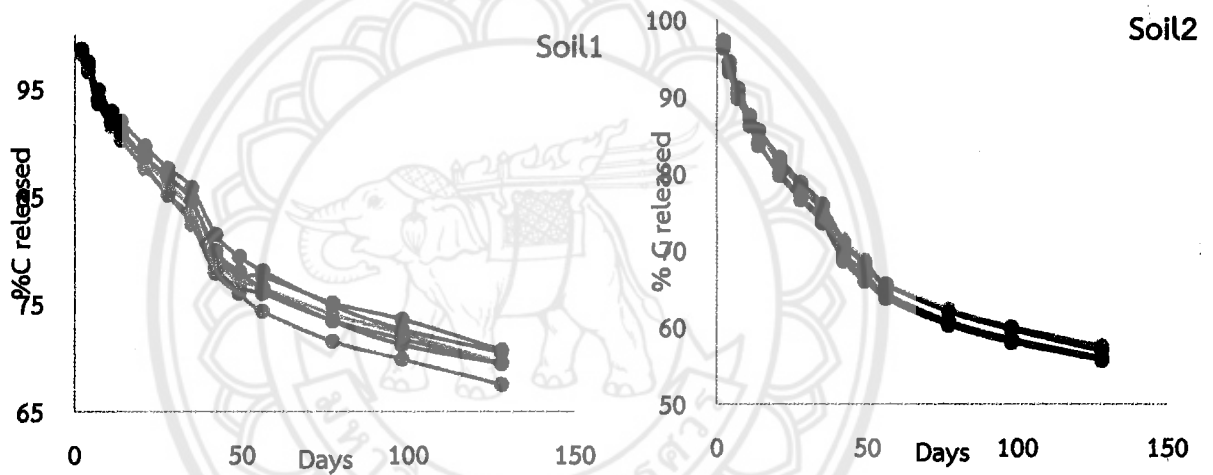
ตารางที่ 3.1 โมเดลโครงสร้างสารเคมีสำหรับวิเคราะห์พันธะในสเปกตรัม EXAFS

Bond	Chemical	Chemical	
Cu-O Cu-C	C31 H42 Cu N2 O4	 <p>1 = (IPr)Cu(OAc)₂</p>	Yun et al., 2005
Cu-S	CuSO ₄ (H ₂ O) ₅		Beevers, C. and Lipson, H. 1934
Cu-P	Cu ₂ P ₂ O ₇		Effenberger H. 1990

บทที่ 4 ผลการศึกษาวิจัย

4.1 อัตราการย่อยสลายของอินทรีย์วัตถุในดินชนิดต่างๆ

การทดสอบเบื้องต้นเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับศึกษาอัตราการหายใจของดิน โดยการวัดการปริมาณคาร์บอนที่ปลดปล่อยออกจากดิน ผลการคำนวณปริมาณคาร์บอนที่เหลือในดินตามระยะเวลาแสดงความสัมพันธ์กับระยะเวลาเป็นเส้นโค้งดังภาพที่ 4.1 ความสัมพันธ์สอดคล้องกับ first-order kinetic model จึงสามารถหาอัตราการย่อยสลายอินทรีย์คาร์บอนได้จากค่าคงที่ของสมการ ได้เป็นค่าอัตราการย่อยสลายของดินสองชนิดตามระยะเวลาดังแสดงในตาราง พบว่าดินเนื้อหยาบมีอัตราการย่อยสลายสูงกว่าดินเนื้อละเอียด และอัตราการย่อยสลายลดลงตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้นและเข้าสู่ระดับคงที่ในระยะเวลา 4 เดือน



ภาพที่ 4.1 ปริมาณคาร์บอนที่เหลือในดินสองชนิดตามระยะเวลา

ตารางที่ 4.1 อัตราการย่อยสลายอินทรีย์วัตถุในดินสองชนิดตามระยะเวลา

	อัตราการย่อยสลายอินทรีย์วัตถุ, ต่อวัน				
	7 วัน	14 วัน	1 เดือน	2 เดือน	5 เดือน
Soil 1	0.829	0.667	0.448	0.414	0.205
Soil 2	1.377	1.083	0.695	0.606	0.274

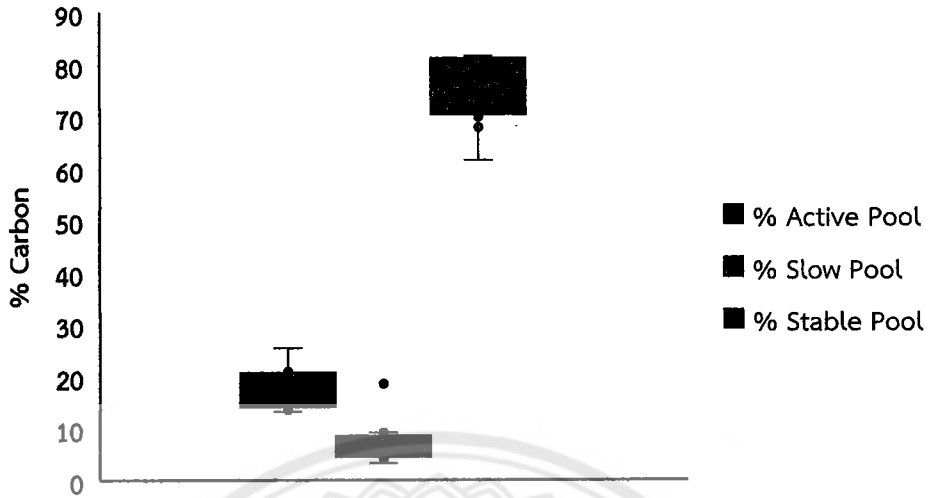
การศึกษาแหล่งกักเก็บคาร์บอนหลังจากการย่อยสลายพบว่า อินทรีย์คาร์บอนส่วนใหญ่อยู่ในรูป stable pool หรือรูปที่คงทน

