

รูปทางธรณีเคมีและความเป็นประโยชน์ของธาตุสังกะสี ทองแดง เหล็ก และแมงกานีส
ในดินเนื้อปูนที่ใช้ทางการเกษตร

Geochemical Forms and Availabilities of Zinc, Copper, Iron and
Manganese in Agricultural Calcareous Soils

จรรยาลักษณ์ อินคำ¹ ณัฐพล จิตมัตย์^{1*} และ ดาวจรัส เกตุโรจน์¹

Janyaluck Inkam¹, Natthapol Chittamart^{1*} and Daojarus Ketrot¹

¹ ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพฯ 10900

¹ Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Kasetsart University, Bangkok, 10900 Thailand

รับเรื่อง: กันยายน 2559

Received: September 2016

รับตีพิมพ์: กันยายน 2559

Accepted: September 2016

* Corresponding author: fagrnpc@ku.ac.th

ABSTRACT: Deficiencies of micronutrients including zinc (Zn), copper (Cu), iron (Fe) and manganese (Mn) are important problems for crop cultivation in calcareous soils. Geochemical forms are the controlling factors of these cationic micronutrients availabilities. Thus, this study was to fractionate geochemical forms and investigate the relationship between the available and geochemical forms of four cationic micronutrients in six agricultural calcareous soils, which were distributed in Lop Buri and Nakhon Sawan provinces. The methodologies included, chemical analysis, extractions of available contents and geochemical forms of Zn, Cu, Fe and Mn by sequential extraction from the soil samples. The results showed that the available-Zn contents in six soils were not sufficient, but the contents of the available-Cu, Fe, and Mn were adequate. Zinc and Cu were mostly distributed in the residual fraction which were unavailable to plant. Whereas Iron and Mn were mostly distributed in organic-bound and Fe-Mn oxides fractions, respectively. In addition, the available forms of Zn, Cu and Fe were significantly correlated with the organic-bound fractions. Whereas, available-Mn was not correlated significantly with any geochemical forms.

Keywords: Calcareous soil, available form, geochemical form, micronutrients

บทคัดย่อ

การขาดธาตุอาหารเสริมกลุ่มธาตุสังกะสี ทองแดง เหล็กและแมงกานีส เป็นปัญหาสำคัญสำหรับการปลูกพืชในดินเนื้อปูน รูปทางธรณีเคมีของธาตุอาหารเสริมเป็นปัจจัยกำหนดความเป็นประโยชน์ของธาตุอาหารเสริมเหล่านี้ จึงศึกษาเพื่อแยกส่วนทางธรณีเคมี และหาความสัมพันธ์ของปริมาณที่เป็นประโยชน์กับรูปทางธรณีเคมีของธาตุอาหารเสริมทั้ง 4 ธาตุ ในดินเนื้อปูนที่ใช้ทางการเกษตร จำนวน 6 บริเวณ ที่แจกกระจายในจังหวัดลพบุรีและนครสวรรค์ วิธีการศึกษาประกอบด้วย การวิเคราะห์สมบัติทางเคมี การสกัดปริมาณที่เป็นประโยชน์และรูปทางธรณีเคมีของธาตุสังกะสี ทองแดง เหล็ก และแมงกานีสด้วยการสกัดตามลำดับชั้น ผลการศึกษา พบว่า ปริมาณธาตุสังกะสีที่เป็นประโยชน์ในดินอยู่ในระดับไม่เพียงพอ แต่ปริมาณธาตุทองแดง เหล็ก และแมงกานีสที่เป็นประโยชน์อยู่ในระดับเพียงพอ ธาตุสังกะสีและทองแดงส่วนใหญ่แจกกระจายในรูปที่ทนต่อการย่อยด้วยกรด ซึ่งไม่เป็นประโยชน์ต่อพืช ธาตุเหล็กและแมงกานีสส่วนใหญ่แจกกระจายในรูปที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุ และรูปที่ทำพันธะกับออกไซด์ของเหล็กและแมงกานีสตามลำดับ นอกจากนี้ ปริมาณของธาตุสังกะสี ทองแดง และเหล็ก ที่เป็นประโยชน์มีสหสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญกับรูปที่มีพันธะกับอินทรีย์วัตถุ สำหรับธาตุแมงกานีสที่เป็นประโยชน์ไม่พบว่ามีสหสัมพันธ์กับรูปทางธรณีเคมีใด ๆ

คำสำคัญ: ดินเนื้อปูน, รูปที่เป็นประโยชน์, รูปทางธรณีเคมี, ธาตุอาหารเสริม

บทนำ

ดินเนื้อปูน เป็นดินที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตอิสระและเกลือคาร์บอเนตชนิดอื่นๆ ในปริมาณมากพอที่จะสังเกตเห็นฟองฟูเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดเกลือ

