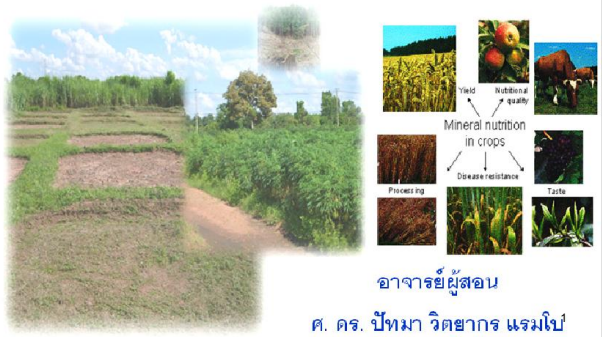
Lecture 10/3 Phosphorus

132 351 Soil Fertility and Plant Nutrition
ความอุดมสมบูรณ์ของดินและโภชนาการพืช



อาจารย์ผู้สอน

ศ. ดร. ปัทมา วิตยากร แรมโบ

ฟอสฟอรัส
(Phosphorus)

2

ธาตุฟอสฟอรัส (Phosphorus - P)

ธาตุฟอสฟอรัส เป็นธาตุที่จำเป็นต่อพืช (essential element) ที่ถูกจัดให้อยู่ในกลุ่ม macronutrient เพราะพืชต้องการในปริมาณสัมพัทธ์ที่ค่อนข้างสูง

ฟอสฟอรัสในดินได้มาจาก**แร่แอปปาไทต์** (apatite) ซึ่งเป็นแร่ประกอบหิน ซึ่งเป็นทรัพยากรที่ใช้หมดได้ และไม่มีการหมุนเวียนในช่วงระยะเวลาสั้น ฟอสฟอรัสส่วนใหญ่มักจะอยู่ที่เดิมในจุดหรือบริเวณที่ใส่ในดิน เนื่องจากมันจะทำปฏิกิริยากับ Ca หรือ Fe และ Al ในสารละลายดิน ทำให้เกิดเป็นสารประกอบในรูปที่ไม่เป็นประโยชน์ต่อพืช

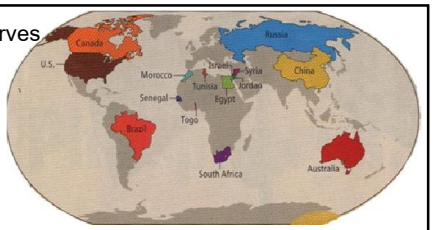
โดยปกติธาตุ P ในธรรมชาติจะอยู่ในรูปที่เป็นส่วนหนึ่งของ phosphate ions โดยรูปที่มีมากที่สุด คือ orthophosphate ซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในรูป $H_2PO_4^-$ ในสภาพที่ดินเป็นกรด และอยู่ในรูปของ HPO_4^{2-} ในสภาพที่ดินเป็นด่าง

3

หินแร่แอปปาไทต์ (apatite)

4

Phosphorus reserves



Phosphate rock reserves
(thousands of metric tons)

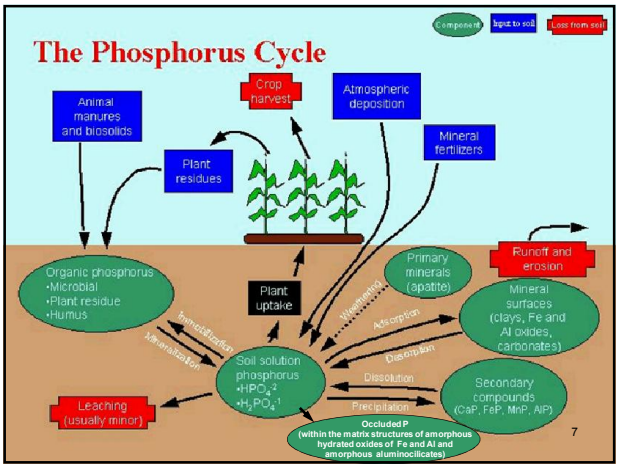
- 82,000 Australia
- 260,000 Brazil
- 25,000 Canada
- 4,100,000 China
- 100,000 Egypt
- 180,000 Israel
- 900,000 Jordan
- 5,700,000 Morocco
- 200,000 Russia
- 50,000 Senegal
- 1,500,000 South Africa
- 100,000 Syria
- 30,000 Togo
- 100,000 Tunisia
- 1,200,000 U.S.
- 890,000 Other