1049638



สำนักหอสมุด

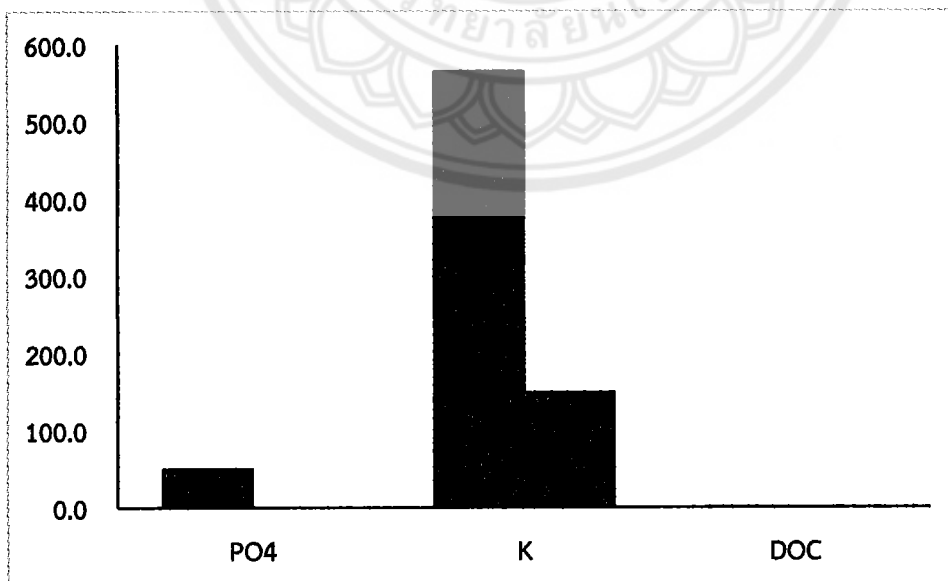
17 มี.ค. 2565



ภาพที่ 4.2 สัดส่วนแหล่งเก็บกักคาร์บอนในดิน

4.2 การชะละลาย N P K และ DOC ในดินชนิดต่างๆ

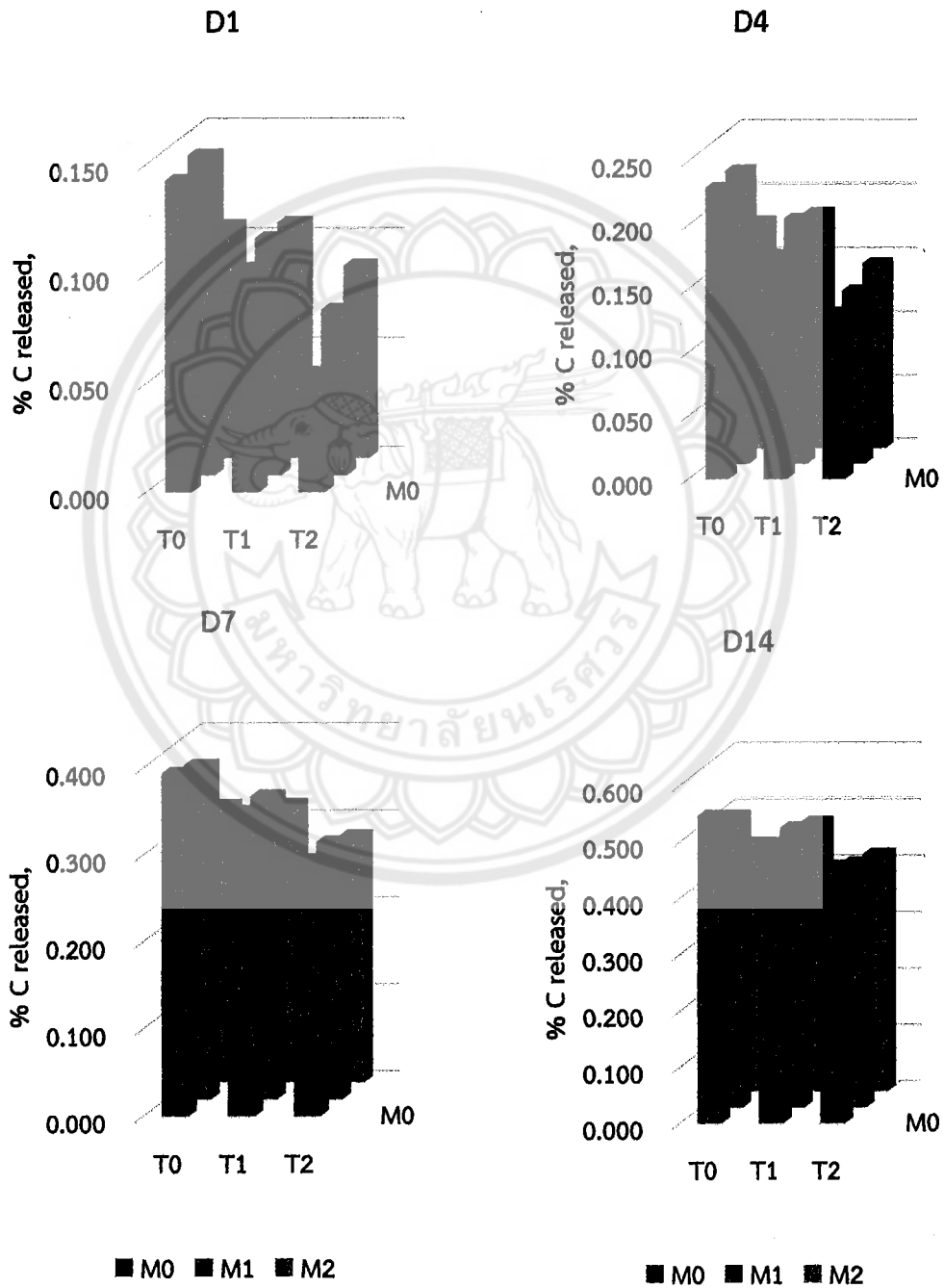
การวิเคราะห์ธาตุอาหารและอินทรีย์คาร์บอนที่แขวนลอย (Dissolved Organic Carbon; DOC) ในน้ำชะละลายแสดงในภาพที่ 4.3 พบว่า ดินเหนียวสามารถสังเกตการชะละลายฟอสเฟตและโพแทสเซียมได้ดีกว่าดินเนื้อละเอียด ส่วน DOC ไม่มีความแตกต่างกัน



