

พฤติกรรมของธาตุฟอสฟอรัส ในดินบางท้องที่ของประเทศไทย

The Behaviour of Phosphorus in Some Thailand Soils

กระสินธุ์ สุทธิธรรมโม¹

Krasinth Sutthithammoh

ABSTRACT

The Langmuir equation coupled with a Hofstee plot has been found to be more useful in studying phosphorus behaviour in soils than those of Freundlich and Bache and Williams method. Isotherms of P ranging from the lowest to the highest concentration can be examined with the merits of the Langmuir.

Soils in humid tropical zones like Thailand, as found in some areas of the southern peninsular, show higher fixing capacity of P in the sub-soils than in the top-soils. Adsorption sites have indicated that there are at least 2 regions. Of Both the top and the sub-soils, adsorption maxima (A_m) in the Region I (A_m^I) was lower than in Region II (A_m^{II}). However, phosphate bonding energy in Region II (K_b^{II}) was lower than in Region I (K_b^I). This suggests that the specific adsorption of phosphate takes place in Region through the processes called bidentate and monodentate in Region II.

When phosphate is adsorbed at high concentrations, the pH values tended to increase markedly under the Region I and II, and at a certain level of higher phosphate adsorption, decrease gradually again. This suggests that when adsorption maxima was reached, the disorganization of aluminosilicate structure occurs and provides new types of sites,

บทคัดย่อ

การศึกษาธาตุฟอสฟอรัส (P) โดยการนำเอาวิธี Langmuir แบบ Hofstee Plot มาใช้พบว่า ให้ข้อมูลในการวิเคราะห์พฤติกรรมของ P ในดินที่เป็นประโยชน์มากกว่าวิธีของ Freundlich และ Bache and Williams และวิธีแรกดังกล่าวข้างต้นสามารถทำการศึกษา P ที่ความเข้มข้นแม้กระทั่งต่ำสุดไปจนถึงสูงสุดของไอโซเทรมได้

ดินในแถบเขตร้อนและชุ่มชื้นอย่างเช่นประเทศไทยเท่าที่พบทางภาคใต้ แสดงความสามารถการตรึง (fixing capacity) P ที่ดิน

ชั้นล่างสูงกว่าดินชั้นบน ทำเลการดูดซับ (adsorption sites) มีอย่างน้อย 2 regions โดยที่ทั้งดินชั้นบนและดินชั้นล่างมี adsorption maxima

(A_m) ที่ Region I (A_m^I) น้อยกว่า Region II (A_m^{II}) แต่พลังงานยึดเกาะกัน (bonding energy) ของฟอสเฟตที่มีต่ออนุภาคของดินนั้นที่ Region II (K_b^{II}) เหนียวแน่นน้อยกว่าที่

Region I (K_b^I) กล่าวคือที่ Region I ฟอสเฟตจะเข้าทำปฏิกิริยาดูดซับ (specific adsorption) แบบไบเดนเตต (bidentate) และโมโนเดนเตต (monodentate) ที่ Region II

¹ ภาควิชาธรณีศาสตร์ คณะทรัพยากรธรรมชาติ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่

ขณะที่ปฏิกิริยาของฟอสเฟตดำเนินไปนั้น ปรากฏว่า pH มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นภายใต้ขอบเขตของ Region I และ II และที่ความเข้มข้นของฟอสเฟตสูงกวานั้นจะทำให้ pH ลดลงจากเดิม อันเป็นการบ่งชี้ลักษณะของท่าเลดูดซับชนิดใหม่เกิดขึ้น และติดตามด้วยโครงสร้างอะลูมิโน-ซิลิเกต (aluminosilicate) ในสารละลายดิน ถูกทำลาย

กํานา

คอลลอยด์ดิน (soil colloids) เป็นส่วนของดินที่มีความไวต่อปฏิกิริยาต่างๆ มากที่สุด (reactive fractions) ที่จะแสดงให้เห็นถึงความสามารถหรือความอุดมสมบูรณ์ของดินในแง่ของการเจริญเติบโตของพืช นอกจากนี้แล้วสารคอลลอยด์ดินที่ตามธรรมชาติเป็นแบบแอมโฟเทอริก (amphoteric nature) นั้น อาจดูดซับหรือปล่อยออก (adsorption/desorption) ได้ทั้งประจุบวกหรือประจุลบ หรือทั้งสองอย่างตามกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่าปฏิกิริยาโคลอมบิก (Coulombic interaction) ก็ได้ หรืออาจทำปฏิกิริยาแบบดูดซับไว้ (retention adsorption) โดยไอออนเหล่านั้นจะเข้าไปทำการยึดเกาะกันแบบร่วม (co-ordination bonding) กับผิวของออกไซด์ ปฏิกิริยาแบบหลังนั้นถือว่าสำคัญมากเกี่ยวกับดินในเขตร้อนและชุ่มชื้น (humid tropical zones) โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้ปุ๋ยฟอสฟอรัสเพื่อเพิ่มผลผลิตทางการเกษตรกรรมสมัยใหม่

นอกจากนี้แล้วการตกตะกอนของปุ๋ยฟอสเฟตโดยวิธีการอื่น ๆ ก็อาจเกิดขึ้นในดินได้เหมือนกันอย่างเช่น ฟอสเฟตไอออนทำปฏิกิริยากับไอออนที่ละลายง่าย (soluble ions) บางชนิดในสารละลายดิน ดังนั้นจะเห็นว่าฟอสฟอรัสอาจถูกตรึงหรือยึดไว้ในดินตามรูปแบบต่าง ๆ กัน จะอย่างไรก็ดีแล้วแต่การทำปฏิกิริยาของฟอสฟอรัสแบบการยึดเกาะแบบร่วมกับผิวของออกไซด์นั้นว่าสำคัญที่สุดและถือว่าเป็นการแลกเปลี่ยนแบบลิแกนด์ (Ligand exchange) ระหว่างฟอสเฟต

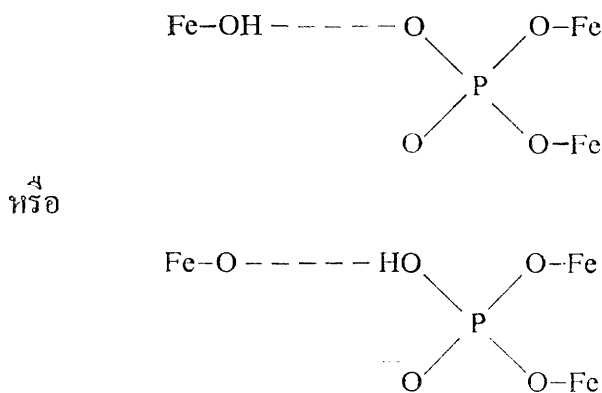
กับหมู่เฉพาะบางหมู่บนผิวของออกไซด์ ดังนั้นถ้าจะพูดในแง่ของการดูดซับแล้วปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นอาจเรียกว่าเป็นการดูดซับจำเพาะของไอออน (specific ion adsorption) ก็ได้เกี่ยวกับการตกตะกอน การดูดซับไว้ (retention) หรือการตรึง (fixation) ฟอสเฟตในดินในแถบภูมิภาคที่ดินฟ้าอากาศเอื้ออำนวยต่อการแปรสภาพของหินแร่และอินทรีย์วัตถุให้เป็นไปอย่างง่ายดายและรวดเร็วแล้ว ฟอสเฟตที่พืชจะนำไปใช้ได้จริง ๆ นั้น มักจะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับองค์ประกอบและปริมาณของธาตุเหล็กและอะลูมิเนียม (Fe และ Al) ในดินนั้นๆ เป็นสำคัญ ซึ่งย่อมส่งผลกระทบต่อค่าของพีเอช (pH) ของดินอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ และโดยทั่วไปแล้วดินในเขตร้อนและชุ่มชื้นนั้นก็มีค่าของ pH ต่ำเสมอ

