เปรียบเทียบวิธีวิเคราะห์หาปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในปุ๋ยเคมี ปุ๋ยอินทรีย์เคมี และปุ๋ยหินฟอสเฟตด้วยวิธีโดยตรงและวิธีโดยอ้อม

Comparison analysis of available phosphorus in chemical fertilizers organic fertilizers and Rock Phosphates by Direct extraction and Indirect method

เจนจิรา เทเวศร์วรกุล *ศุภากร ดวนใหญ่* *จริยา วงศ์ตรี*
Janejira Teweswarakul *Supakorn Duanyai* *Jariya Wongtree*

กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี กองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

ABSTRACT

Comparison of available phosphorus (%AVP_2O_5) in low (0-1%) medium (1-2%) high (>2%) %CIP_2O_5 in chemical fertilizers, chemical organic fertilizers as bone meal low (0-1%) medium (1-2%) high (>2%) and rock phosphates low (<20%) medium (20%) high (>20%) between Direct extraction method (AOAC 993.31) and 2 methods of Indirect Extraction Method (%TP_2O_5-%CIP_2O_5) were 1.10.01 and AOAC 963.03 found that %AVP_2O_5 (1.10.01) and %AVP_2O_5 (AOAC 963.03) were similary. In Chemical organic fertilizers: AOAC 963.03 < 1.10.01 < AOAC 993.31 %AVP_2O_5(1.10.01) and %AVP_2O_5(AOAC 963.03) were significantly. %AVP_2O_5(AOAC 963.03) were similary to %AVP_2O_5(AOAC 993.31) In Phosphate Rock: %AVP_2O_5(1.10.01) and %AVP_2O_5(AOAC 963.03) were similary. %AVP_2O_5(AOAC 993.31) were significantly both ($P<0.05$). Classified on 4 level % Relative AVP_2O_5 and kind of phosphate fertilizer : Chemical fertilizer (%Relative AVP 80-100%) Chemical Organic fertilizer (%Relative AVP 80-100%) Chemical Organic fertilizer (%Relative AVP 40-60%) that were high correlated with %AVP (1.10.01,AOAC 963.03) and %TP (>90%) as %AVP (AOAC 993.31) were correlated 77 84 and 91% Phosphate Rock (%Relative AVP 10.44-17.41%), were not corrleted with %AVP from all and %TP (20,17 and 11%) Study on Sample preparation P-fraction amount of P and critiria of availability found that AOAC 963.03 was suitable for analysis of P in All P fertilizers. %AVP_2O_5 (1.10.01) and %AVP_2O_5 (AOAC 963.03) were high correlated more than 90% in Chemical and Chemical Organic Fertilizers (%Relative AVP_2O_5 80-100), more than 80% in Rock Phosphate (%Relative AVP_2O_5 10.44-17.41) and more than 70 % in Chemical Organic fertilizer (%Relative AVP_2O_5 40-60). %AVP_2O_5 (AOAC 963.03) and %AVP_2O_5 (AOAC 993.31) were high correlated more than 80% in Rock Phosphate (%Relative AVP_2O_5 10.44-17.41) and Chemical Organic fertilizer (%Relative AVP_2O_5 40-60), more than 70% in Chemical Fertilizer (%Relative AVP_2O_5 80-100) and more than 60% in Chemical Organic fertilizer (%Relative AVP_2O_5 40-60).