5

วงจรฟอสฟอรัส

วงจร P แสดงถึงปัจจัยและกระบวนการที่นำ P เข้าสู่ระบบดิน ออกจากระบบดิน และหมุนเวียนเปลี่ยนรูป P ในระบบดิน-พืช

6



ปริมาณของฟอสฟอรัสในดิน

ในสภาพธรรมชาติปริมาณ P ในดินแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับ

- สารต้นกำเนิดดิน
- การผ่านกระบวนการกำเนิดดินและวิวัฒนาการของดิน
- ปริมาณ P ที่สูญเสียไปจากการชะล้าง

ปริมาณ P ในหินต้นกำเนิดดินมีตั้งแต่น้อยมากประมาณ 0.01% (100 μg g^{-1})ในหินทราย ถึงมากกว่า 0.2% (2000 μg g^{-1}) ในหินปูนที่มีฟอสเฟตสูง ปริมาณทั้งหมดของ P ในดินจะอยู่ในช่วง 500-800 μg g^{-1} โดยน้ำหนัก หรือส่วนในล้านส่วน (ppm)

8

ปริมาณฟอสฟอรัสในดิน (ต่อ)

ฟอสฟอรัสรูปที่ไม่ละลายน้ำหรือตกตะกอน และรูปที่ถูกดูดยึดมีมากกว่า 90% ของ P ทั้งหมดในดิน ได้แก่ แร่ฟอสเฟตปฐมภูมิ

P ในฮิวมัส สารประกอบฟอสเฟตที่ตกตะกอนของ Ca, Fe และ Al

P ที่ถูกดูดยึดโดยคอลลอยด์ของพวกเซสควิออกไซด์ (sesquioxides) และแร่ซิลิเกต

P ในดินที่อยู่ในเนื้อเยื่อของจุลินทรีย์ดิน (microbial biomass) มีปริมาณ 1-2% ของ P ทั้งหมดในดิน

P รูปที่ละลายน้ำได้มีอยู่น้อยมากประมาณ 0.1% ของ P ทั้งหมดในดิน โดยความเข้มข้นมักอยู่ในช่วง 0.1-1 μg ml^{-1}

9

รูปของฟอสฟอรัสในดิน

ฟอสฟอรัสในดินอยู่ในรูปของสารประกอบต่างๆ ซึ่งสามารถแบ่งได้ ดังนี้

- ฟอสเฟตอนินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ในสารละลายดิน
- ฟอสเฟตอนินทรีย์ที่ถูกดูดยึด (adsorbed P)
- ฟอสเฟตอนินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำ (insoluble P) หรือสารประกอบฟอสเฟตที่ตกตะกอน (precipitated P)
- ฟอสเฟตอินทรีย์

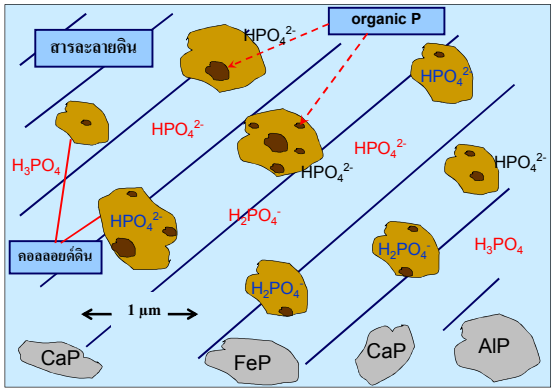
10

ฟอสฟอรัสอนินทรีย์ในดิน (inorganic phosphorus)

ฟอสฟอรัสรูปอนินทรีย์ ได้แก่

- สารประกอบฟอสเฟตที่ไม่ละลายน้ำ หรือตกตะกอน (insoluble /precipitated P)
- ฟอสเฟตที่ถูกดูดยึดโดยส่วนประกอบต่างๆของคอลลอยด์ดิน (sorbed P)
- ไอออนฟอสเฟตที่ละลายน้ำ (P in soil solution)

11



ระบบคอลลอยด์ดินที่สัมพันธ์กับรูปต่าง ๆ ของฟอสฟอรัส

12

ฟอสฟอรัสในสารละลายดิน (P in soil solution)

ฟอสฟอรัสในสารละลายดินเป็นแหล่งของ P ที่เป็นประโยชน์ทันทีแก่พืช โดยทั่วไปจะหมายถึง P อนินทรีย์ในสารละลายดิน