เจือจาง โดยทั่วไปมีปริมาณสมมูลแคลเซียมคาร์บอเนตในช่วง 10 ถึง 1,000 กรัมต่อกิโลกรัมของดิน (Committee of Dictionary of Soil Science, 2008) โดยทั่วไปพบดินเนื้อปูนร้อยละ 30 ของพื้นที่ดินทั่วโลก ในประเทศไทยมีดินเนื้อปูนประมาณ 800,000 ไร่ ซึ่งเกิดจากวัสดุตกค้างของหินปูน (limestone) หินมาร์ล (marl) หรือเกิดจากการทับถมของตะกอนน้ำพาที่มีความสัมพันธ์กับภูเขาหินปูน ส่วนใหญ่พบบริเวณเทือกเขาสูงตอนกลางและที่ราบภาคกลางของประเทศ (Kheoruenromne, 1990) สมบัติที่สำคัญของดินเนื้อปูน คือ ดินมี pH สูง อยู่ในพิสัย 7.3–8.2 และมีกพบเศษหินปูนหรือหินมาร์ลที่กำลังสลายตัวปะปน ดินเหล่านี้มักแจกกระจายในสภาพภูมิอากาศที่แห้งแล้ง หรือมีปริมาณน้ำฝนน้อย (Havlin *et al.*, 2005) ซึ่งมีน้ำไม่เพียงพอที่จะชะเอาเกลือคาร์บอเนตออกไปได้ ทำให้เกิดการสะสมของแคลเซียมและแมกนีเซียมคาร์บอเนตในดิน ทำให้การละลายและความเป็นประโยชน์ของธาตุอาหาร โดยเฉพาะธาตุอาหารเสริมลดลง (Obreza *et al.*, 1993; Marschner, 1995) และทำให้พืชที่ปลูกในดินเหล่านี้แสดงอาการขาดธาตุอาหารเสริมอย่างเด่นชัด

การศึกษาการแยกส่วนทางธรณีเคมี (geochemical fractionation) โดยวิธีการสกัดตามลำดับชั้น (sequential extraction) เป็นวิธีการที่ใช้ในการศึกษารูปของธาตุ (Tessier *et al.*, 1979; Harrison, 1981; Silveira *et al.*, 2006) โดยวิธีการดังกล่าวทำให้ทราบถึงการแจกกระจายของธาตุอาหารเสริมที่สัมพันธ์กับองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติต่างๆ ของดิน และทำให้ทราบถึงความสัมพันธ์ของรูปทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับความเป็นประโยชน์ของธาตุอาหารเสริมในดินนี้ได้ ดังนั้นการศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อวิเคราะห์ปริมาณ และการแยกส่วนทางเคมีของธาตุอาหารเสริม คือ เหล็ก สังกะสี ทองแดง และแมงกานีส ในดินเนื้อปูนที่ใช้ทางการเกษตร การศึกษาข้อมูลเชิงลึกในด้านเคมีและพฤติกรรมของธาตุอาหารเสริมที่ควบคุมโดยองค์ประกอบของดินที่เกิดจากกระบวนการ

ทางดิน เช่น อินทรีย์วัตถุ เหล็กออกไซด์ สารประกอบคาร์บอนเนต และชนิดแร่ดินเหนียว ยังมีน้อยมากในประเทศไทย ข้อมูลดังกล่าวนี้จะทำให้มีความเข้าใจพฤติกรรมของธาตุอาหารเสริมในดินซึ่งจะมีผลต่อความเป็นประโยชน์ต่อพืชที่ปลูก และนำไปสู่การจัดการธาตุอาหารเสริมได้อย่างเหมาะสม

อุปกรณ์และวิธีการ

เก็บตัวอย่างดินเนื้อปูน โดยเก็บชั้นดินบน (Ap) และชั้นดินล่าง (B) ภายในความลึก 100 เซนติเมตร ในจังหวัดลพบุรี และนครสวรรค์ จำนวน 6 บริเวณ ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มของชุดดินลำนารายณ์ (Ln1, Ln2) ชุดดินลพบุรี (Lb1, Lb2) และชุดดินตาคลี (Tk1, Tk2) ตามแผนที่ดินรายจังหวัดลพบุรีมาตราส่วน 1:100,000 (Soil Survey Division, 1975) และแผนที่ดินรายจังหวัดนครสวรรค์มาตราส่วน 1:100,000 (Soil Survey Division, 1981) จำแนกดินที่ศึกษาตามอนุกรมวิธานดิน ได้เป็น Calcic Agriustoll (Ln1, Ln2), Typic Haplustert (Lb1), Calcic Haplustert (Lb2), Vertic Haplustoll (Tk1, Tk2) ตามลำดับ ดินที่ศึกษามีสีน้ำตาลถึงน้ำตาลเข้ม และมีวัตถุต้นกำเนิดดินที่เกี่ยวข้องกับวัสดุตกค้างที่สลายตัวมาจากหินแอนดีไซต์ เศษหินเชิงเขาที่มีการสลายตัวมาจากหินบะซอลต์ ตะกอนน้ำพาท้องถิ่นที่สลายตัวมาจากหินปูน และวัสดุตกค้างที่มาจากกรสลายตัวของหินปูน และมีการใช้ประโยชน์ที่ดินเพื่อการปลูกพืชไร่เศรษฐกิจ เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ถั่วเหลือง แคนตาลูป ข้าวโพดเลี้ยงสัตว์ และไม้ผล ผลวิเคราะห์ สมบัติทางเคมีพื้นฐานของดินตามวิธีมาตรฐานของ National Soil Survey Center (1996) แสดงไว้ใน Table 1