Keyword : available phosphorus(%AVP_2O_5) 1.10.01 method AOAC 963.03 AOAC 993.31

บทคัดย่อ

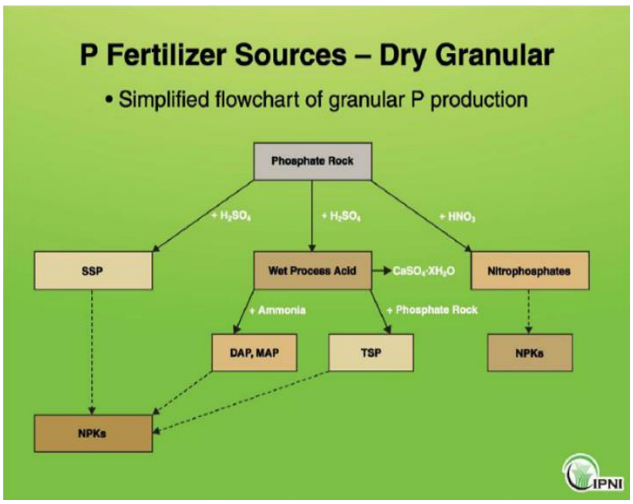
จากการเปรียบเทียบปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ (%AVP_2O_5) ในปุ๋ยเคมี ที่มี %CIP_2O_5 ระดับต่ำ (0-1%) กลาง (1-2%) และสูง (>2%) ปุ๋ยอินทรีย์เคมีที่มี %CIP_2O_5 ระดับต่ำ (0-1%) กลาง (1-2%) และสูง (>2%) ปุ๋ยหินฟอสเฟตที่มี %CIP_2O_5 ระดับต่ำ (<20%) กลาง (20%) และสูง (>20%) ด้วยวิธีสกัดโดยตรง (AOAC 993.31) และวิธีโดยอ้อม ได้จากผลต่างของปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมด (%TP_2O_5) กับปริมาณฟอสฟอรัสที่ไม่ละลายในสารละลายแอมโมเนียมซิเตรท (%CIP_2O_5) 2 วิธี คือ วิธี 1.10.01 และวิธี AOAC 963.03 พบว่า %AVP_2O_5 ในปุ๋ยเคมีที่มี %CIP_2O_5 ต่ำ (0-1%) กลาง (1-2%) และสูง (>2%) ที่วิเคราะห์โดยวิธี 1.10.01 และ AOAC 963.03 ไม่แตกต่างกัน ในขณะที่ วิเคราะห์ด้วยวิธี AOAC 993.31 นั้นให้ %AVP_2O_5 ในระดับที่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ($P<0.05$) %AVP_2O_5ในปุ๋ยอินทรีย์เคมี AOAC 963.03 < 1.10.01 < AOAC 993.31 พบความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($P<0.05$) ของวิธี 1.10.01 และ AOAC 963.03 แต่ไม่พบความแตกต่างระหว่างวิธี AOAC 963.03 และ AOAC 993.31 %AVP_2O_5 ในปุ๋ยหินฟอสเฟตที่วิเคราะห์โดย1.10.01 และ AOAC 963.03 นั้นไม่แตกต่างกัน ในขณะที่ วิธีทั้ง 2 นั้น ให้ความแตกต่างกันกับ AOAC 993.31 อย่างมีนัยสำคัญ ($P<0.05$) ศึกษา % Relative AVP_2O_5 ของตัวอย่างทั้งหมด สามารถจำแนกตัวอย่างได้เป็น 4 กลุ่มคือ ปุ๋ยเคมี (%Relative AVP_2O_5 80-100%) ปุ๋ยอินทรีย์เคมี (%Relative AVP_2O_5 80-100%) ปุ๋ยอินทรีย์เคมี (%Relative AVP_2O_5 40-60%) ให้สหสัมพันธ์ระหว่าง %AVP_2O_5 และ %TP ในวิธี 1.10.01 และ AOAC 963.03 มากกว่าร้อยละ 90 ขณะที่ 993.31 ให้สหสัมพันธ์ร้อยละ 77 84 และ 91 ตามลำดับ และปุ๋ยหินฟอสเฟต ให้สหสัมพันธ์ระหว่าง %AVP_2O_5 และ %TP ในวิธี 1.10.01 AOAC 963.03 และ AOAC 993.31 เพียงร้อยละ 20 17 และ 11 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาระยะเวลาการเตรียมตัวอย่าง รูปและปริมาณฟอสฟอรัสที่วิเคราะห์ได้ รวมทั้งการผ่านเกณฑ์ความเป็นประโยชน์ พบว่า วิธี AOAC 963.03 มีความเหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในปุ๋ยเคมี ปุ๋ยอินทรีย์เคมีและปุ๋ยหินฟอสเฟต พบสหสัมพันธ์ระหว่าง %AVP_2O_5 (1.10.01) และ %AVP_2O_5 (AOAC 963.03) มากกว่าร้อยละ 90 ในปุ๋ยเคมีและอินทรีย์เคมีที่มี %Relative AVP_2O_5 80-100% มากกว่าร้อยละ 80 ในปุ๋ยหินฟอสเฟต ที่มี %Relative AVP_2O_5 10.44-17.41% และ มากกว่าร้อยละ 70 ในปุ๋ยอินทรีย์เคมีที่มี %Relative AVP_2O_5 40-60% พบสหสัมพันธ์ระหว่าง %AVP_2O_5 (AOAC 963.03) และ %AVP_2O_5 (AOAC 993.31) มากกว่าร้อยละ 80 ในปุ๋ยหินฟอสเฟต (%Relative AVP_2O_5 10.44-17.41%) และปุ๋ยอินทรีย์เคมี (%Relative AVP_2O_5 40-60%) มากกว่าร้อยละ 70 ในปุ๋ยเคมี (%Relative AVP_2O_5 80-100%) และมากกว่าร้อยละ 60 ในปุ๋ยอินทรีย์เคมี (%Relative AVP 80-100%)