ภาพที่ 4.3 ปริมาณฟอสเฟต โพแทสเซียมและสารอินทรีย์แขวนลอยที่พบในน้ำชะละลาย

4.3 การย่อยสลายของอินทรีย์วัตถุในดินตามระดับอุณหภูมิ

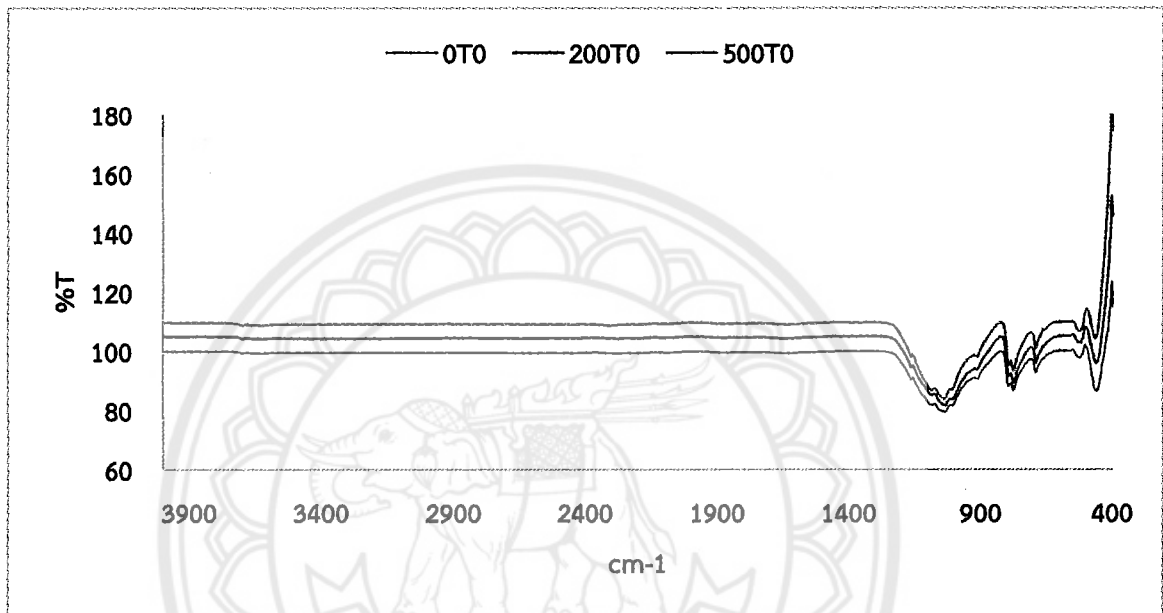
การศึกษาผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นของทองแดงในดินต่ออัตราการสลายตัวของอินทรีย์วัตถุในดิน แสดงเป็นข้อมูลปริมาณคาร์บอนที่ปลดปล่อยออกมาในวันที่ 1 และ 4 (ภาพที่ 4.4) พบว่า การปลดปล่อยคาร์บอนที่เกิดจากการย่อยสลายอินทรีย์วัตถุมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นในทั้งสองระยะเวลา และทองแดงมีผลต่อปริมาณการปลดปล่อยคาร์บอนแตกต่างกันในแต่ละระดับอุณหภูมิ



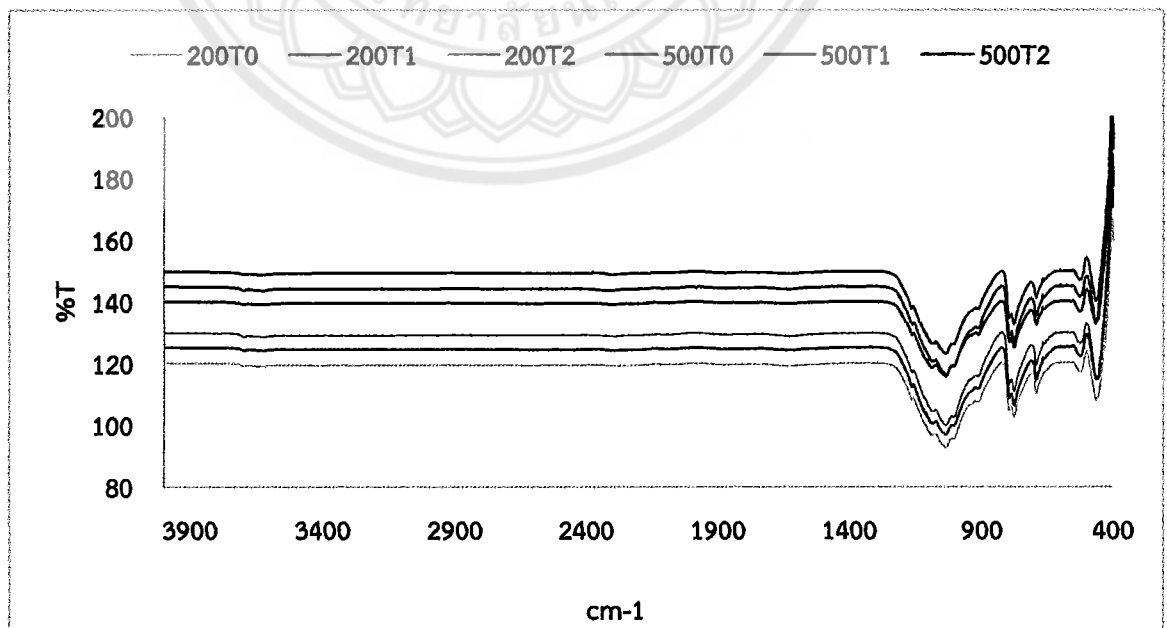
ภาพที่ 4.4 ปริมาณการปลดปล่อยคาร์บอนจากดินตามความเข้มข้นของทองแดง ระดับอุณหภูมิและระยะเวลา

4.4 FTIR ของทองแดงในดิน ตามระดับอุณหภูมิ

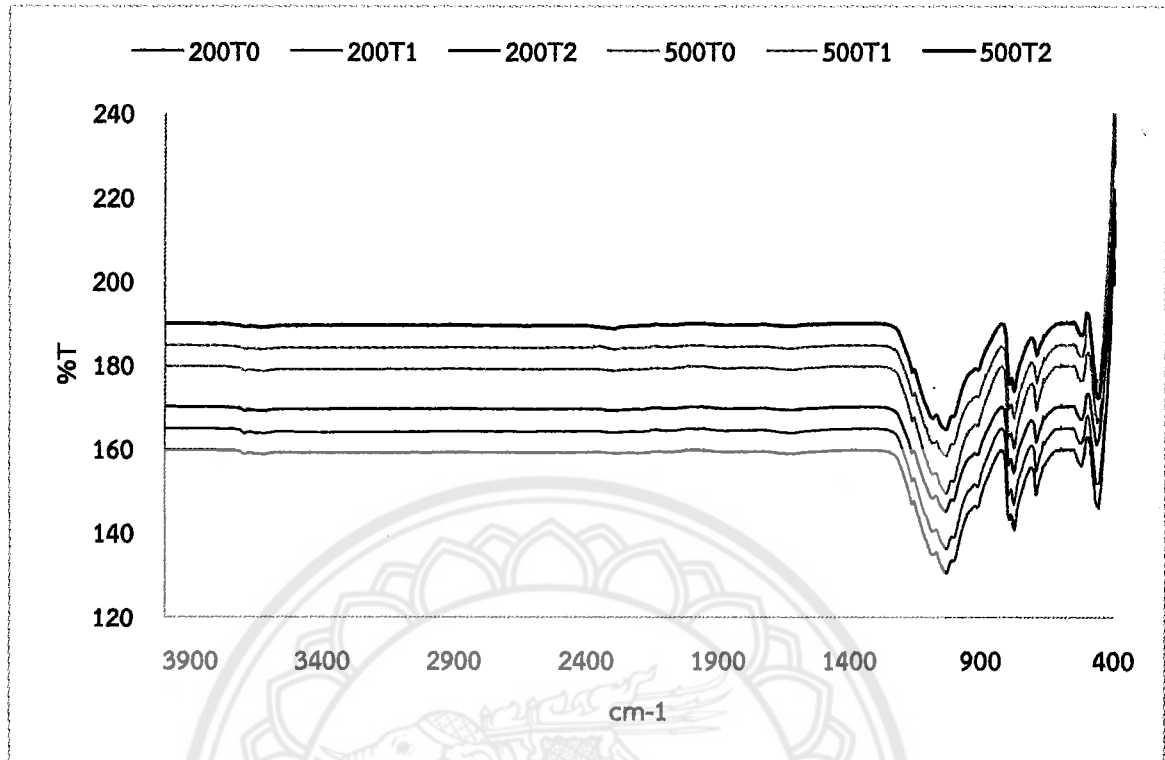
การวัดสเปกตรัมการส่องผ่านรังสีอินฟราเรดของดิน ได้ผลดังแสดงเป็นค่าความส่องผ่านของดินที่สามระดับความเข้มข้นของทองแดงเมื่อเริ่มทดลอง ในภาพที่ 4.5 ค่าการส่องผ่านของดินตามความเข้มข้นของทองแดงและอุณหภูมิในวันที่ 4 ดังภาพที่ 4.6 และ ค่าความส่องผ่านของดินตามความเข้มข้นของทองแดงและอุณหภูมิในวันที่ 14 ดังภาพที่ 4.7 ผลการศึกษาพบว่า การศึกษาหุ้ฟังก์ชันของการดูดซับทองแดงในดิน ไม่พบความแตกต่างกันตามความเข้มข้นของทองแดงและอุณหภูมิ