การวิเคราะห์ธาตุอาหารเสริมในดิน วิเคราะห์ตัวอย่างดินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 2 มิลลิเมตร โดยวิเคราะห์ปริมาณสังกะสี (DTPA-Zn) ทองแดง (DTPA-Cu) เหล็ก (DTPA-Fe) และแมงกานีส (DTPA-Mn) ที่เป็นประโยชน์ในดิน โดยการสกัดดินด้วยสารละลาย 0.005 M DTPA (ประกอบด้วย 0.005 M DTPA, 0.005 M CaCl_2 และ 0.1 M TEA) ที่ pH 7.30 (Lindsay and Norvell, 1978) แล้ววัดหาปริมาณด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) วิเคราะห์รูปทางเคมีของสังกะสี ทองแดง เหล็ก และแมงกานีส ด้วยวิธีการสกัดตามลำดับขั้น (sequential extraction) ด้วยตัวอย่างดินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 2 มิลลิเมตร ตามวิธีของ Tessier *et al.* (1979) และ Jena *et al.* (2013) ซึ่งสกัดรูปทางเคมีของธาตุอาหารเสริมออกเป็น 5 รูป คือ รูปที่แลกเปลี่ยนได้ (Exchangeable; Exch) สกัดด้วย 1.0 M MgCl_2 (pH 7.0) รูปที่ทำพันธะกับคาร์บอนเนต (Carbonate; Car) สกัดด้วย 1.0 M NaOAc ที่ pH 5.0 รูปที่ทำพันธะกับเหล็กและแมงกานีสออกไซด์ (Fe-Mn oxides; Fe-Mn) สกัดด้วย 0.04 M $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 25% HOAc รูปที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุ (Organic; Org) สกัดด้วย 0.02 M HNO_3 , 30% H_2O_2 และ 3.2 M $\text{NH}_4\text{OAc}/20\%$ HNO_3 ที่ pH 2.0 และรูปที่ทนต่อการย่อยด้วยกรด (Residual; Res) สกัดด้วย HNO_3 -HCl ที่อุณหภูมิ 110 องศา แล้ววัดปริมาณด้วยเครื่อง AAS และวิเคราะห์ปริมาณทั้งหมดของสังกะสี ทองแดง เหล็ก และแมงกานีส ด้วย Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WD-XRF) (Enzweiler and Vendemiato, 2004) นำผลวิเคราะห์ที่ได้มาวิเคราะห์การถดถอย (regression analysis) และวิเคราะห์สหสัมพันธ์ด้วย Pearson's correlation ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

Table 1 Some chemical properties of studies calcareous soils

Chemical Properties	Min	Max	Mean	SD
pH (1:1)	7.2	8.4	7.7	0.3
OM (g kg ⁻¹)	6.8	44	25	13
CEC (cmol _c kg ⁻¹)	25	61	47	10
TN (g kg ⁻¹)	0.03	2.0	1.0	0.6
Avai P (mg kg ⁻¹)	0.1	120	17	34
Exch.K (cmol _c kg ⁻¹)	0.04	0.8	0.2	0.2
Exch.Ca (cmol _c kg ⁻¹)	28	94	59	17
Exch.Mg (cmol _c kg ⁻¹)	0.5	21	5.0	5.9
Exch.Na (cmol _c kg ⁻¹)	0.1	2.1	0.6	0.6
CCE (g kg ⁻¹)	34	617	284	231
DTPA-Zn (mg kg ⁻¹)	0.02	1.6	0.4	0.5
DTPA-Cu (mg kg ⁻¹)	0.8	4.5	2.7	1.2
DTPA-Fe (mg kg ⁻¹)	6.1	19	11	4.2
DTPA-Mn (mg kg ⁻¹)	44	348	132	84
Mn (Pyro) (mg kg ⁻¹)	5.4	97	44	28
Mn (Ox) (mg kg ⁻¹)	322	2945	1114	726
Mn (DCB) (mg kg ⁻¹)	326	3109	914	779
Fe (Pyro) (mg kg ⁻¹)	24	8008	1296	2769
Fe (Ox) (mg kg ⁻¹)	514	7467	4053	2126
Fe (DCB) (mg kg ⁻¹)	1224	26451	9966	7100

Remark: pH(1:1) = soil pH by 1:1 soil: H₂O; OM = organic carbon x 1.724; TN = total nitrogen by Kjeldahl method; Avail. P = available phosphorus by Bray II; CEC = cation exchange capacity by NH₄OAc at pH 7.0 displacement; Exch. = exchangeable basic cations (Ca, Mg, K, Na); CCE = calcium carbonate equivalent by HCl dissolution and black titration; Pyro = Pyrophosphate extraction, Ox = oxalate pH 3.0 extraction; DCB = Dithionite citrate bicarbonate extraction (National Soil Survey Center, 1996).