การกระจายของไอออนฟอสเฟตในสารละลายดิน ขึ้นอยู่กับความสามารถในการแตกตัว (dissociation) ของฟอสเฟตแต่ละชนิด (species) ซึ่งตัวชี้ที่ชัดเจนถึงการแตกตัวของฟอสเฟตแต่ละ species คือ ค่า pH ของสารละลายดิน

ค่า pH ของสารละลายดินเป็นตัวชี้ว่าจะเกิดฟอสเฟตไอออนชนิดใดเป็นตัวเด่น กล่าวคือ ที่ pH 5 จะมี $H_2PO_4^-$ มากในสารละลายดิน ที่ pH 7 โดยประมาณจะมี $H_2PO_4^-$ และ HPO_4^{2-} ที่ความเข้มข้นใกล้เคียงกัน และที่ pH 9 โดยประมาณจะมี HPO_4^{2-} มาก

13

ฟอสฟอรัสในสารละลายดิน (ต่อ)

ความเข้มข้นของ P ในสารละลายดินจะขึ้นอยู่กับกระบวนการเปลี่ยนรูป P ต่างๆ ในดิน ได้แก่

- กระบวนการที่ทำให้ P ตกตะกอน (precipitation) และกระบวนการที่ทำละลาย P ที่ตกตะกอน (dissolution)

- กระบวนการดูดยึด-ปลดปล่อย P (sorption-desorption)

- กระบวนการ mineralization-immobilization ของ P อินทรีย์

ดังนั้นความเข้มข้นของ P ในสารละลายดินจึงมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วและอย่างต่อเนื่อง และมีความผันแปรในดินต่างๆ

14

ฟอสฟอรัสรูปที่ถูกดูดยึด (sorbed P)

ฟอสฟอรัสที่ถูกดูดยึด หมายถึง ไอออนฟอสเฟตที่ถูกนำออกจากสารละลายดิน โดยนำมาอยู่ที่ผิวของคอลลอยด์ดิน กระบวนการนี้มีชื่อทางเทคนิคว่า adsorption และเมื่อเวลาผ่านไป P ที่ถูกดูดยึดที่ผิว (adsorbed P) เคลื่อนที่แทรกเข้าไปในโครงสร้าง (ส่วนที่เป็นของแข็ง) ของคอลลอยด์ดิน เรียกกระบวนการนี้ว่า การยึดภายในโครงสร้างคอลลอยด์ดิน (absorption)

เนื่องจากการดูดยึด P ที่พื้นผิว (adsorption) หรือภายในโครงสร้าง (absorption) ไม่สามารถทำการแยกแยะได้ง่าย เราจึงเรียกรวมกันว่า การดูดยึด (sorption)

15

ฟอสฟอรัสรูปที่ถูกดูดยึด (ต่อ)

ปริมาณของ P ที่ถูกดูดยึดในดิน ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลัก 2 ปัจจัย คือ

1. ความสามารถที่ดินจะดูดยึด P ซึ่งความสามารถนี้ขึ้นกับส่วนประกอบของดินที่ทำหน้าที่ดูดยึด P ได้ ส่วนประกอบที่ทำหน้าที่นี้เป็นตัวหลักคือ hydrous oxides ของเหล็กและอลูมินัมที่เป็นอสัณฐาน (amorphous) และเป็นผลึก (crystalline) และแร่อลูมิโนซิลิเกตอสัณฐาน ปริมาณของส่วนประกอบดินเหล่านี้เป็นตัวกำหนดจำนวนตำแหน่ง (site) ของการดูดยึด P

2. ปริมาณ P ที่ใส่ลงในดิน สำหรับดินที่มีความจุในการดูดยึด P เท่าๆ กัน เมื่อใส่ P ลงไปเป็นปริมาณมาก ปริมาณ P ที่ถูกดูดยึดจะมากขึ้นด้วย

16

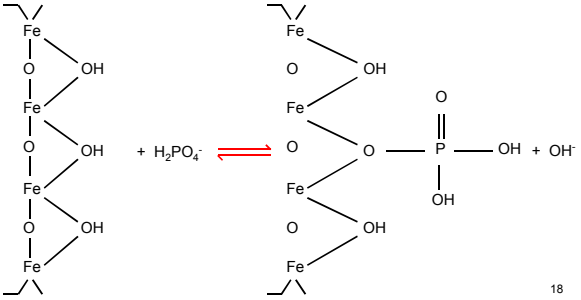
กระบวนการดูดยึด-ปลดปล่อย (sorption-desorption)