ภาพที่ 4.5 ค่าความส่องผ่านรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างดินตามระดับความเข้มข้นของทองแดงที่อุณหภูมิ TO



ภาพที่ 4.6 ค่าความส่องผ่านรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างดินตามระดับความเข้มข้นของทองแดงและระดับอุณหภูมิในวันที่ 4

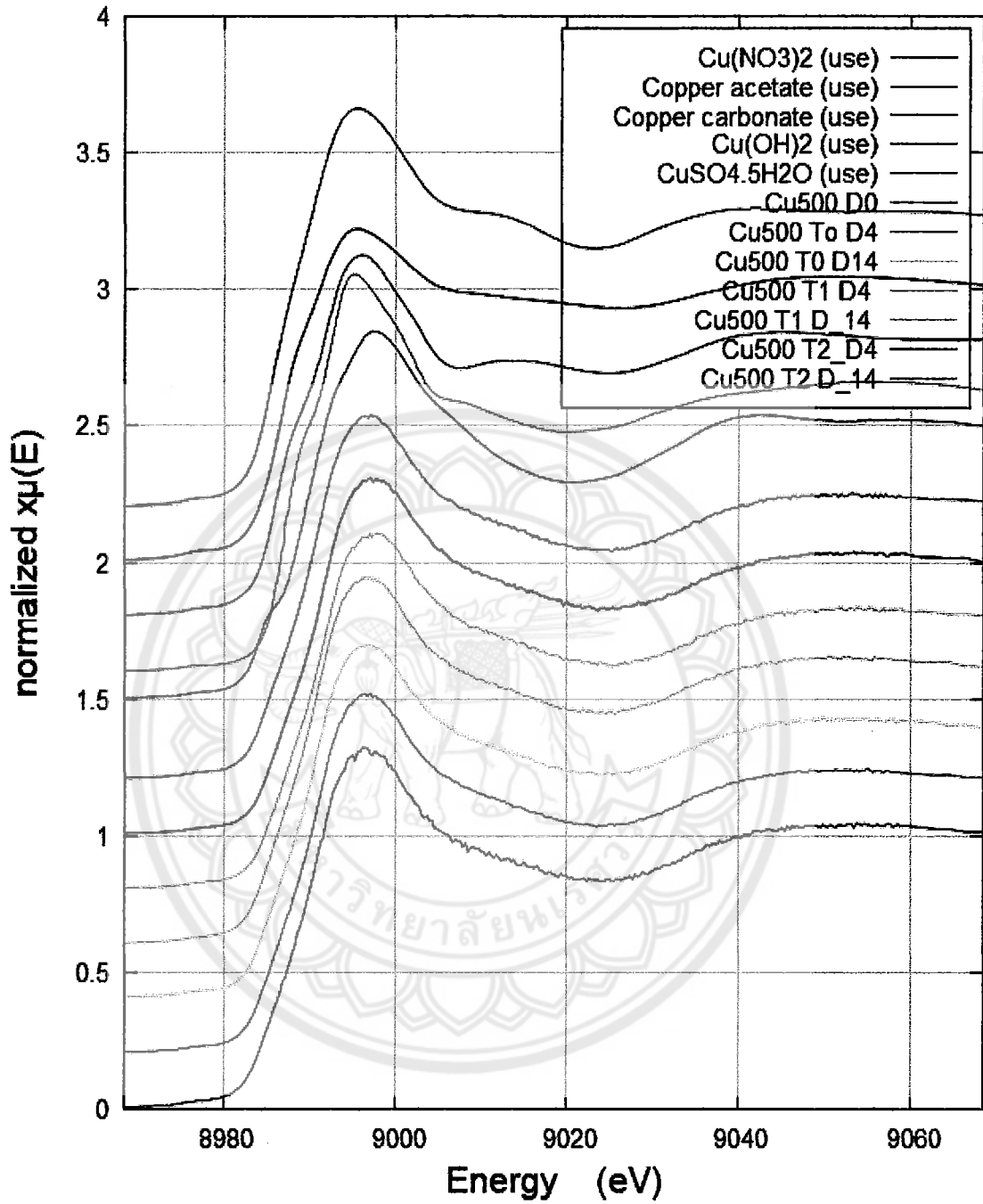


ภาพที่ 4.7 ค่าความส่องผ่านรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างดินตามระดับความเข้มข้นของทองแดงและระดับอุณหภูมิ ในวันที่ 14

4.5 XANES spectrum ของทองแดงในดินตามความเข้มข้นของทองแดง อุณหภูมิและระยะเวลา

สเปกตรัม K-edge XANES ของทองแดง ในภาพที่ 4.8 แสดงค่า normalized ของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของทองแดงในดิน ดินตามความเข้มข้นของทองแดง ระดับอุณหภูมิและระยะเวลา ผลการวิเคราะห์โครงสร้างสเปกตรัมพบว่า รูปแบบและตำแหน่งพลังงานมีความสอดคล้องกับโครงสร้างแบบ tetrahedral complex ผลการวิเคราะห์ LCF พบว่า ทองแดงมีโครงสร้างที่สอดคล้องกับสารประกอบ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ เป็นหลัก