ผลการทดลองและวิจารณ์

ปริมาณที่เป็นประโยชน์และปริมาณทั้งหมดของธาตุอาหารเสริม ธาตุสังกะสี ทองแดง เหล็ก และแมงกานีสในดินเนื้อปูน

ระดับความเป็นประโยชน์ของสังกะสี ทองแดง เหล็ก และแมงกานีสในดินเนื้อปูนที่ศึกษาเทียบกับเกณฑ์ระดับวิกฤตในดินของธาตุอาหารเสริมอาหาร (Table 2) พบว่า ปริมาณ DTPA-Zn มีค่าอยู่ในพิสัย 0.03–2.1 มก./กก. ซึ่งส่วนใหญ่จัดอยู่ในระดับต่ำกว่าค่าวิกฤตของดิน ซึ่งมีค่าต่ำกว่า 1.0 มก./กก. ทั้งดินบนและดินล่าง ยกเว้นในดินบนของดิน Lb1 และดิน Tk1 ที่มีในระดับเพียงพอ ผลที่ได้สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Ziaieian and Malakouti *et al.* (2001) ที่รายงานว่า มากกว่าร้อยละ 80 ของพื้นที่ทางการเกษตรในประเทศอิหร่าน ซึ่งเป็นดินเนื้อปูนมีปริมาณของสังกะสีสกัดได้ด้วย 0.005 M DTPA ต่ำกว่า 1 มก./กก. ส่วนปริมาณ DTPA-Cu, DTPA-Fe และ DTPA-Mn ในดินบนและดินล่าง มีค่าพิสัย 0.8–4.5, 6.1–19 และ 44–348 มก./กก. ตามลำดับ ซึ่งมีปริมาณเพียงพอและสูงกว่าค่าวิกฤต (ค่าวิกฤตของทองแดง < 1.0 มก./กก. ค่าวิกฤตของเหล็ก < 4.5 มก./กก. และค่าวิกฤตของแมงกานีส < 3.0 มก./กก.) (Sharma *et al.*, 2006) และจากผลการวิเคราะห์ปริมาณทั้งหมดของสังกะสี ทองแดง เหล็ก และแมงกานีสในดิน ด้วยเครื่อง WD-XRF พบว่า มีค่าอยู่ในพิสัย 40–84, 37–89, 29,725–72,038 และ 712–3,426 มก./กก. ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า ดินเนื้อปูนที่ศึกษามีปริมาณธาตุเหล็กและแมงกานีสทั้งหมดสูงมาก ทั้งนี้เป็นเพราะวัตถุดิบกำเนิดที่มาจากหินปูนและหินอัคนี มีปริมาณธาตุเหล็กและแมงกานีสสูง (Kabata-Pendias, 2010) แต่มีปริมาณทั้งหมดของธาตุสังกะสีและทองแดงต่ำมาก

การแจกกระจายรูปทางธรณีเคมีของสังกะสี ทองแดง เหล็ก และแมงกานีส รูปทางธรณีเคมี

ที่ทำการศึกษามีทั้งหมด 5 รูป ได้แก่ รูปที่แลกเปลี่ยนได้ (Exch) จะอยู่ในรูปไอออนที่พืชสามารถนำไปใช้ได้ทันที สารสกัดที่ใช้จึงมีความรุนแรงน้อยที่สุด รูปที่ทำพันธะกับคาร์บอนเนต (Car) จะอยู่ในรูปที่ทำพันธะในดินอย่างหลวม ๆ จึงมีโอกาที่จะละลายน้ำได้ง่ายและเป็นประโยชน์ต่อพืชได้ รูปที่ทำพันธะกับเหล็กและแมงกานีสออกไซด์ (Fe-Mn) จะละลายได้ยากกว่า ส่วนใหญ่จะเคลือบที่ผิวของเม็ดดินหรือผิวของแร่ เมื่อเกิดกระบวนการตกตะกอน, การดูดซับ, การสร้างตัวหรือการแลกเปลี่ยนประจุ ก็จะทำให้รูปนี้ไม่มีโอกาสที่จะเป็นประโยชน์ต่อพืชได้ (Hall and Pelchat, 1999) รูปที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุ (Org) สันนิษฐานได้ว่ามีลักษณะเป็นสารอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบในดินเป็นเวลานานและเมื่อผ่านกระบวนการเปลี่ยนรูปหรือกระบวนการย่อยสลายจะทำให้ธาตุเหล่านี้มีความเป็นประโยชน์เพิ่มขึ้น (Kennedy *et al.*, 1997) รูปที่คงทนต่อการย่อยด้วยกรด (Res) เป็นรูปที่อยู่ในส่วนโครงสร้างของหินและแร่ที่สะสมอยู่ในดิน ความเป็นประโยชน์ในรูปนี้อยู่ในระดับต่ำมากและต้องใช้เวลาในการผุพังสลายตัว

ธาตุสังกะสี แจกกระจายอยู่ในรูปที่คงทนต่อการย่อยด้วยกรด (Res) มากกว่าร้อยละ 50 ซึ่งถือว่าเป็นรูปที่ไม่เป็นประโยชน์ต่อพืช และน้อยกว่าร้อยละ 43 แจกกระจายในรูปที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุ ร้อยละ 2–30, 1–8 ทำพันธะกับเหล็กและแมงกานีสออกไซด์ และกับคาร์บอนเนต ตามลำดับ และน้อยกว่าร้อยละ 5 อยู่ในรูปที่แลกเปลี่ยนได้ ยกเว้นในดิน Ln2, Lb2 และ Tk1 ที่พบธาตุสังกะสีแจกกระจายอยู่ในรูปที่ทำพันธะกับเหล็กและแมงกานีสออกไซด์มากกว่าในรูปที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุ (Figure 1a) สอดคล้องกับการศึกษาของ Fathi *et al.* (2014) ซึ่งพบว่า ธาตุสังกะสีในดินเนื้อปูนของประเทศอิหร่าน แจกกระจายอยู่มากในรูปที่ทนต่อการย่อยด้วยกรดมากที่สุด และมีสัดส่วนเพิ่มสูงขึ้นเมื่อพีเอชของดินสูงขึ้น และลดลงในดินกรด