ฟอสฟอรัสเป็นธาตุอาหารที่ถูกดูดยึดมาก การดูดยึด P ทำให้ P อยู่ในรูปที่ไม่เป็นประโยชน์ต่อพืชโดยทันที อย่างไรก็ตาม P ที่ถูกยึดเหล่านี้ สามารถถูกปลดปล่อยออกมาสู่สารละลายดินได้อีก และจะกลับเป็นประโยชน์ต่อพืช กระบวนการดูดยึด (sorption) ของ P หมายถึงการนำ P ออกจากสารละลายดิน และ P เหล่านี้จะมาสะสมกันอยู่ที่ส่วนที่เป็นของแข็งของดิน ส่วนการปลดปล่อย (desorption) หมายถึง การที่ P ที่ถูกดูดยึดถูกปลดปล่อยออกมาสู่สารละลายดิน

17

กระบวนการดูดยึด-ปลดปล่อย (ต่อ)

ปฏิกิริยาที่ฟอสเฟตถูกตรึงโดยผิวที่เป็นเหล็ก oxide ของคอลลอยด์ดินที่ pH ต่างๆ



18

คุณสมบัติของดินบางประการที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการดูดยึด-ปลดปล่อย

1. ปริมาณและลักษณะของส่วนประกอบทางแร่ธาตุของดินที่ทำหน้าที่ดูดยึดฟอสฟอรัส

-ตำแหน่งของการถูกดูดยึด P คือที่กลุ่มไฮดรอกซิลที่ผิวของคอลลอยด์ดิน

ความสามารถในการตรึงฟอสเฟตในดินที่มีแร่ธาตุต่างๆ

P sorbed* (µg P/g)	P sorption group	Mineralogy ที่พบ
<10	ต่ำมาก	- quartz, organic materials
10-100	ต่ำ	- 2:1 clays, quartz, 1:1 clays
100-500	ปานกลาง	- 1:1 clays, oxides
500-1000	สูง	- crystalline oxides, moderately weathered ash
>1000	สูงมาก	- desilicated amorphous materials

* P sorbed นี้วัดที่ เมื่อมี P concentratin ใน soil solution = 0.2 µg P/ml ปัทมา (2533)

อิทธิพลของคุณสมบัติของดินต่อกระบวนการดูดยึด-ปลดปล่อย (ต่อ)

2. pH ของดิน

อิทธิพลของ pH ของดินต่อการดูดยึด P เกิดกับผิวของการดูดยึดที่มีประจุผันแปร (variable charges) ซึ่งได้แก่ผิวของคอลลอยด์ดิน ที่มีกลุ่มไฮดรอกซิล (OH^-) โดยเฉพาะส่วนประกอบที่เป็นแร่ธาตุ ได้แก่

- ไฮดรัสออกไซด์ของเหล็กและอลูมินัม
- แร่อลูมิโนซิลิเกตอสัณฐาน (allophane)

แร่ทั้งสองชนิดมี OH^- ที่ผิวอยู่มาก เมื่อ pH สูงกว่า ZPC ผิวที่มีประจุผันแปรจะมีประจุสุทธิเป็นลบ ทำให้การดูดยึด P ลดลง

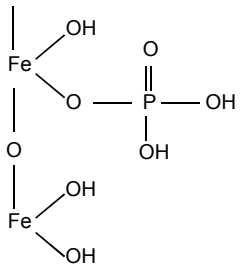
3. ความอิ่มตัวของแหล่งของการดูดยึด

ความสามารถที่ดินจะดูดยึด P ส่วนใหญ่มีความสัมพันธ์กับ

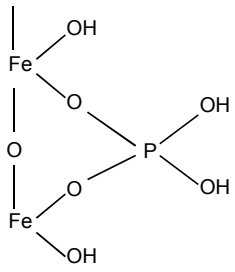
-การอิ่มตัวของแหล่งของการยึด หรือจำนวนตำแหน่งของการยึดที่ยังคงมีอยู่สำหรับการดูดยึด

- ความยาวนานของปฏิกิริยาระหว่าง P ที่ใส่กับดิน

การที่ P ถูกยึดจากแบบ monodentate เป็น bidentate



monodentate (VI)