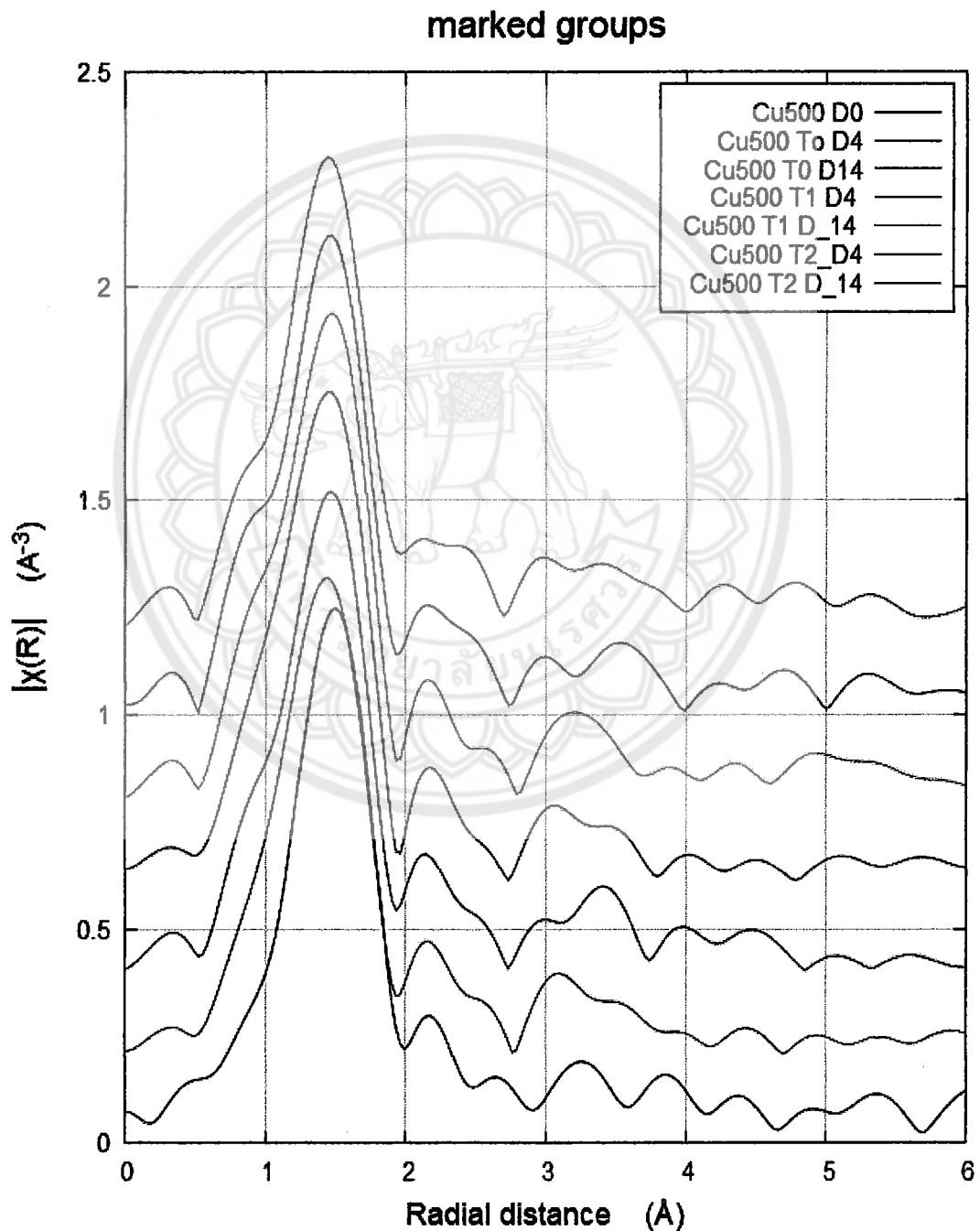
marked groups



ภาพที่ 4.8 Cu K-edge XANES spectrum ของสารมาตรฐานและของดินตามระดับความเข้มข้นของทองแดง ระดับอุณหภูมิ และระยะเวลา

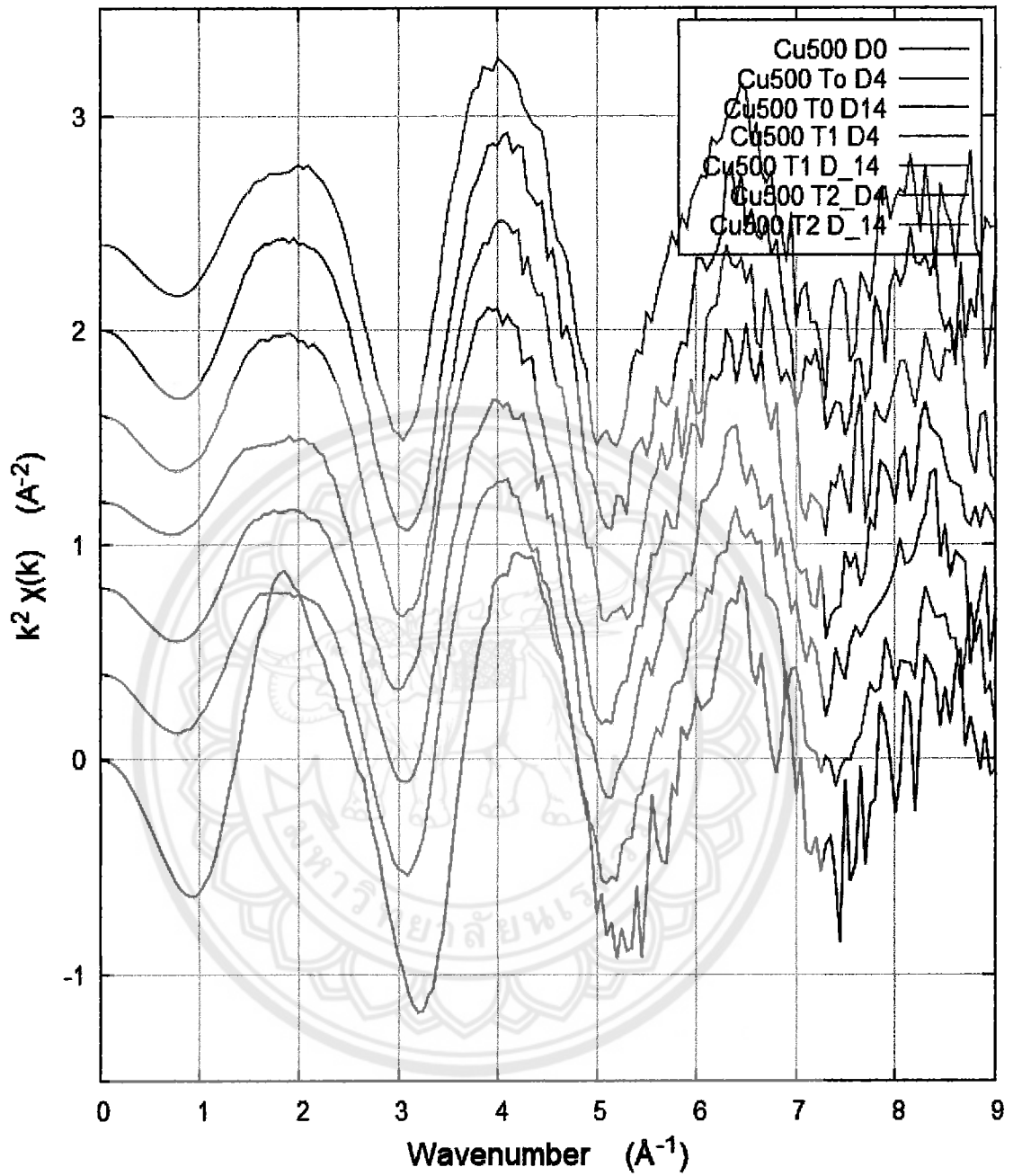
4.6 EXAFS spectrum ของทองแดงในดินตามความเข้มข้นของทองแดง อุณหภูมิและระยะเวลา