ธาตุทองแดง แจกกระจายอยู่ในรูปที่ทนต่อการย่อยด้วยกรดมากกว่าร้อยละ 50 รองลงมาพบในรูปที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุ (15–35 เปอร์เซ็นต์) รูปที่ทำพันธะกับเหล็กและแมงกานีสออกไซด์ (2–20 เปอร์เซ็นต์) รูปที่ทำพันธะกับคาร์บอเนต (5–13 เปอร์เซ็นต์) และรูปที่แลกเปลี่ยนได้ (<13 เปอร์เซ็นต์) ตามลำดับ ยกเว้นในดินล่างของ Ln1 มีธาตุทองแดงที่อยู่ในรูปเหล็กและแมงกานีสออกไซด์มากกว่าในรูปที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุ (Figure 1b) ทั้งนี้ เป็นผลเนื่องมาจากดินมีการสะสมออกไซด์ของเหล็กและแมงกานีสในปริมาณสูง ซึ่งทำให้ทั้งธาตุทองแดงและสังกะสีสร้างพันธะกับออกไซด์ของเหล็กและแมงกานีส ผลการศึกษา

ในครั้งนี สอดคล้องกับการรายงานของ Singh *et al.* (1988), Moral *et al.* (2005) และ Fathi *et al.* (2014) ธาตุเหล็ก แจกกระจายอยู่ในรูปที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุมากที่สุด (>50 เปอร์เซ็นต์) ทั้งในชั้นดินบนและชั้นดินล่าง รองลงมาพบในรูปเหล็กและแมงกานีสออกไซด์ (11–42 เปอร์เซ็นต์) รูปที่ทนต่อการย่อยด้วยกรด (2–5 เปอร์เซ็นต์) รูปคาร์บอเนตและรูปที่แลกเปลี่ยนได้ (<1 เปอร์เซ็นต์) ตามลำดับ ผลการศึกษา (Figure 1c) แสดงให้เห็นว่า ธาตุเหล็กแจกกระจายอยู่ในรูปที่สัมพันธ์กับอินทรีย์วัตถุในดิน ซึ่งอาจเกิดจากการที่เหล็กสร้างพันธะร่วมกับอินทรีย์วัตถุและเคลือบอยู่ตามเม็ดหรือช่องว่างของดิน (Shuman, 1988) ซึ่ง