เกือบจะไม่มีข้อสงสัยใดๆ ว่าฟอสเฟตในดินนั้นส่วนใหญ่แล้วจะอยู่ในรูปที่ไม่ละลายน้ำ (insoluble form) ดังนั้นสภาพการเปลี่ยนแปลงเคลื่อนไหวของไอออนจึงต่ำตามไปด้วย จากข้อสังเกตการศึกษาของ Mekaru and Uehara (1972), Hingston et al. (1972), Kinniburgh et al. (1975), Laverdiere et al. (1977) และ Arnold (1977) พบว่าไอออนประเภทดูดซับจำเพาะ (specific adsorption) นั้น เมื่อนำมาพิจารณาในแง่ของคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical properties) ของดินแล้วจะมีผลทำให้จุดประจุศูนย์หรือที่เรียกย่อๆ ว่า จุด P.Z.C ของดินต่ำลงจากเดิมได้ถ้าหากในระบบสารละลายดินเกิดการแลกเปลี่ยนแบบลิแกนด์ขึ้นนั้นย่อมแสดงให้เห็นว่าฟอสเฟตไอออนมีบทบาทสำคัญต่อการเพิ่มหรือลดธาตุประจุบวกที่ผิวของคอลลอยด์ดินไม่มากนักน้อย เนื่องจากทางภาคใต้ของประเทศไทยมีการปลูกยางพาราเป็นพืชเศรษฐกิจหลักที่สำคัญอย่างหนึ่ง ผู้เขียนได้ตั้งข้อสังเกตการทดลองปุ๋ยยางพาราจากเอกสารข้อมูลต่างๆ เท่าที่จะหาได้พบว่า ปุ๋ยสำหรับยางพาราในประเทศมาเลเซีย อินโดเนเซีย อินเดีย และชิลอน จะให้ผลตอบสนองในด้านการเจริญเติบโต

โตของต้นยางพารา (girth increment) ในแปลงที่ใช้ปุ๋ยฟอสเฟต (หรือซัลเฟต) ร่วมกับปุ๋ยโปแตสเซียม (K) ไนโตรเจน (N) และ/หรือแมกนีเซียมมากที่สุด ถึงเมื่อที่ผลของอิออนประเภทการแลกเปลี่ยนแบบลิแกนด์อย่างฟอสเฟตจะเป็นแนวความคิดที่ค่อนข้างใหม่ในปัจจุบัน แต่มีคุณค่าแก่การสนใจเป็นอย่างยิ่งสำหรับการปรับปรุงดินเพื่อการเกษตรกรรมในอนาคต ดังจะเห็นได้ว่าเมื่อเร็วๆ นี้มีข่าวเกี่ยวกับการที่อิออนของซิลิกา (Si) เพิ่มผลตอบสนองของดินที่มีต่อพืชสูงขึ้นได้ในประเทศญี่ปุ่น ทั้งๆ ที่ใครๆ ก็ทราบดีว่า Si นั้นไม่ใช่ธาตุหลัก (ทั้ง macro- หรือ micro-nutrients) ที่มีความสำคัญต่อการเจริญเติบโตของพืชเลยก็ตาม

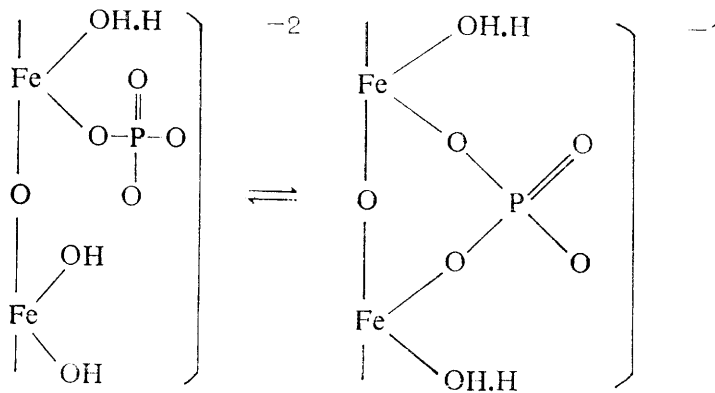
กลไกปฏิกิริยาคูดซับของฟอสเฟตในดิน (Mechanism of Phosphate Adsorption in Soils)

กลไกปฏิกิริยาต่างๆ ของฟอสเฟตที่เกิดขึ้นนับว่าเป็นกระบวนการสำคัญยิ่งต่อการรักษาที่จะให้เข้าใจอย่างถ่องแท้เกี่ยวกับรูปของฟอสเฟตที่เป็นประโยชน์และไม่เป็นประโยชน์ (available และ unavailable หรือ fixed forms) ต่อการเจริญเติบโตของพืช ตลอดจนแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงจากรูปหนึ่งไปสู่อีกรูปหนึ่งซึ่งสามารถที่จะเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยพลังงานที่ยึดเกาะกัน (bonding energy) ที่แตกต่างกัน อย่างเช่นการยึดเกาะกันของฟอสเฟตกับผิวของเหล็กออกไซด์นั้น เราอาจเขียนเป็นแบบฉบับ (model) ของการดูดซับหรือปฏิกิริยาต่างๆ ได้ดังนี้ (Pratt et al., 1975 และ Rajan et al., 1974)



จากแผนภาพข้างบนนี้เราอาจกล่าวได้ว่า ฟอสเฟตจะถูกดูดซับอยู่ที่พื้นผิวของเหล็กออกไซด์ (iron oxide surfaces) ในแบบ binuclear complex โดยมีออกซิเจนอะตอมของฟอสเฟตสองตัวไปเกาะยึดร่วม (co-ordinating) กับเหล็กอะตอมสองตัว (ที่แยกจากกัน) บนพื้นผิวอะตอมของธาตุเหล็ก นอกจากนั้นแล้ว Hingston et al. (1974) ยังได้ชี้ให้เห็นว่าการปล่อยออก

(desorption) และการดูดซับของแอนไอออนก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงประจุพื้นผิว (surface charge) ที่เหล็กคอลลอยด์ขึ้น และเปลี่ยนกลับไปกลับมาได้ อย่างเช่นกรณีของฟอสเฟตนั้นทำให้เกิดฟอสเฟตในรูปแทนที่ได้ง่ายหรือเคลื่อนย้ายได้ง่าย (labile form) และรูปเฉื่อยหรือแทนที่ไดยาก (inert form) ทั้งนี้เพราะมีการยึดเกาะกันแบบร่วม 2 ชนิด ดังแสดงข้างล่าง



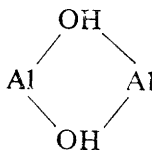
reversibly adsorbed-P
(labile)

irreversibly adsorbed-P
(inert)