สเปกตรัม EXAFS ของทองแดงในดินแสดงในรูปฟังก์ชันเลขคลื่น ระยะห่างระหว่างอะตอม และ q ดังภาพที่ 4.9 4.10 และ 4.11 ผลการวิเคราะห์ fitting model โดยเปรียบเทียบกับโครงสร้างที่รู้โครงสร้าง ผลึกได้ค่า coordination number (CN) ของอะตอมรอบข้างอะตอมของทองแดงในดิน ดังในตารางที่ 4.2 พบว่า ทองแดงในดินทั้งสองชนิดล้อมรอบด้วยออกซิเจนจำนวน 4 และ 2 อะตอมที่ระยะ 1.92 และ 2.42 อารัมสตรอง ตามลำดับ และพบพันธะ Cu-C โดยไม่มีความแตกต่างกันตามความเข้มข้นของทองแดง ระดับอุณหภูมิ ภายในเวลา 1 และ 4 วัน



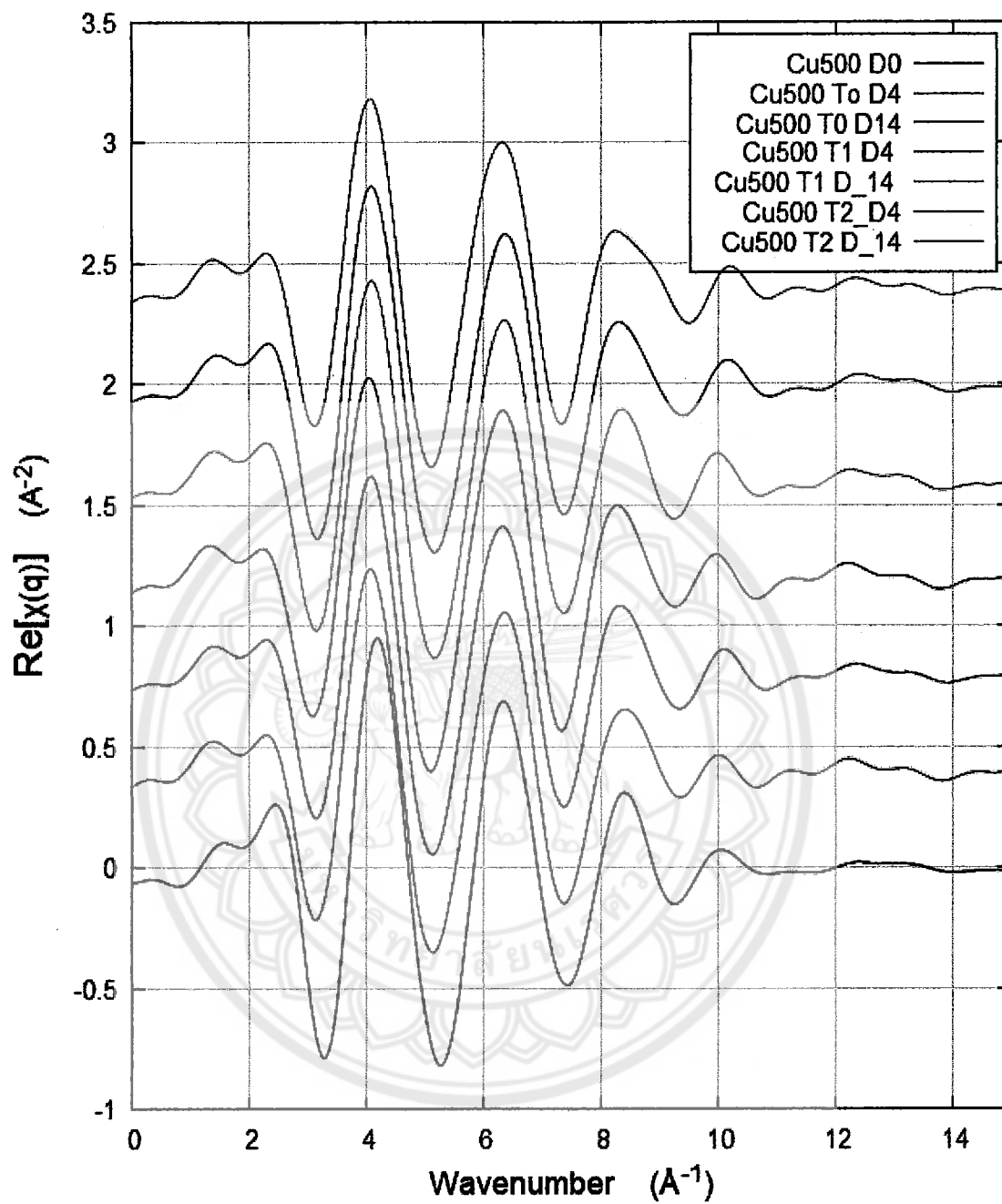
ภาพที่ 4.9 EXAFS and Fourier transform of EXAFS for copper in soil, the plot in k-space

marked groups



ภาพที่ 4.10 EXAFS and Fourier transform of EXAFS for copper in soil, the plot in R-space

marked groups



ภาพที่ 4.11 EXAFS and Fourier transform of EXAFS for copper in soil, the plot in q -space

ตาราง 4.2 coordination number (CN) ของอะตอมที่ล้อมรอบอะตอมของทองแดงในดิน

Sample name	Shell	coordination number (CN)
ToD0	Cu-O	5.97
	Cu-O	1.97
	Cu-C	2.19
ToD4	Cu-O	4.00
	Cu-O	1.98
	Cu-C	2.91
T1D4	CuO	56.99
	CuC	3.16
T2D4	Cu-O	5.93
	Cu-C	2.03
T0D14	Cu-O	4.01
	CuOax	1.98
	Cu-C	2.94
T1D14	Cu-O	4.01
	Cu-O	1.99
	Cu-C	2.98
T2D14	Cu-O	4.00
	Cu-O	1.97
	Cu-C	2.86

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและวิจารณ์

การดำเนินการศึกษาผลของระดับอุณหภูมิและระดับการปนเปื้อนทองแดงต่ออินทรีย์วัตถุ และการดูดซับทองแดงในดิน พบว่า ทองแดงมีรูปแบบและตำแหน่งพลังงานมีความสอดคล้องกับโครงสร้างแบบ tetrahedral complex ทองแดงมีโครงสร้างที่สอดคล้องกับสารประกอบ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ เป็นหลัก ทองแดงในดินทั้งสองชนิดล้อมรอบด้วยออกซิเจนจำนวน 4 และ 2 อะตอมที่ระยะ 1.92 และ 2.42 อาร์มสตรอง ตามลำดับ และพบพันธะ Cu-C ในชั้นถัดไป