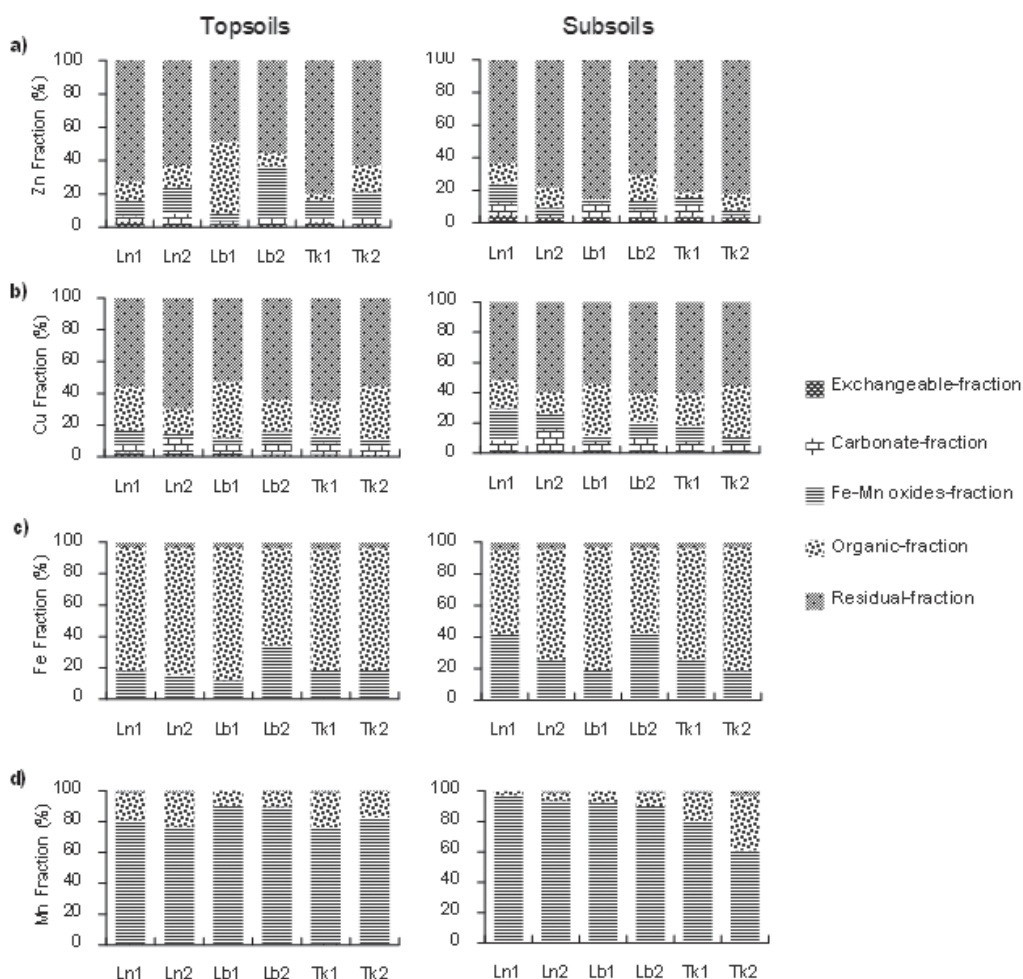


Figure 1 Distribution of geochemical fractions of Zn, Cu, Fe, and Mn in Thai calcareous soils

สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ด้วยน้ำยาสกัด และอาจออกซิไดซ์เหล็กที่สกัดได้ในดินที่เป็นรูปออกไซด์ (Fe-Ox) และรูปที่มีผลึก (Fe-DCB)

ธาตุแมงกานีส แจกกระจายอยู่ในรูปที่ทำพันธะกับเหล็กและแมงกานีสออกไซด์มากที่สุด (>60

เปอร์เซ็นต์) รองลงมาคือรูปที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุ (2-35 เปอร์เซ็นต์) รูปที่ทนต่อการย่อยด้วยกรด (<3 เปอร์เซ็นต์) รูปที่ทำพันธะกับคาร์บอนेट และรูปที่แลกเปลี่ยนได้ (<1 เปอร์เซ็นต์) ตามลำดับ ทั้งในชั้นดินบน และชั้นดินล่าง (Figure 1d)

Table 2 Available and Total contents of Zn, Cu, Fe and Mn in studied calcareous soils

Code	Horizon	Depth (cm)	Available contents*				Total contents				
			Zn	Cu	Fe	Mn	Zn	Cu	Fe	Mn	
			(.....mg kg ⁻¹)								
Ln1	Apk	0-30	0.22	4.00	19	118	69	89	72,038	1,049	
	Btk2	50-75	0.04	2.20	8.20	88	46	81	42,803	941	
Ln2	Apk	0-20	0.11	1.20	12	121	76	57	60,778	1,447	
	Btck1	40-70	0.02	0.80	8.40	97	41	37	32,033	712	
Lb1	Ap	0-25	1.57	4.50	19	54	72	61	43,992	766	
	Bss1	50-75	0.09	2.40	13	50	63	65	48,958	754	
Lb2	Apk	0-30	0.19	2.00	8.40	348	40	61	45,601	3,426	
	Bssk2	50-70	0.09	1.90	10	193	42	65	40,146	2,756	
Tk1	Apk	0-20	0.87	3.10	6.10	166	84	66	29,864	2,147	
	Bk1	45-70	0.07	4.10	6.50	160	69	72	29,725	1,755	
Tk2	Apk	0-20	0.72	3.30	8.30	149	81	63	43,433	1,604	
	Bss2	50-65	0.40	2.40	12	44	68	60	49,657	922	
Min			0.02	0.80	6.10	44	40	37	29,725	712	
Max			1.60	4.50	19	348	84	89	72,038	3,426	
Mean			0.50	2.70	11	132	63	65	44,919	1,523	

* Critical values of 0.005 M DTPA extractable contents: Zn < 1.0 mg kg⁻¹ (Martens and Lindsay, 1990), Cu < 1.0 mg kg⁻¹, Fe < 4.5 mg kg⁻¹, and Mn < 3.0 mg kg⁻¹ (Sharma *et al.*, 2006)

สหสัมพันธ์ระหว่างปริมาณที่เป็นประโยชน์กับปริมาณของรูปต่าง ๆ ทางธรณีเคมี ของธาตุสังกะสี ทองแดง เหล็ก และแมงกานีส

ปริมาณของธาตุอาหารเสริมในดินที่วิเคราะห์โดยวิธี สกัดด้วย 0.005 M DTPA นิยมใช้เป็นเกณฑ์การประเมินความเป็นประโยชน์ของดินโดยทั่วไป และใช้เป็นข้อมูลแทนระดับความเป็นประโยชน์ในดิน

เนื้อปูน เพื่อวิเคราะห์สหสัมพันธ์ระหว่างปริมาณที่เป็นประโยชน์และรูปทางธรณีเคมีของสังกะสี ทองแดง เหล็ก และแมงกานีส (Figure 2) พบว่า DTPA-Zn มีสหสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญกับธาตุสังกะสีที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุ ($r=0.705^*$; $P\leq 0.05$) แสดงให้เห็นว่า รูปที่เป็นประโยชน์ของธาตุสังกะสี มาจากสังกะสีที่สัมพันธ์กับอินทรีย์วัตถุในดิน