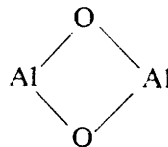
ข้อควรสังเกตอีกอย่างก็คือว่าเหล็กฟอสเฟตที่ละลายในน้ำจะจับกับน้ำในโครงสร้างแบบวงแหวนหกส่วน (six-member ring) ตามที่เราเรียกกันต่อมาว่าโมโนเดนเตตและไบเดนเตตลิแกนด์ (monodentate และ bidentate ligand) ตามลำดับ

สำหรับกระบวนการที่เป็นแบบฉบับการดูดซับของพื้นผิวอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al-oxide surfaces) หรือแร่ดินเหนียวคาโอลิไนต์ (kaolinite) นั้น ได้เคยมีผู้ศึกษาทดลองกับออกไซด์

บริสุทธิ์ทางอ้อมและแร่ธาตุในดิน (soil minerals) โดยทางตรง (Hsu and Rannie, 1962; Muljadi et al., 1966a, 1966b, 1966c; Rajan et al., 1974; Rajan, 1975, and Rajan and Fox, 1975) จนทำให้ในปัจจุบันทราบว่าโดยหลักการและทฤษฎีแล้วไฮดรอกไซด์ของอะลูมิเนียม (Al) มีโครงสร้างเป็นแบบโพลิเมอริก (polymeric structure) โดยที่ Al อะตอมจะถูกเชื่อมโยง (linken) ด้วยหมู่ "ol" และ "oxo" groups ดังนคือ



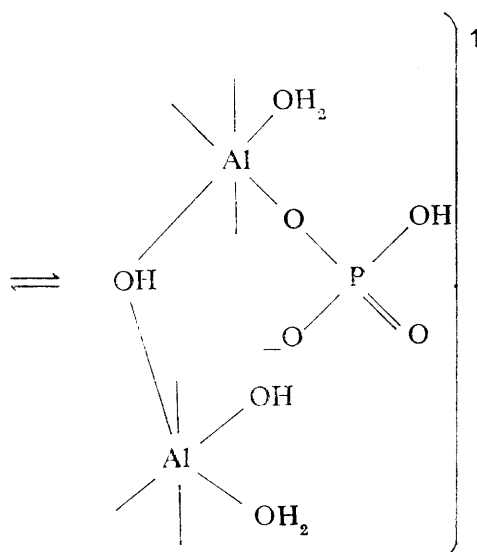
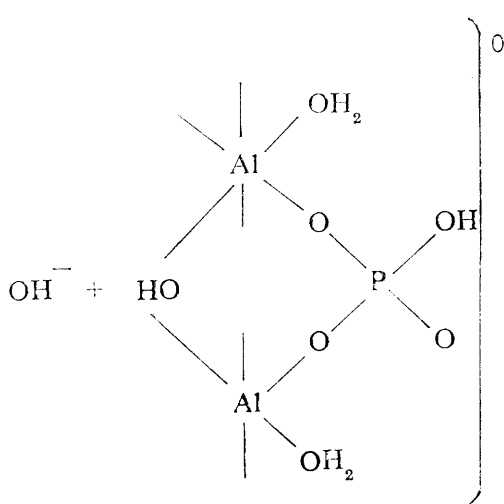
และ



ตามลำดับ

จากรูปพื้นฐานข้างบนจะเห็นว่าที่พื้นผิวของโครงสร้างโพลิเมอริกนั้น ตำแหน่งการยึดเกาะแบบร่วมของ Al อะตอมปลายสุดจะถูกจับโดยหมู่ "aquo" และ "hydroxo" groups ซึ่งแสดงให้เห็นคุณสมบัติเคมีไฟฟ้า (electrochemical properties) เป็นแบบ pH dependent และผลที่ตามมาคือว่าสัดส่วนของ aquo และ hydroxo ที่มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงประจุ

พื้นผิวของสารคอลลอยด์ในดิน ดังนั้นที่จุดประจุศูนย์ (P.Z.C.) ณ ที่ pH ใด pH หนึ่งจำนวน aquo และ hydroxo ที่ปรากฏบนพื้นผิวออกไซด์จะต้องมีจำนวนเท่ากันเสมอ จะอย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบลิแกนด์ของฟอสเฟตที่กระทำต่อพื้นผิวของ Al ออกไซด์ หรือแร่ดินเหนียวคาโอลิไนต์นั้น อาจจะให้เห็นได้ดังนี้



ดังนั้นปฏิกิริยาดูดซับของฟอสเฟตไม่ว่าจะเกิดขึ้นกับพื้นผิวออกไซด์ของธาตุ Fe หรือ Al ต่างก็ดำเนินไปในแบบฉบับและลักษณะเดียวกัน หรือคล้ายคลึงกัน กล่าวคือเกิดทั้งโมโนเด้นเตตและไบเด้นเตตที่สลับซับซ้อน และที่น่าสังเกตอีกอย่างก็คือว่าไม่ว่ากรณีใดรูปไบเด้นเตตจะเกิดขึ้น (หรือมีแนวโน้มจะเกิด) กับสารละลายดินที่มี pH ค่อนข้างสูง หรืออีกนัยหนึ่งก็คือว่ารูปโมโนเด้นเตตจะมีการสูญเสียโปรตอน (proton) ที่พื้นผิวของคอลลอยด์ ซึ่งจะมีผลทำให้ pH ของสารละลายดินลดต่ำลงจากเดิมอันเป็นการเพิ่มประจุลบ (negative surface charge) ที่พื้นผิวของออกไซด์ นั่นก็เป็นการชี้ให้เห็นว่าการดูดซับของฟอสเฟตที่เกิดขึ้นกับไฮดรอกไซด์ของ Fe และ Al หรือแร่ดินเหนียวประเภท 1 : 1 จะมีผลทำให้ค่าของ pH ที่จุด P.Z.C ของดินลดลงเนื่องมาจากปฏิกิริยาดูดซับจำเพาะของอออนดังกล่าวแล้ว

ไอโซเทรมปฏิกิริยาดูดซับของฟอสเฟตในดินและบทวิจารณ์ (Phosphate Adsorption Isotherms in Soils and Discussion)

อัตราปฏิกิริยาแบบดูดซับของฟอสเฟตอออนที่ต่อพื้นผิวของคอลลอยด์ดินแตกต่างกันไปตาม

ความเข้มข้นของอออนที่มีอยู่ในสารละลายนั้น ดังนั้นจุดแต่ละจุดที่ได้จากปฏิกิริยาดังกล่าว เมื่อนำมาเขียนเป็นเส้น (plot) ความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของจุดนั้น ก็จะได้เส้นความสัมพันธ์เส้นหนึ่งเรียกเส้นนั้นว่า “เส้นไอโซเทรม” ผลจากการทดลองพบว่าปฏิกิริยาตอนแรกๆ ของฟอสเฟตที่ถูกดูดซับจะดำเนินไปอย่างรวดเร็วและค่อยช้าลงๆ ในตอนหลังขณะที่ความเข้มข้นของฟอสเฟตเพิ่มขึ้นสูงในสารละลายดิน Maljadi et al. (1966) ได้อธิบายว่าในระยะ 2 ขั้น (stage) แรก หรือ 2 ขอบเขต (region) แรกของปฏิกิริยาบนเส้นไอโซเทรมนั้น พื้นผิวของคอลลอยด์ดินจะมีทำเลเหมาะสม (availability of sites) ให้ฟอสเฟตอออนดูดซับได้อย่างน้อย 2 ทำเล (sites) ซึ่งก็ขึ้นอยู่กับหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นส่วนประกอบอยู่ที่ผิวนอกสุด (edge faces) ของคอลลอยด์ นอกจากนั้นแล้วผลการทดลองกับดินบางท้องที่ทางภาคใต้ของประเทศไทยทำให้เข้าใจว่ายังมีทำเลที่ 3 สำหรับให้ฟอสเฟตดูดซับได้อีกด้วย (Sutthithammoh, 1979) นี่ก็เป็นเหตุผลว่าทำไมจุดต่างๆ จากผลการทดลองเมื่อนำมาเขียนเป็นเส้นจึงมักเบี่ยงเบนออกจากเส้นโค้งของไอโซเทรมเมื่อความเข้มข้นของฟอสเฟตในสารละลายดินเพิ่มสูงขึ้น