อย่างไรก็ตาม ภายในระยะเวลา 4 และ 14 วัน ยังไม่สามารถพบการเปลี่ยนแปลงของพฤติกรรมของทองแดงทั้งในรูปพันธะ โครงสร้างของลิแกนด์ รวมทั้งหมู่ฟังก์ชันที่ดูดซับ เมื่อการทดลองดำเนินการไปจนครบ 150 วัน จะนำข้อมูลมาวิเคราะห์สรุปผลอีกครั้ง



เอกสารอ้างอิง

- Beevers, C. and Lipson, H. 1934. The crystal structure of copper sulfate pentahydrate $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ _cod_database_code 1010527. Proceedings of the Royal Society of London A, 146, 570 – 582.
- Boudesocque S, Guillon E, Aplincourt M, Marceau E, Stievano L. 2006. Sorption of Cu(II) onto vineyard soils: macroscopic and spectroscopic investigations. Journal of Colloid and Interface Science, 30 Nov 2006, 307(1):40-49. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.10.080.
- Effenberger H. 1990. Structural refinement of low-temperature copper(II) pyrophosphate. Acta Crystallographica C. 46, 691-692.
- Cancès, B., Juillot, F., Morin, G., Laperche, V., Polya, D., Vaughan, D. J., and Calas, G. 2008. Changes in arsenic speciation through a contaminated soil profile: A XAS based study. Science of the Total Environment, 397(1-3), 178-189.
- Chapman H. D. 1965. Cation exchange capacity. In: Methods of Soil Analysis (CA Black et al, eds), Agronomy (Madison) 9, 891-901.
- Comaschi, T., Meneghini, C., Businelli, D., Mobilio, S., & Businelli, M. 2011. XAS study of lead speciation in a central italy calcareous soil. Environmental Science and Pollution Research, 18(4), 669-676.
- Doelsch E., Basile-Doelsch I., Rose J., Masion A., Borschneck D., Hazemann J.L., Saint Macary H., Bottero J.Y.. 2006. Environmental Science and Technology, 40 (24) : p. 7602-7608.
- FAO, 2019. Measuring and modelling soil carbon stocks and stock changes in livestock production systems – A scoping analysis for the LEAP work stream on soil carbon stock changes. Rome. 84 pp.
- Flogeac, K. Guilion, E., and M. Aplincout. 2004. Environ Sci Tec. 38: 3098-3013.
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I., and Bendicho, C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. Journal of Environmental Monitoring, vol. 4, 823-857.
- Frenkel, A. I. and Korshin, G. V. 2001. Studies of Cu (II) in Soil by X-ray Absorbtion Spectroscopy. Canadian Journal of Soil Science. vol. 81, 271-276.
- Gelly R., Fekiacova Z., Guihou A., Doelsch Emmanuel, Deschamps P., Keller Catherine. 2019. Lead, zinc, and copper redistributions in soils along a deposition gradient from emissions of a Pb-Ag smelter decommissioned 100 years ago. Science of the Total Environment, 665 : pp. 502-512. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.092M.C>.

- Hsiao, H-P. Wang, C.-H. Huang, J-E Chang, Y. L. Wei, "Tracking of Copper in Contaminated Soils," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 156-158, pp.208 – 210, 2007.
- Hough, R. L. 2010. Copper and Lead. In HOODA, P. S. (eds). *Trace Elements in Soils*. Blackwell Publishing Ltd
- Jansson, C., Wulfschleger, S. D., Kalluri, U. C., & Tuskan, G. A. 2010. Phytosequestration: Carbon Biosequestration by Plants and the Prospects of Genetic Engineering. *BioScience*, 60(9), 685-696. doi: 10.1525/bio.2010.60.9.6.
- Klysubun, W., Tarawarakarn, P., Thamsanong, N., Amonpattaratkit, P. Cholsuk, C., Lapboonrueng, S. Chaochuay S. and Wongtepa W. 2019. Upgrade of SLRI BL8 Beamline for XAFS Spectroscopy in a Photon Energy Range of 1–13 keV. *Radiation Physics and Chemistry*. 175, 108145. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.02.004>.
- Klysubun, P. Sombunchoo, W. Deenan, C. Kongmark, "Performance and Status of Beamline BL8 at SLRI for X-ray Absorption Spectroscopy," *Journal of Synchrotron Radiation*. Vol. 19, 930-936, 2012.
- Ko, T., Shih, M., and Hsueh, H. 2007. Spectroscopic study on the zinc-contaminated soils for the determination of zinc speciation. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(2), 442-447.
- Lanyon, L.E. and W.R. Heald, 1982. Magnesium, Calcium, Strontium and Barium. In: *Methods of Soil Analysis. Agronomy Monograph Part 2*, Page, A.L., R.H. Miller and D.R. Keeney (Eds.). 2nd Ed., Agronomy Society of America and Soil Science Society of America, Madison, WI., pp: 247-262.
- Lombi, E., & Susini, J. 2009. Synchrotron-based techniques for plant and soil science: Opportunities, challenges and future perspectives. *Plant and Soil*, 320(1-2), 1-35.
- Qin, F, Wen, B., Shan, X., Xie, Y., Liu, T, Zhang, S. and Khan, S. U. 2006. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. *Environmental Pollution*, 144(2), 669-680.
- Manceau et al., 2002
- Minkina, T., Nevidomskaya, D., Burachevskaya, M., Bauer, T. Shuvaeva, V., Soldatov, S., Mandazhieva, S. and Zubavichus, Y. 2019. Possibility of Chemical Fractionation and X-ray Spectral Analysis in the Estimation of the Speciation of Cu²⁺ with Soil Solid-Phase Component. *Applied Geochemistry*, Vol. 102: 55-63. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.01.005
- Peacock, C. L. and Sherman, D. M. 2004. Copper(II) Sorption on Goethite, Hematite and Lepidocrocite: A Surface Complexation Model Based on Ab Initio Molecular Geometrics and EXAFS Spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol.68(12), pp.2623-2637, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.030>