เช่นเดียวกับ DTPA-Cu ซึ่งมีสหสัมพันธ์กับธาตุทองแดงที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุอย่างมีนัยสำคัญยิ่งทางสถิติ ($r=0.823^{**}$; $P\leq 0.01$) และมีความสัมพันธ์กับทองแดงที่ทนต่อการย่อยด้วยกรด (Res-Cu) อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($r=0.702^{**}$; $P\leq 0.05$) เป็นไปได้ว่าธาตุสังกะสี และธาตุทองแดงที่อยู่ในรูปที่ทนต่อการย่อยด้วยกรดนั้น อยู่ในโครงสร้างของอินทรีย์วัตถุหรืออยู่ในรูปคีเลท (chelate) โดยมีสารคาร์บอนอินทรีย์เป็นลิแกนด์ (ligand) (Karlsson *et al.*, 2006; Manceau and Matynia, 2010) เมื่ออินทรีย์วัตถุย่อยสลายจะปลดปล่อยให้ธาตุสังกะสีและ

ทองแดงที่เป็นประโยชน์ในดิน ส่วน DTPA-Fe มีสหสัมพันธ์กับเหล็กที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุอย่างมีนัยสำคัญยิ่งทางสถิติ ($r=0.743^{**}$; $P\leq 0.01$ ตามลำดับ) นอกจากนี้ยังพบว่า DTPA-Fe มีสหสัมพันธ์กับเหล็กที่ทนต่อการย่อยด้วยกรดอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($r=0.578^{**}$; $P\leq 0.05$) เนื่องจากเหล็กในดินส่วนใหญ่อยู่ในรูปสารประกอบที่ซับซ้อนและเป็นองค์ประกอบของแร่ในดินซึ่งไม่เป็นประโยชน์ต่อพืชสำหรับ DTPA-Mn ไม่มีความสัมพันธ์ทางสถิติกับรูปทางธรณีเคมี เนื่องจากน้ำยาสกัด DTPA ไม่จำเพาะกับรูปทางธรณีเคมีของธาตุแมงกานีสใดเลย

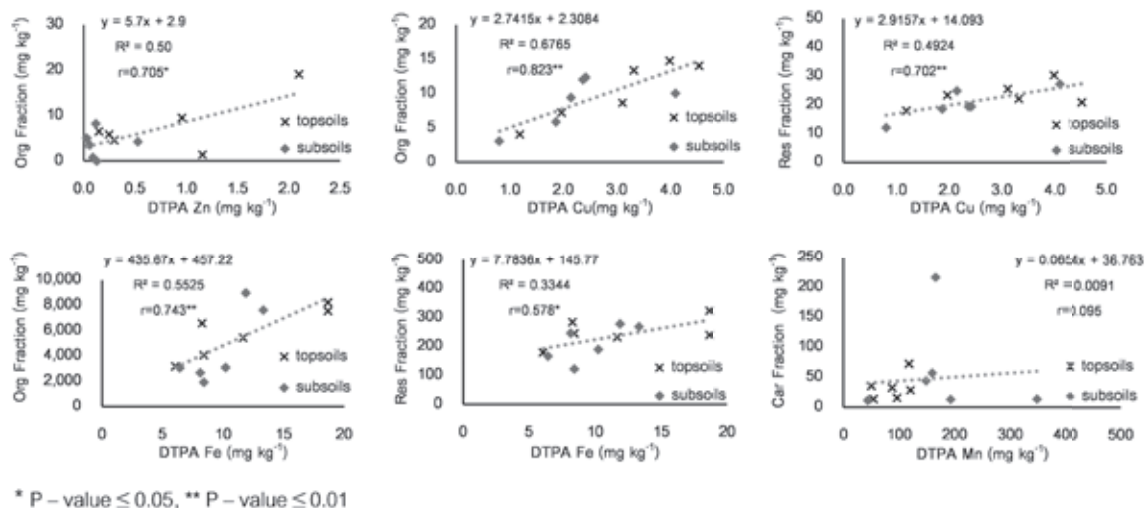


Figure 2 Linear correlation between available contents and geochemical fractions of Zn, Cu and Fe in studied calcareous soils

สรุป

ดินเนื้อปูนที่ศึกษามีปริมาณธาตุสังกะสีรูปที่เป็นประโยชน์อยู่ในระดับที่ไม่เพียงพอ สำหรับปริมาณธาตุทองแดง เหล็ก และแมงกานีสที่เป็นประโยชน์อยู่ในระดับที่สูงกว่าค่าวิกฤต การแจกกระจายรูปทางธรณีเคมีของธาตุสังกะสีและทองแดงอยู่ในรูปที่ทนต่อการย่อยด้วยกรด (Res) มากที่สุด ซึ่งเป็นรูปที่ไม่เป็น

ประโยชน์ทันทีสำหรับพืช ส่วนรูปทางธรณีเคมีของธาตุเหล็กและแมงกานีส แจกกระจายมากที่สุดในรูปที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุ (Org) และรูปที่ทำพันธะกับเหล็กและแมงกานีสออกไซด์ (Fe-Mn) ตามลำดับ ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าความเป็นประโยชน์ของธาตุสังกะสี ทองแดงและเหล็ก สัมพันธ์กับรูปที่ทำพันธะกับอินทรีย์วัตถุอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้น การเพิ่มอินทรีย์วัตถุร่วมกับปุ๋ยธาตุอาหารเสริมในดิน จะส่งเสริมการ