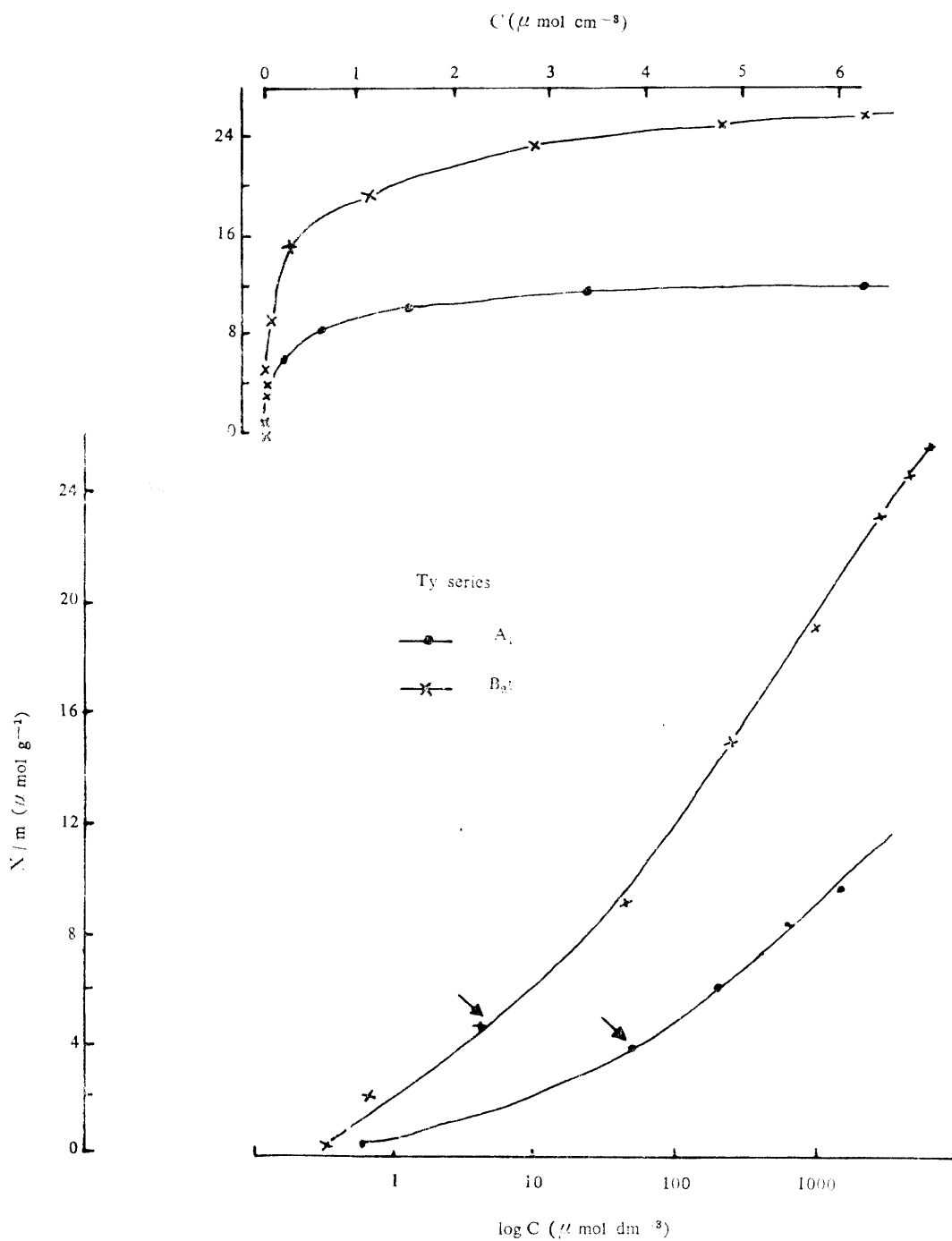


Figure 1 Phosphate sorption isotherms of Red Yellow Podsollic Soils, a plot of X/m against $\log C$, and a direct plot of X/m against C (insert in above).

ภาพที่ 1 เป็นตัวอย่างที่จะแสดงลักษณะของเส้นไอโซเทรมที่ได้จากการเขียนเป็นเส้นที่ต่างกันก็จะได้เส้นโค้งของไอโซเทรมที่ต่างกันจากดินชุดท้ายาง (Ty series) ของชั้นดิน A₁ และชั้นดิน B_{2t} โดยใช้ Freundlich ไอโซเทรมทั้งนี้ ส่วนภาพเล็กข้างบนเป็นการเขียนเส้นแบบง่ายที่สุดเรียกว่าปริมาณ (Quantity) / ความเข้มข้น (intensity) หรือเรียกย่อๆว่า ความสัมพันธ์ Q/I และภาพข้างล่างเป็นการเขียนเป็นเส้นอีกแบบหนึ่งเรียกว่า Bache and Williams โดยการเขียนเป็นเส้นให้ $\frac{X}{m}$ เปรียบเทียบ (vs) กับ log C สำหรับความสัมพันธ์ Q/I นั้นให้ $\frac{X}{m}$ เปรียบเทียบกับ C ในเมื่อ

$$\frac{X}{m} = \text{จำนวน P ที่ถูกดูดซับ } (\mu \text{ โมล/ดิน 1 g})$$

$$C = \text{ความเข้มข้นของ P ในสารละลายดิน } (\mu \text{ โมล/มิลลิลิตร})$$

$$\log C = \text{ความเข้มข้นของ P ในสารละลายดิน } (\mu \text{ โมล/ลิตร})$$

จากเส้นความสัมพันธ์ Q/I จะเห็นว่าเส้นโค้งที่ได้มีการเบี่ยงเบนอย่างเด่นชัดมาก โดยที่ตอนแรกๆ จะมีลักษณะค่อนข้างจะเป็นเส้นตรง อันเป็นการแสดงให้เห็นลักษณะของกระบวนการดูดซับเคมี (chemisorption) เกิดขึ้นในระบบ และจากลักษณะของการเบี่ยงเบนเส้นโค้งก็บ่งบอกถึงการดูดซับที่เกิดขึ้นว่ามีค่าเหมาะสมอยู่อย่างน้อย 2 ค่า สำหรับให้ฟอสเฟตเข้าไปยึดเกาะได้ทั้งระดับต่างกัน สำหรับไอโซเทรมเส้นที่เกิดขึ้นโดย $\frac{X}{m}$ vs log C นั้นควรจะให้ไอโซเทรมเป็นเส้นตรงถ้าหากเป็นไปตามความสัมพันธ์ของ Freundlich การที่ไม่เป็นเช่นนั้นก็เนื่องมาจากสาเหตุที่พลังงานดูดซับจะลดลงเมื่อพื้นผิวของคอลลอยด์ได้ดูดซับฟอสเฟตเพิ่มมากขึ้น จะอย่างไรก็ตามเส้นที่นำมาเขียนขึ้นตาม Freundlich โดยใช้มาตราส่วนลอการิทึม (logarithmic scale) ดังที่ Bache and Williams