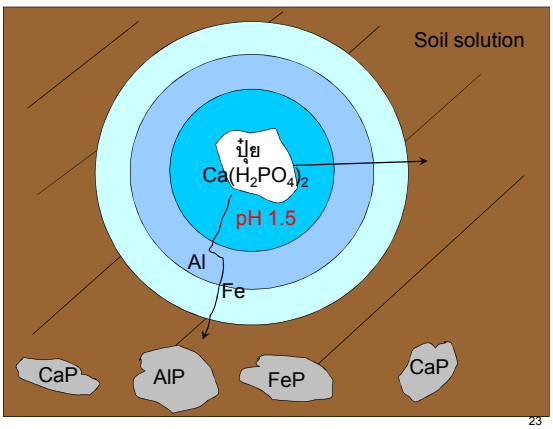
bidentate (VII)

กระบวนการเปลี่ยนรูปฟอสฟอรัสในดิน

(P transformation process in soils)

- **กระบวนการตกตะกอน-ละลาย** (precipitation-dissolution)

การตกตะกอนมีความหมายว่า ความเข้มข้นของ P ในสารละลายถูกควบคุมโดย solubility product ของสารประกอบ P ที่ละลายน้ำน้อยที่สุด สารประกอบฟอสเฟตที่ตกตะกอนในดินที่ทำการเกษตรที่มีการใส่ปุ๋ยเป็นผลผลิตของปฏิกิริยาของปุ๋ย P ในดิน เมื่อใส่เม็ดปุ๋ยซึ่งละลายน้ำได้ลงในดิน ชั้นจะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีต่อเนื่องกันในเม็ดปุ๋ยและดินที่อยู่ล้อมรอบ เมื่อเม็ดปุ๋ยละลายเนื่องจากน้ำในดินเคลื่อนเข้าสู่เม็ดปุ๋ย จะทำให้เกิดสารละลายที่อิ่มตัวในบริเวณเม็ดปุ๋ย สารละลายปุ๋ยที่มีความเข้มข้นสูงจะแพร่ออกมาจากบริเวณเม็ดปุ๋ยออกมายังสารละลายดิน



กระบวนการตกตะกอน-ละลาย (ต่อ)

ในขณะนั้น pH ของสารละลายที่แพร่ออกมาจากเม็ดปุ๋ย (ซึ่งมักเป็นโมโนแคลเซียมฟอสเฟตจากปุ๋ยซุปเปอร์ฟอสเฟตและแอมโมเนียมฟอสเฟต) จะประมาณ 1.5 ระหว่างการแพร่ของสารละลายที่มี pH ต่ำนี้ก็จะมีการละลาย Fe, Al และไอออนประจุบวกอื่นๆ ในดิน และสร้างสารประกอบฟอสเฟตขึ้น ชนิดของสารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยาของสารละลายปุ๋ยกับดินนี้ จะขึ้นกับชนิดและปริมาณของไอออนประจุบวกและไอออนประจุลบในปุ๋ยและดิน pH ความชื้นดิน

สารประกอบฟอสเฟตที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดังกล่าวจะค่อยๆ ละลาย และจะเกิดเป็นสารประกอบใหม่ที่มีเสถียรภาพมากขึ้นและละลายน้ำได้น้อยลง โดย

- ในดินกรดถึงดินที่เป็นกลางจะพบ variscite ($AlPO_4.2H_2O$) และ strengite ($FePO_4.2H_2O$)

- ในดินด่าง (alkaline และ calcareous soils) จะพบ hydroxyapatites ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) และ fluorapatites ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$)

ฟอสฟอรัสอินทรีย์ (organic phosphorus)

ปริมาณและปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อปริมาณของฟอสฟอรัสอินทรีย์

ปริมาณของ P อินทรีย์ในดินแตกต่างกันไปในดินชนิดต่างๆ ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติและส่วนประกอบของดินที่ทำให้มีปริมาณ P อินทรีย์แตกต่างกัน พบ P อินทรีย์เปอร์เซ็นต์ที่สูงในดินพรุ (peats) และดินป่าไม้ที่ยังไม่ถูกรบกวน แต่ในดินเขตร้อนหลายๆ ชนิดและดินทุ่งหญ้าแพรรี่บางชนิดก็มี P อินทรีย์อยู่มาก ส่วนในดินที่ทำการเขตกรรมที่มีการใช้ปุ๋ย มักมี P อนินทรีย์มากกว่า P อินทรีย์

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อปริมาณ P ในอินทรียวัตถุของดิน ได้แก่ สารต้นกำเนิดดิน, ภูมิอากาศ, การระบายน้ำ, การเขตกรรม, pH, และความลึกของดิน