ละลายได้ และเพิ่มความเป็นประโยชน์ของธาตุอาหารเสริม โดยเฉพาะธาตุสังกะสี ทองแดง และเหล็ก สำหรับพืชที่ปลูกในดินเนื้อปูนได้ อย่างไรก็ตาม ธาตุสังกะสี และทองแดงเป็นธาตุที่ควรพิจารณาในการจัดการเป็นอันดับแรกเนื่องจากมีปริมาณสำรองในดินต่ำและส่วนใหญ่อยู่ในรูปที่ไม่เป็นประโยชน์ต่อพืช

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนวิจัยจากสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (สวพ. มก.) ปีงบประมาณ 2558 (รหัสโครงการ ก-ช (ด) 22.58)

เอกสารอ้างอิง

- Committee of Dictionary of Soil Science. 2008. Dictionary of Soil Science. Kasetsart University Press, Bangkok. (in Thai)
- Enzweiler, J. and M.A. Vendemiato, 2004. Analysis of sediments and soils by X-ray fluorescence spectrometry using matrix corrections based on fundamental parameters. *Geostand. Geoanal. Res.* 28: 103–112.
- Fathi, H., H. Aryanpour, H. Fathi and H. Moradi. 2014. Distribution of zinc and copper fractions in acid and alkaline (highly calcareous) soils of Iran. *Sky. J. Soil. Sci. Environ. Manage.* 3: 6-13.
- Hall, G.E.M. and P. Pelchat. 1999. Comparability of results obtained by the use of different selective extraction schemes for the determination of element forms in Soils. *Water Air Soil Pollut.* 112: 141–153.
- Harrison, R.M. 1981. Chemical association of lead, Cd, Cu, and Zn in street dust and roadside soils. *Environ. Sci. Technol.* 15: 1378–1383.
- Havlin, J.L., S.L. Tisdale, J.D. Beaton and W.L. Nelson. 2005. *Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management*. 7th ed. Pearson Prentice Hall, New Jersey, USA.
- Kabata-Pendias, A. 2010. *Trace Elements in Soils and Plants*. 4th ed, CRC Press, Taylor & Francis Group, USA.
- Karlsson, T., P. Persson and U. Skyllberg. 2006. Complexation of copper (ii) in organic soils and in dissolved organic matter -EXAFS evidence for chelate ring structures. *Environ. Sci. Technol.* 40: 2623–2628.
- Kennedy, H., A.L. Sanchez, D.H. Oughton and A.P. Rowland. 1997. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. *Analyst* 122: 89R–100R.
- Kheoruenromne, I. 1990. *Soil of Thailand: Characteristics, Distribution and Usage*. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Kasetsart University, Bangkok. (in Thai)
- Lindsay, W.L. and W.A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421–428.

- Manceau, A. and A. Matynia. 2010. The nature of Cu bonding to natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74: 2556–2580.
- Martens, D.C. and W.L. Lindsay. 1990. Testing soil for copper, iron, manganese, and zinc, pp 229–264. *In* R.L. Westerman (ed). *Soil Testing and Plant Analysis*. Soil Sci Soc. Am. J, Inc. Madison Third Edition, Wisconsin, USA.
- Marschner, H. 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. 2nd Ed. Academic Press, London, England.
- Moral, R., R.J. Gilkes and M.M. Jordan. 2005. Distribution of heavy metals in calcareous and non-calcareous soils in Spain. *Water Air Soil Pollut.* 162: 127–142.
- National Soil Survey Center. 1996. *Soil Survey Laboratory Methods Manual*. Soil Survey Investigation Report No. 42, Version 3.0. Natural Conservation Service, United States Department of Agriculture.
- Obreza, T.A., A.K. Alva and D.V. Calvert. 1993. Citrus fertilizer management on calcareous soils. Circular 1127, Soil and Water Science Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, USA.
- Sharma, B.D., S.S. Mukhopadhyay and J.C. Katyal. 2006. Distribution of total and DTPA-extractable zinc, copper, manganese, and iron in vertisols of India. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 37: 653–672.
- Shuman, L.M. 1988. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Sci.* 146: 192–198.
- Silveira, M.L., L.R.F. Alleoni, G.A. O’Connor and A.C. Chang. 2006. Heavy metal sequential extraction methods–A modification for tropical soils. *Chemosphere* 64: 1929–1938.
- Singh, J.P., S.P.S. Karwasra and M. Singh. 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. *Soil Sci.* 146: 359–366.
- Soil Survey Division. 1975. *Detailed Reconnaissance Soil Map of Lop Buri in Thailand* (scale 1:100,000). Land Development Department, Thailand. (in Thai)
- Soil Survey Division. 1981. *Detailed Reconnaissance Soil Map of Nakhon Sawan in Thailand* (scale 1:100,000). Land Development Department, Thailand. (in Thai)
- Tessier, A., P.G.C. Campbell and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844–851.
- Jena, V., S. Gupta, R.S. Dhundhel, N. Matic, S.F. Bilinski and N. Devic. 2013. Determination of total heavy metal by sequential extraction from soil. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 3: 35–38.
- Ziaieian, A.H. and M.J. Malakouti. 2001. Effects of Fe, Mn, Zn and Cu fertilization on the yield and grain quality of wheat in the calcareous soils of Iran, pp. 840–841. *In* W.J. Horst, ed. *Plant Nutrition–Food Security and Sustainability of Agro-ecosystems*, Netherlands.