(1971) ได้เสนอแนะนั้น มีข้อดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีต่างๆ ของความสัมพันธ์ Q/I กล่าวคือจุดต่างๆ ที่ได้จากการทดลองโดยวิธีที่ไม่ใช้มาตราส่วนลอการิทึมบนเส้นไอโซเทรมจะมารวมกันแน่น จนทำให้ลำบากในการกำหนดจุดแต่ละจุดที่ดำเนินไปในช่วงการปฏิบัติ และบางครั้งอาจจะกระทำไม่ได้เลยโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ความเข้มข้น P ระดับต่ำๆ (ดังภาพที่ 1) ซึ่งผิดกับเส้นไอโซเทรมที่ใช้มาตราส่วนลอการิทึม เพราะจุดเหล่านั้นจะกระจายออกให้เห็นได้อย่างชัดเจนกว่ามาก อีกประการหนึ่งก็คือการไม่ใช้มาตราส่วนลอการิทึมนอกจากจะแสดงให้เห็นถึงลักษณะปฏิกิริยา แล้วก็ไม่สามารถที่จะให้ข้อมูลอะไรเพิ่มเติมที่พอจะเป็นประโยชน์มากนัก แต่ก็เป็นวิธีการเดียวที่สะดวกพอที่จะนำมาใช้ในการเปรียบเทียบให้เห็นถึงลักษณะของฟอสฟอรัสที่ถูกยึดไว้กับที่ใดเป็นอย่างดี ว่าดำเนินไปมากน้อยเพียงไรตามเส้นความสัมพันธ์ Q/I ด้วย เหตุนี้เองการที่จะศึกษาฟอสฟอรัสไอโซเทรมที่ความเข้มข้นต่ำๆ ไม่อาจจะกระทำได้ในขณะที่ใช้วิธีแบบมาตราส่วนลอการิทึมสามารถกระทำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ยกตัวอย่างเช่นสารละลายฟอสฟอรัสที่ความเข้มข้นประมาณ 0.3 ppm ซึ่งถือกันว่าเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเจริญเติบโตของต้นข้าวสาลี (Ozanne and Shaw, 1967) นั้น ก็สามารถที่จะเทียบได้กับดินชุดท้ายาง (Ty) ที่ประมาณ 10 บนมาตราส่วนลอการิทึม ($\mu \text{ mol P dm}^{-3}$) นั่นก็คือที่ความเข้มข้น สมดุลย์ (equilibrium) 3.0 ppm P จะมีค่าประมาณเท่ากับ 2.2 และ 6.1 $\mu \text{ mol P ต่อดิน 1 กรัม}$ ที่ถูกดูดซับอยู่ที่ดินชั้นบน (A₁) และดินชั้นล่าง (B_{2t}) ตามลำดับ ซึ่งก็สามารถนำไปเปรียบเทียบได้กับไอโซเทรมของ Langmuir ที่ region I และ II (ดังจะได้กล่าวต่อไป) นอกจากนั้นแล้วการนำเอาวิธีการ Bache and Williams มาใช้ศึกษาพฤติกรรมของฟอสฟอรัสยังจะให้ประโยชน์ในแง่ของการปฏิบัติอีกด้วย

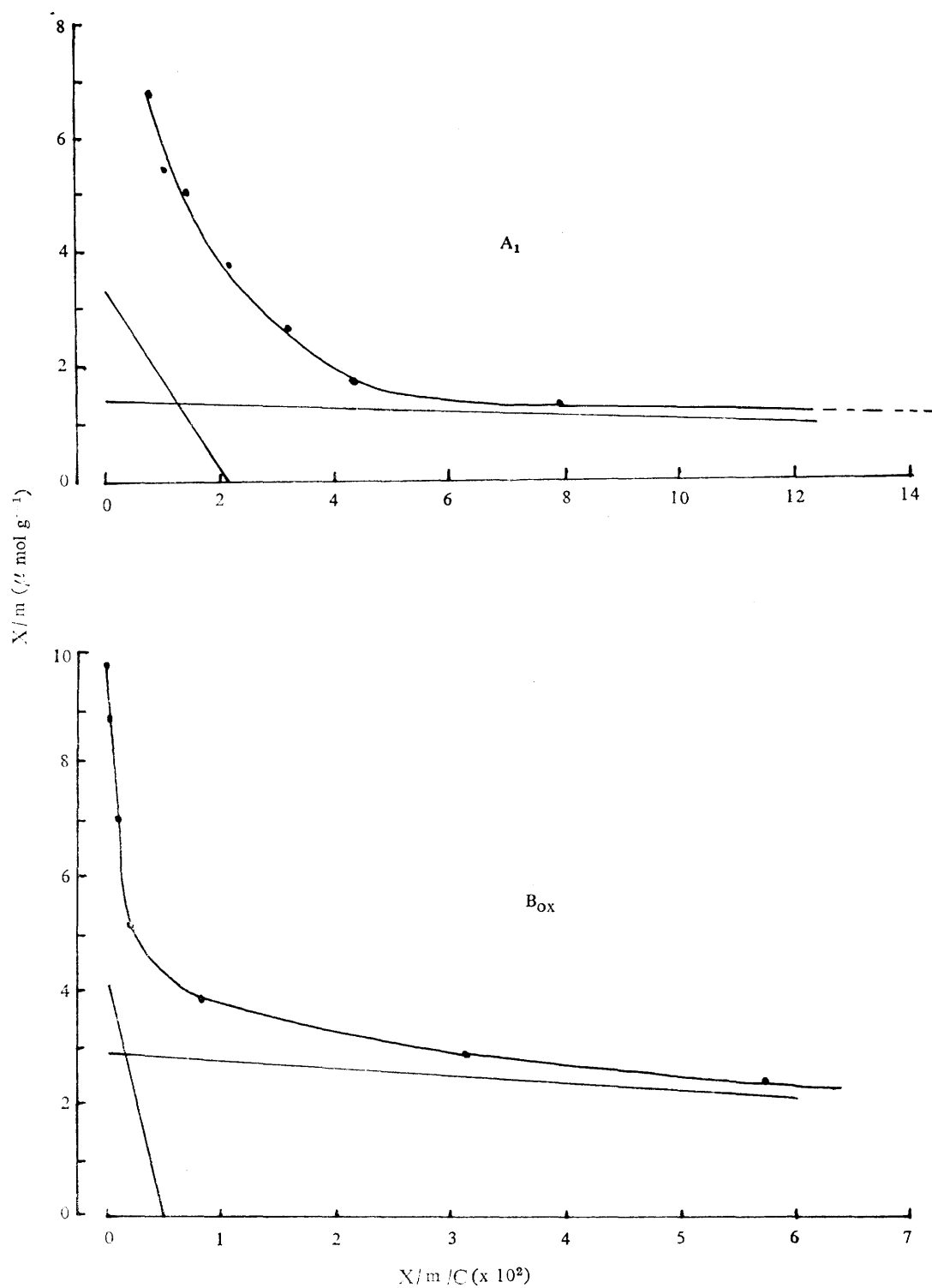


Figure 2 Phosphate adsorption isotherm of Red Yellow Latosols (Sd series) obtained using the binary Langmuir equation.