คำหลัก : ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ วิธี 1.10.01 วิธี AOAC 963.03 วิธี AOAC 993.31

คำนำ

ปุ๋ยฟอสฟอรัส (Phosphorus fertilizers) คือ ปุ๋ยที่ให้ธาตุฟอสฟอรัสและธาตุนี้อยู่ในรูปของสารประกอบฟอสเฟตในรูปของแอนไอออนกรดฟอสฟอริกหรือเกลือฟอสเฟตต่างๆ (ยงยุทธ, 2556) รูปของปุ๋ยฟอสฟอรัส แบ่งตามการละลายในสารละลายแอมโมเนียมซิเตรท (Diaz *et al*., 2011) ออกเป็น 3 ชนิด คือ **Water Soluble P (WSP)** : ปุ๋ยที่ประกอบด้วย monocalcium phosphates : CaH_2PO_4 (Mulanula and Oggema, 1978) เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งเป็นรูปของฟอสฟอรัสที่สามารถละลายน้ำได้และพืชนำไปใช้ได้ทันที (Diaz *et al*., 2011) ได้แก่ Single superphosphate (16-18 % P_2O_5) ,Double superphosphate (32 % P_2O_5), Triple superphosphate (46-48 % P_2O_5) **Citrate Soluble P (CSP)** : ปุ๋ยที่ประกอบด้วย dicalciumphosphate : $CaHPO_4$ (Mulanula and Oggema, 1978) เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งเป็นรูปของฟอสฟอรัสที่ไม่ละลายน้ำแต่สามารถละลายได้ในสารสกัด เช่น สารละลายแอมโมเนียมซิเตรทที่เป็นกลาง (Diaz *et al.*, 2011) ได้แก่ Basic slag (14-18% P_2O_5), Dicalcium phosphate (34-39% P_2O_5), Rhenania phosphate (23-26% P_2O_5) **Citrate Insoluble P (CIP)** : ปุ๋ยที่ประกอบด้วย Tricalciumphosphate : $Ca_3(PO_4)_2$ (Mulanula and Oggema, 1978) เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งเป็นรูปของฟอสฟอรัสที่ไม่ละลายน้ำและในสารละลายแอมโมเนียมซิเตรทที่เป็นกลาง