- Parton, W. J., Scurlock J. M. O., Ojima, D. S., Gilmanov, T. G., Scholes, R. J., Schimel, D. S., Kirchner, T., Menaut, J-C., Seastedt, T., Moya, E. G., Kamnalrut, A and Kinyamario, J. 1993. Observations and modeling of biomass and soil organic matter dynamics for the grassland biome worldwide. *Global Biogeochemical Cycles*. 4(1993). 785-809.
- Walkley, A., and Black, I. A. (1947). A Critical Examination of a Rapid Method for Determining Organic Carbon in Soils—Effect of Variations in Digestion Conditions and of Inorganic Soil Constituents. *Soil Science*, vol. 63, 251-264.
- Wang, X., Guo, X., Yang, Y., Tao, S., & Xing, B. 2011. Sorption mechanisms of phenanthrene, lindane, and atrazine with various humic acid fractions from a single soil sample. *Environmental Science and Technology*, 45(6), 2124-2130.
- Siriwong, W., Amonpattatkit, P. and Klysubun, W. (2020). XAS Analysis of Copper Binding in Soils. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 30 (2), 110-116.
- Six, J., Conant, R. T., Paul, E. A., & Paustian, K. (2002). Stabilization Mechanisms of Soil Organic Matter: Implications for C-Saturation of Soils. *Plant and Soil*, 241(2), 155-176. doi: 10.1023/a:1016125726789
- TerzNO, R., Spagnuolo, M., Vekemans, B., Nolf, W. D., Janssens, K., Falkenberg, G., Fiore, S. and Ruggiero P. 2007. Assessing the Origin and Fate of Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, and V in Industrial Polluted Soil by Combined Microspectroscopic Techniques and Bulk Extraction Methods. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6762-6769.
- von Lützow, M., Kögel-Knabner, I., Ludwig, B., Matzner, E., Flessa, H., Ekschmitt, K., . . . Kalbitz, K. (2008). Stabilization mechanisms of organic matter in four temperate soils: Development and application of a conceptual model. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171(1), 111-124. doi: 10.1002/jpln.200700047
- Yan, D., Li, J., Pei, J., Cui, J., Nie, M., & Fang, C. (2017). The temperature sensitivity of soil organic carbon decomposition is greater in subsoil than in topsoil during laboratory incubation. *Sci Rep*, 7(1), 5181. doi: 10.1038/s41598-017-05293-1
- Zhang, H., Wang, E., Zhou, D. Luo, Z. and Zhang, Z. 2016. Rising soil temperature in China and its potential ecological impact. *Scientific Reports* volume 6, Article number: 35530.



การวิเคราะห์การหายใจของดิน

(ปรับปรุงให้เหมาะสมกับเครื่อง centrifuge ขนาดหลอด 50 ML)

หลักการการไตเตรทหา CO₂

1. ต่างทำปฏิกิริยากับ CO₂ ดังสมการ $CO_2 + 2 NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$.
2. หากนำไปไตเตรททันที Na₂CO₃ จะทำปฏิกิริยากับกรด HCl ได้ผลลัพธ์ย้อนกลับไปเป็น NaOH จึงต้องตกตะกอนให้เป็น BaCO₃ โดยเติมสารละลาย BaCl₂ ↓.
 $Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightarrow 2 NaCl + BaCO_3 \downarrow$
3. สัดส่วนของ BaCl₂ ที่จะทำปฏิกิริยากับต่าง 1 N NaOH 20 ML คือ 2N BaCl₂ 10 ML (อัตราส่วน 0.01 mole : 0.01 mole)
4. ไตเตรทหาต่างที่เหลือ โดยใช้สารละลาย HCL

การบ่มดิน

1. ใสดินตามตำรับการทดลองในขวด mason
2. เติมน้ำให้มีความชื้นตามกำหนด
3. บรรจุสารละลายต่าง 2N NaOH (ที่เตรียมใหม่ทุกครั้ง) โดยการชั่งน้ำหนัก ลงในบิกเกอร์พลาสติก ขนาด 50 มล.
 - 3.1 ชั่งและบันทึกน้ำหนักบิกเกอร์ทุกอย่าง ทศนิยม 4 ตำแหน่ง
 - 3.2 เติมต่าง 20 mL และ ชั่งและบันทึกน้ำหนักบิกเกอร์พร้อมต่าง ทศนิยม 4 ตำแหน่ง
4. วางหลอดที่บรรจุต่างลงในขวด อย่างระมัดระวัง ห้ามทำตกลงไปในดิน
5. ปิดฝาขวดให้สนิท ตั้งไว้ตามเวลาที่กำหนด

ขั้นตอน

1. นำบิกเกอร์ที่มีต่างไปชั่งและบันทึกน้ำหนัก ทศนิยม 4 ตำแหน่ง ทุกตัวอย่าง
2. เทสารละลายออกจากบิกเกอร์ลงใน centrifuge tube ให้หมดทุกหยด
3. เติม สารละลาย 4N BaCl₂ ลงไป 8 มล. จะเกินตะกอนของ BaCO₃ ขึ้น
4. นำไปปั่นให้ตกตะกอน ที่ 10000 g เป็นเวลา 5 นาที ถ้าตะกอนยังไม่ตกให้ปั่นต่ออีก 5 นาที (สมดุลน้ำหนักแต่ละหลอดไม่เกิน +/- 1 g)
5. ค่อยๆดูดสารละลายด้านบน ปริมาตร 10 มล. ใส่ลงใน Erlenmeyer flask
6. เติมน้ำกลั่น 40 มล. และหยด phenolphalein indicator ลงไป 5 หยด
7. ไตเตรทด้วย 0.5 M HCl จนถึงจุด endpoint เมื่อเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสารละลายใส (เติมทีละหยดและรอให้สีจางหายไป ถ้าไม่จางค่อยเติมต่อไป)
8. คำนวณปริมาณ CO₂ เทียบกับ OH⁻ ที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา

9. การคำนวณ

$$CO_2 = \left[\text{meq NaOH ที่เติม} - \left(\left(\frac{(A + B)}{\text{aliquot}} \right) \times \text{meq HCl ที่ไตรเตรท} \right) \times \left(\frac{V \text{ NaOH in jar}}{V \text{ centrifuge}} \right) \right] \times \frac{MW. CO_2}{2}$$

Nn = Normality of NaOH

Nb = Normality of BaCl₂

Na = Normality of HCL

A = ปริมาณ NaOH ที่ใช้

B = ปริมาตร BaCl₃ ที่เติม

Aliq = ปริมาตร aliquat ที่นำไปไตรเตรท

การเตรียมสารละลาย

- 4N BaCl₂ [BaCl₂.2H₂O (MW. 226.2482 g) Solubility 32 g/100ml
ซึ่ง 226.2482 g ละลายและปรับปริมาตรเป็น 500 มล.
- Phenolphalein indicator
ซึ่ง phenolphthalein 1 g ละลายใน 60 มล. ของเอทิลแอลกอฮอล์ 95% (C₂H₅OH) และปรับปริมาตรเป็น 100 มล. ด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ 95% (C₂H₅OH)

Indicator	pH range (point)	Acid	Base
Phenolphalein	8.2-10 (9.3)	colorless	pink

- 0.5 M HCl ทำการหาความเข้มข้นที่แน่นอน(standardization) ทุกครั้งที่เตรียม
Conc. HCl 37%(w/w) == 12.08 M)
- 2N NaOH ซึ่งเกรด NaOH 79.994 กรัม ในน้ำกลั่นและปรับปริมาตรเป็น 1000 มล. เก็บในขวดพลาสติกปิดฝา และเตรียมใหม่ทุกครั้งที่ใช้ ทำการหาความเข้มข้นที่แน่นอน(standardization) ก่อนนำไปใช้ทุกครั้ง