เพราะตัวเลขที่ได้จะให้ข้อมูลที่เป็นตัวบ่งชี้ระดับดูดซับที่เหมาะสม (critical adsorption index) ของธาตุฟอสฟอรัส ดังจะเห็นจากภาพที่ 1 อีกเช่นกันว่าตัวบ่งชี้ที่ดูดซับไว้ได้ (sorption index) จะมีค่าประมาณ 3.1 และ 6.4 μ mol P ต่อดิน 1 กรัม ที่ดินชั้นบน และดินชั้นล่างตามลำดับ

สำหรับวิธีการแบบ Langmuir ที่จะนำมาใช้ศึกษาพฤติกรรมของฟอสฟอรัสที่ถูกดูดซับในดิน พบว่าการแปลความหมายไอโซเทอมที่ได้มีประโยชน์อย่างยิ่งเมื่อเทียบกับไอโซเทอมตามวิธีการต่างๆ ดังกล่าวข้างต้นทั้งนี้เพราะเหตุว่า (1) ไอโซเทอมที่ได้สามารถบอกให้ทราบถึงค่าการดูดซับสูงสุด (adsorption maxima ซึ่งในทฤษฎีจะเขียนย่อๆ ว่า ค่า “Am”) และค่าของพลังงานแขนของอะตอมจับกัน (bonding energy ซึ่งในทฤษฎีจะเขียนย่อๆ ว่าค่า “Kb”) ของฟอสฟอรัสที่มีต่ออนุภาคของดิน, (2) ไอโซเทอมที่ได้นับว่าเหมาะสมกับสภาพความเป็นจริงตามธรรมชาติของพฤติกรรมฟอสฟอรัสในดิน, และ (3) โดย

ทฤษฎีแล้วผลที่ได้จากการทดลองจะให้ parameter ที่บ่งถึงลักษณะทางกายภาพเคมี (physico-chemistry) อย่างมีนัยสำคัญเกี่ยวกับการดูดซับของฟอสเฟตที่มีต่ออนุภาคพื้นผิวของคอลลอยด์ดิน จะอย่างไรก็ตามตามทฤษฎีของ Langmuir นั้นโดยทั่วไปแล้วไอโซเทอมของเส้นควรจะเป็นเส้นตรง กล่าวคือพลังงานดูดซับ (adsorption energy) ที่พื้นผิวของอนุภาคของดิน ไม่ได้เปลี่ยนแปลงไปตามพื้นผิวครอบคลุม (surface coverage) นั้นๆ หรือตามจำนวนปริมาณฟอสเฟตที่เข้าไปดูดซับ (Olsen and Watanabe, 1957; Syers et al., 1973; Holdford et al., 1974; Giles, 1970; Bache and Williams, 1971, and Rajan and Perrott, 1975)

จากสมการ Langmuir เราสามารถนำมาดัดแปลงเสียใหม่ให้เหมาะสมเพื่อประยุกต์ให้เข้ากับการใช้ศึกษาการดูดซับของฟอสเฟตไอโซเทอมดังนี้

$$C/\frac{X}{m} = \left[\frac{1}{Kb \cdot Am} + \frac{C}{Am} \right]^I + \left[\frac{1}{Kb \cdot Am} + \frac{C}{Am} \right]^{II} + \dots \dots \dots (1)$$

โดยให้ $\frac{X}{m}$ = จำนวนของฟอสเฟตที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของดิน

C = ความเข้มข้นของฟอสฟอรัสที่สมดุลละลาย

Am = adsorption maxima

Kb = constant bonding energy

ความจริงแล้วสมการ (1) ข้างบนนั้นฟอสเฟตไอออนที่เข้าไปยึดเกาะอยู่ที่พื้นผิวของอนุภาคดินเป็นลักษณะทำเลเดียว (single site) กล่าวคือทำเลดูดซับมีลักษณะและคุณสมบัติชนิดเดียวกัน (homogeneous) ทั้งพื้นผิวของทำเลนั้น แต่จากผลการทดลองไอโซเทอมแสดงให้เห็นถึงกรณีศึกษาการดูดซับทางเคมี (potential chemical adsorption) เกิดขึ้น นั่นก็ย่อมหมายความว่าประชากรของทำเล (population of site) ที่แตกต่างกันในการเอื้ออำนวยให้ฟอสเฟตเข้าทำปฏิกิริยา ดังแสดงให้เห็นตามสูตรที่ (1) โดยใช้เครื่องหมาย I และ II (คือการ

ดูดซับของฟอสเฟตที่เกิดขึ้นที่ Region I และ Region II หรือมากกว่านั้น) ดังนั้นถ้าเอาจุดต่างๆ นำมาเขียนเป็นเส้น โดยให้ $C/\frac{X}{m}$ VS C ก็ควรจะให้เป็นเส้นตรง แต่วิธีการนี้ใช้ได้กับฟอสฟอรัสที่มีความเข้มข้นต่ำๆ เท่านั้น คือความเข้มข้นของ P ในสารละลายจะต้องต่ำกว่า 0.5×10^{-4} โมลาร์ ซึ่งจะเห็นว่าที่ระดับความเข้มข้นของ P ระดับนั้นในแง่ทางการเกษตรแล้วไม่ค่อยให้ผลผลิตดังเจตนารมณ์ในทางปฏิบัติที่ต้องการนัก

ด้วยเหตุนี้เอง Langmuir ไอโซเทอม จึงได้ถูกดัดแปลงให้เหมาะสมยิ่งขึ้นไปอีกโดยการนำ

เอา Hofstee's plot มาใช้ร่วม (แต่ยิ่งยากกว่า Langmuir ธรรมดา) จะทำให้เส้นไอโซเทอมที่ได้มีความเหมาะสมและเด่นชัดที่สุด เป็นต้นว่า ถ้าต้องการให้เป็นไอโซเทอมเส้นตรง 2 เส้น ก็ใช้สมการแบบสองส่วน (binary Langmuir isotherm) และที่สำคัญยิ่งไปกว่านั้นก็คือว่า จุด

$$\frac{X}{m} = \left[Am - \frac{X/m}{Kb.C}\right]^I + \left[Am - \frac{X/m}{Kb.C}\right]^{II} \dots\dots\dots(2)$$

คะแนนตัวเลขที่ได้จากผลการทดลองดูดซับของฟอสเฟต เมื่อนำมาเขียนกราฟ โดยให้ $\frac{X}{m}$ vs $\frac{X/m}{C}$ ก็จะได้เส้นไอโซเทอมแบบเส้นตรง 2 เส้น ซึ่งหมายถึงการมี 2 ท่าเลที่ฟอสเฟตจะเข้าไปถูกดูดซับได้

เพื่อความเข้าใจเกี่ยวกับเรื่องนี้จะขอยกตัวอย่างดินชุดสะเดา (Sd series) ดังภาพที่ 2 จะเห็นว่าเส้นไอโซเทอมที่ได้จากการเขียนกราฟเป็นเส้นโค้งที่มีการเบี่ยงเบนออกไปจากทิศทางตาม