25

สารประกอบฟอสฟอรัสอินทรีย์

รูปหลักของ P อินทรีย์ในดิน คือ inositol phosphates กรดนิวคลีอิก (nucleic acids) หรือ สารที่เป็นผลผลิตจากการสลายตัวของกรดนิวคลีอิก และ phospholipids

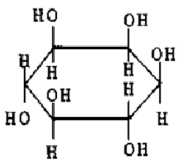
สารประกอบ P อินทรีย์ชนิดอื่นมีอยู่ปริมาณที่น้อยมาก ได้แก่ sugar phosphate และ phosphoproteins โดยทั่วไปรูปของ P อินทรีย์ในดินมีปริมาณคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ของ P อินทรีย์ ทั้งหมด ดังนี้

Inositol	10-50%
Phospholipids	1-5%
Nucleic acids	0.2-2.5%
Phosphoproteins	น้อยมาก
Metabolic phosphates	น้อยมาก

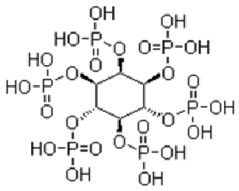
26

Inositol phosphates

inositol phosphates เป็น esters ของ hexahydroxy benzene ซึ่งมักเรียกว่า inositol (I) สามารถมีสารประกอบ esters ชนิดต่างๆ เกิดขึ้นได้ แต่ที่พบมากที่สุดคือ hexaphosphate พบ mono-, di, และ triphosphates ในพืชปริมาณค่อนข้างมาก ในธัญพืช hexaphosphate ester หรือ phytic acid (II) เกิดเป็นเกลือของ Ca และ Mg เรียกว่า phytin



Inositol (I)



Phytic acid (II)

27

การเปลี่ยนรูปของฟอสฟอรัสในดิน โดยกระบวนการ mineralization และ immobilization

การเปลี่ยนรูป P ในดินโดยกระบวนการเปลี่ยนรูป P อินทรีย์ให้เป็น P อนินทรีย์ (mineralization) และเปลี่ยนรูป P อนินทรีย์ให้เป็น P อินทรีย์ (immobilization) เกิดขึ้นพร้อมๆ กัน ดังนั้นการรักษาปริมาณฟอสฟอรัสที่ละลายน้ำได้ในสารละลายดิน จึงขึ้นอยู่ในระดับหนึ่งกับกระบวนการทั้งสองกระบวนการที่มีทิศทางตรงข้ามกันนี้

อินทรีย์ P $\underset{\text{immobilization}}{\overset{\text{mineralization}}{\rightleftharpoons}}$ PO_4^{3-}

net immobilization เกิดเมื่ออัตราส่วน C/อินทรีย์ P = 300 หรือมากกว่า ส่วน net mineralization เกิดเมื่ออัตราส่วน C/อินทรีย์ P = 200 หรือน้อยกว่า

28

ฟอสฟอรัสในมวลชีวภาพของดิน

ปริมาณของ P ในมวลชีวภาพของดินจะมีประมาณ 2-5% ของ P อินทรีย์ในดินที่มีการไถพรวน และ 20% ของ P อินทรีย์ในดินทุ่งหญ้า

ปริมาณ P ในเนื้อเยื่อจุลินทรีย์อยู่ในช่วง 1.5-2.5% ในแบคทีเรีย และ 4.8% ในเชื้อรา และเมื่อเปรียบเทียบกับ P ในพืช ซึ่งมีปริมาณ 0.1-0.5% โดยน้ำหนัก จะเห็นว่า P ในมวลชีวภาพจุลินทรีย์จะสูงกว่าในพืช

ดังนั้น**มวลชีวภาพจุลินทรีย์ P จะเป็นประโยชน์ต่อพืชมากกว่า P อินทรีย์ส่วนอื่นๆ** ทั้งนี้เพราะมวลชีวภาพจุลินทรีย์เป็นส่วนของอินทรียวัตถุในดินที่เปลี่ยนแปลงง่ายกว่าอินทรียวัตถุส่วนอื่นๆ

29

เอกสารอ้างอิงและอ่านเพิ่มเติม

ปัทมา วิตยากร. 2533. ดิน: แหล่งธาตุอาหารของพืช. ภาควิชาปฐพีศาสตร์ คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น. 215 หน้า.

ปัทมา วิตยากร. 2547. ความอุดมสมบูรณ์ของดินขั้นสูง. ภาควิชาทรัพยากรที่ดินและสิ่งแวดล้อม คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น. 423 หน้า.

30