ชั้น A_1 : Am^I และ $Am^{II} = 1.4$ และ $3.8 \mu \text{ mol P/g ดิน}$ ตามลำดับ
 Kb^I และ $Kb^{II} = 27.5$ และ $0.7 \text{ ml}/\mu \text{ mol P}$ ตามลำดับ
 Sorption Index = 12

ชั้น B_{ox} : Am^I และ $Am^{II} = 2.9$ และ $4.1 \mu \text{ mol P/g ดิน}$ ตามลำดับ
 Kb^I และ $Kb^{II} = 700$ และ $12.2 \text{ ml}/\mu \text{ mol P}$ ตามลำดับ
 Sorption Index = 2.2

หมายเหตุ : เครื่องหมาย I และ II ระบุถึงท่าเลที่

ข้อมูลหรือตัวเลขดังกล่าวข้างบนแสดงว่าดินชั้นบน (A_1) การดูดซับของธาตุฟอสฟอรัส (Am^I) ที่ Region I น้อยกว่าการดูดซับของธาตุฟอสฟอรัส (Am^{II}) ที่ Region II แต่พลังงานแวนของอะตอมที่ Region I (คือ Kb^I) มีมากกว่าใน Region II (คือ Kb^{II}) ค่าต่างๆดังตัวอย่างนี้เป็นกรบอกให้ทราบถึงสภาพข้อเท็จจริงของฟอสฟอรัสในดินว่าถูกดูดซับไว้มากน้อยเพียงไร และถูกยึดด้วยแรงที่เหนียวแน่นต่างกันแค่ไหน

สำหรับภาพที่ 3 นั้นก็เป็นปรากฏการณ์อีกอย่างหนึ่งที่บ่งถึงกลไกปฏิกิริยาดูดซับของฟอส-

ที่ทำการทดลองต่างๆ สามารถจะกระทำได้ ตั้งแต่ความเข้มข้นของ P ในสารละลายต่ำสุดไปจนถึงสูงสุดตามต้องการ ดังนั้นจากสมการ (1) ก็สามารถนำมาแก้ไขใหม่ โดยสมมติให้ในระบบใหม่ 2 ท่าเลประชากร (2 population sites) ดังนี้

จุดต่างๆที่ได้จากผลของการทดลอง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าท่าเลที่ยึดเกาะ (bonding site) ของฟอสเฟตบนพื้นผิวของคอลลอยด์ดินในระบบเกิดขึ้นในลักษณะที่ต่างกันอยู่อย่างเห็นได้ชัด 2 ชนิด ดังจะสังเกตได้จากเส้นตรง 2 เส้น ที่อยู่ใต้เส้นโค้งไอโซเทอม (โดยการแก้สมการแบบกราฟ) ลักษณะของไอโซเทอมไม่ว่าจะเป็นดินชั้นบน (A_1) หรือดินชั้นล่าง (B_{ox}) ต่างก็เปลี่ยนไปตามแบบฉบับในแนวเดียวกัน และจากผลการทดลองนี้พอสรุปเป็นตัวอย่างได้ว่า

Region I และ II ตามลำดับ

ฟอสฟอรัสในแง่ที่เกี่ยวกับท่าเลต่างๆ ของการดูดซับที่ต่างกัน ตามสภาพดินชุดพัทลุง (Pt series) ชนิดของเส้นโค้งไอโซเทอมไม่ว่าจะเป็นดินชั้นล่าง (B_{21}) หรือดินชั้นบน (A_1) ต่างก็เปลี่ยนไปในลักษณะที่คล้ายตามเหมือนกันเกือบทั้งสิ้น (ลูกศรชี้หมายถึงตำแหน่ง adsorption maxima ที่ Region I และ II) จากเส้นไอโซเทอมจะพบว่า หากการถูกดูดซับของฟอสฟอรัสเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ pH ในสารละลายเพิ่มขึ้นตามไปด้วยจนเกือบจะพูดได้ว่าตลอดช่วง Region I และ II และข้อที่น่าสังเกตก็คือว่าช่วง Region I การดูดซับฟอสฟอรัสมิ่แนวโน้มน่าจะเกิดขึ้นอย่าง

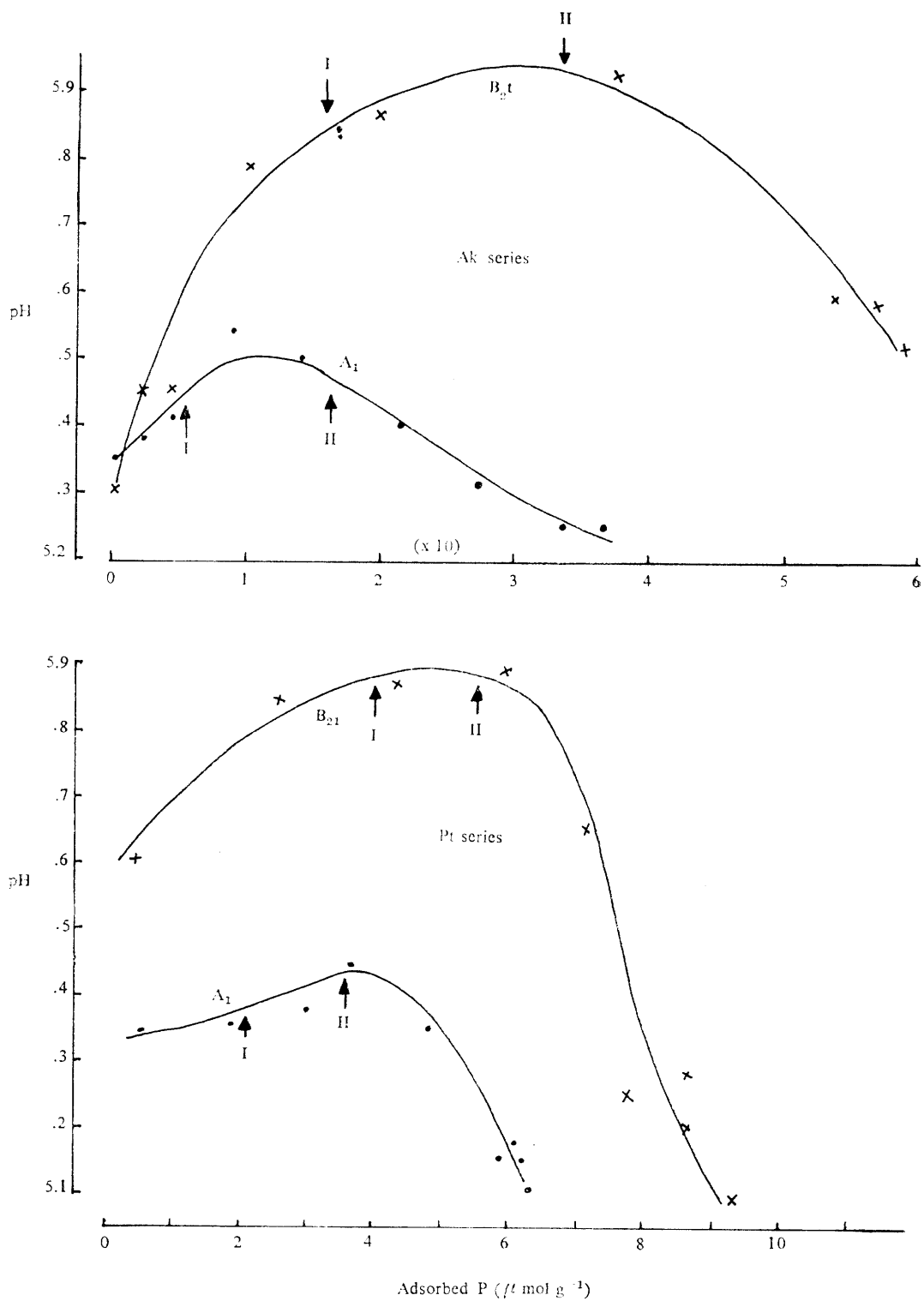


Figure 3 Relationships between equilibrium solution pH and amount of adsorbed phosphate.

รวดเร็วกว่าใน Region II คือเกิดขึ้นในแบบไบเดินเตต และติดตามด้วยโมโนเดินเตตในระยะต่อมาที่ Region II และเมื่อพ้น Region II ไปแล้วค่าของ pH จะเริ่มค่อยๆ ลดลง (ลดลงเร็วกว่าตอน pH เพิ่มขึ้นที่ Region I และ II) ส่วนไอโซเทรมของดินชุดอ่าวลึก (Ak series) ดังแสดงในภาพตอนบนก็เป็นปรากฏการณ์ที่ดำเนินไปในลักษณะเดียวกันกับ Pt series แทบทั้งสิ้น

ในขณะที่การดูดซับของฟอสเฟตยังคงดำเนินต่อไปเรื่อยๆ เนื่องจากความเข้มข้นของธาตุ P ในสารละลายดินเพิ่มขึ้น) อันเนื่องมาจากโครงสร้างซิลิเกตถูกแทนที่หรือโพลีเมอร์โครงสร้างของไฮดรอกไซด์ถูกทำลายโดยฟอสเฟตอย่างใดอย่างหนึ่งหรือทั้งสองอย่างจะไม่มีผลทำให้ pH ในสารละลายดินลดลงจากเดิมเรื่อยๆ ดังนั้นปรากฏการณ์ของไอโซเทรมดังกล่าวนี้จะเป็นเครื่องบ่งชี้หรือชี้แนะว่าเมื่อ adsorption maxima ใน Region II ได้ดำเนินไปจนหมดสิ้นแล้ว ถ้าความเข้มข้นของธาตุ P ยังคงเพิ่มขึ้นอีกต่อไปแล้วจะมีผลให้โครงสร้างออกไซด์ต่างๆ เกิดการจัดรูปแบบของมันเองขึ้นมาใหม่อีกครั้งหนึ่ง (disorganization) อันมีผลทำให้เกิดทำเลชนิดใหม่ขึ้นมาให้ฟอสเฟตเข้าทำการดูดซับได้ต่อไป ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าการดูดซับของฟอสเฟตช่วงหลังสุด (คือที่ความเข้มข้น P สูงมาก) ก็คือเป็น Region III นั่นเอง ดังที่สังเกตพบในภาพที่ 2 โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ดินชั้นล่าง (Box) เส้นโค้งไอโซเทรมเกือบจะเป็นเส้นตรงที่อยู่ในแนวตั้ง หรือตามภาพที่ 3 เมื่อพ้น Region II ไปแล้วเส้นโค้งไอโซเทรมจะลดลงอย่างรวดเร็วซึ่งในช่วงเหล่านี้ปริมาณของซิลิเกตและอะลูมิเนียมออกไซด์ (หรือซิลิเฟตถ้ามี) จะถูกปลดปล่อยให้ออกมาอยู่ในสารละลายดินเสียเป็นส่วนใหญ่ และผลที่ตามมาก็คือทำให้ไฮโดรเจน-ออกไซด์ในสารละลายดินเพิ่มขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- Arnold, P.W. 1977. Soil science and the search for unifying concepts. *Jour. Soil Sci.* 28 (3) : 393-402.
- Bache, B.W. and E.W. Williams. 1971. A phosphate sorption index for soils. *Jour. Soil Sci.* 22 (3) : 289-301.
- Giles, C.H. 1970. Interpretation and use of sorption isotherms. Sorption and transport processes in soils. S.C.I. Monograph No. 37 : 15-32.
- Hingston, F.J., A.M. Posner, and J.P. Quirk. 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I The role of proton in determining adsorption envelopes. *Jour. Soil Sci.* 23 : 177-192.
- Hingston, F.J., A.M. Posner, and J.P. Quirk. 1974. Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anion from hydrous oxide surfaces. *Jour. Soil Sci.* 25 : 16-22.
- Hsu, P.H. and D.A. Rennie. 1962. Reaction of phosphate in alumina system. I. Adsorption of phosphate by X-ray amorphous alumina oxide. *Can. Jour. Soil. Sci.* 42 : 197-209.
- Holdford, I.C.R., R.W.M. Wedderburn, and G.E. Mattingly. 1974. A Langmuir two surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *Jour. Soil Sci.* 25 (2) : 242-255.
- Kinniburgh, D.G., J.K. Syers, and M.L. Jackson. 1975. Specific adsorption of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39 : 464-470.
- Laverdiere, M.R., R.M. Weaver, and A.D. Avignon. 1977. Characteristics of the mineral constituents of some

- albic horizons as related to their charge properties. *Can. Jour. Soil Sci.* 57 : 349-358.
- Mekaru, T. and G. Uehara. 1972. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36 : 296-300.
- Muljadi, D., A.M. Posner, and J.P. Quirk. 1966a. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. Part I. Isotherm and the effect of pH on adsorption. *Jour. Soil Sci.* 17 (2) : 212-229.
- Muljadi, D., A.M. Posner, and J.P. Quirk. 1966b. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. Part II. The location of adsorption sites. *Jour. Soil Sci.* 17 (2) : 230-238.
- Muljadi, D., A.M. Posner, and J.P. Quirk. 1966c. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. Part III. Effect of temperature on adsorption. *Jour. Soil Sci.* 17 (2) : 238-247.
- Ozanne, P.G. and T.C. Shaw. 1967. Phosphate sorption by the soil as a measurement of phosphate requirement of pasture growth. *Aust. Jour. Agric. Res.* 18 : 601-612.
- Olsen, R.S. and F.S. Watanabe. 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maxima of soils and measured by the Langmuir Isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 21 : 144-149.
- Praffitt, R.L., R.J. Atkinson, and R.C. Smart. 1975. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39 : 837-41.
- Rajan, S.S.S., K.W. Perrott, and W.H. Saunders. 1974. Identification of phosphate reactive sites of hydrous alumina from proton consumption during the phosphate adsorption at constant pH values. *Jour. Soil Sci.* 25 : 348-447.
- Rajan, S.S.S., and W.H. Saunders. 1975. Phosphate adsorption by synthetic amorphous aluminosilicate. *Jour. Soil Sci.* 26 (3) : 257-266.
- Rajan, S.S.S., 1975. Adsorption of divalent phosphate on hydrous aluminium oxides. *Nature.* 235 : 434-436.
- Rajan, S.S.S., and R.L. Fox. 1975. Phosphate adsorption by soils. II. Reaction in tropical acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39 : 846-851.
- Syers, L.K., M.G. Browman., G.W. Smillie, and R.B. Corey. 1973. Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir Adsorption Equation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37 : 358-363.
- Sutthithammoh, K. 1979. The behaviour of phosphorus and potassium in soils of the Krabi province of Thailand. Ph.D. Thesis, Newcastle-University.