(Diaz *et al*., 2011) การวิเคราะห์หา CIP มีประโยชน์ในแง่ของการจัดการปุ๋ย ปุ๋ยเคมีและปุ๋ยอินทรีย์เคมีที่มีส่วนผสมระหว่างเคมีและปุ๋ยอินทรีย์ โดยทั่วไปจะพบรูป CIP ปริมาณน้อยมาก มีเพียงปุ๋ยที่สำคัญบางชนิด (Ramauniversity, 2021) ได้แก่ ปุ๋ยหินฟอสเฟต มีลักษณะสำคัญคือ ไม่พบรูปของการละลายน้ำ มี CSP ประมาณ 3% P_2O_5 ที่เหลือจะอยู่ในรูปของ CIP ประมาณ 33-36 %CIP_2O_5 ปุ๋ยกระดูกที่ยังไม่ผ่านกรรมวิธี (Raw bone meal) โดยเก็บตัวอย่าง ผึ่งให้แห้ง จากนั้นจึงทำการบดและร่อนผ่านตะแกรง ซึ่งให้ไนโตรเจนทั้งหมด 3 % ฟอสฟอรัสทั้งหมด 20% และ %AVP_2O_5 ใน 2% citric acid 8% ปุ๋ยกระดูกที่ผ่านกรรมวิธีแล้ว (Steam bone meal) โดยต้มตัวอย่างภายใต้ความดัน มีผลทำให้ไขมันและไนโตรเจนบางส่วนถูกกำจัดออกไป และปริมาณฟอสเฟตในตัวอย่างเพิ่มขึ้น ส่งผลให้มีฟอสฟอรัสทั้งหมด 22% และพบ %AVP_2O_5 ใน 2% citric acid ถึง16% ปุ๋ยแอมโมเนียมฟอสเฟต ค่า CIP เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิต ในขั้นตอนที่มีการเติมแอมโมเนียลงไปในปฏิกิริยา (Jacob *et al*.,1930) มีผลทำให้เกิดรูป (Al,Fe)$NH_4HF_2PO_4$ (Akiyama and Ando, 1972) ซึ่งไม่ละลายในสารละลายแอมโมเนียมซิเตรทและสามารถเปลี่ยนรูปเป็น $NH_4H_2PO_4$ มีเสถียรภาพที่อุณหภูมิ 155 °C ปุ๋ยซุปเปอร์ฟอสเฟตบางชนิด ค่า CIP เป็นผลมาจาก Filler ที่เติมลงไป ได้แก่ ปูนขาว หรือ โดโลไมท์ ซึ่งทำให้ความเป็นประโยชน์ของปุ๋ยลดลง (Hignett and Brabson, 1961)



ภาพที่ 1 การผลิตปุ๋ยฟอสเฟต
ที่มา : International Plant Nutrition, 2010

ปุ๋ยฟอสฟอรัสเตรียมโดยใช้หินฟอสเฟตเป็นวัตถุดิบในการผลิต เมื่อมีการเติมกรดซัลฟิวริกเข้าไปจะได้กรดฟอสฟอริกและยิปซัมออกมา นำไปผลิตปุ๋ยแอมโมเนียมฟอสเฟตโดยการเติมแอมโมเนียเข้าไปในกรดฟอสฟอริกที่ได้จะได้ปุ๋ยไดแอมโมเนียมฟอสเฟตและโมโนแอมโมเนียมฟอสเฟต กรดฟอสฟอริคบางส่วนนำไปทำปฏิกิริยากับหินฟอสเฟตได้ปุ๋ยทริปเปิ้ลซุปเปอร์ฟอสเฟต และเมื่อเติมกรดซัลฟิวริกในปริมาณที่มากเกินพอทำให้ได้ปุ๋ยซุปเปอร์ฟอสเฟต (SSP) และการล้างหินฟอสเฟตด้วยกรดไนตริกทำปุ๋ยไนโตรฟอสเฟตซึ่งสามารถที่จะนำมาใช้เป็นแม่ปุ๋ยในการผลิตปุ๋ยเชิงผสม (NPKs) สูตรต่างๆ ต่อไป

ในการเตรียมปุ๋ยเคมีเพื่อให้ได้น้ำหนักครบ 100 กิโลกรัม จำเป็นต้องมีการเติมสารเติมแต่ง (Filler) ปุ๋ยลงไปด้วย ส่งผลต่อรูปความเป็นประโยชน์ของปุ๋ยเคมีโดยเฉพาะฟอสฟอรัส ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีวิธีวิเคราะห์ที่เหมาะสมเพื่อหาผลกระทบจากการเติมสารดังกล่าว ว่าในปุ๋ยชนิดนั้นๆ จะมีการเติมสารเติมแต่งในปริมาณที่มากเกินไป อาจมีผลทำให้รูปความเป็นประโยชน์ของฟอสฟอรัสอยู่ในระดับต่ำกว่าเกณฑ์ที่กำหนด เมื่อนำไปผลิตเป็นปุ๋ยสูตรอื่นๆต่อไป อาจมีผลทำให้ปุ๋ยนั้นไม่ได้มาตรฐานตามที่กำหนด เนื่องจากการรายงานความเป็นประโยชน์ของธาตุอาหารฟอสฟอรัสในปุ๋ยเคมี ปุ๋ยอินทรีย์เคมีและปุ๋ยหินฟอสเฟต ต้องรายงานในรูปของฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ ซึ่งสามารถทำได้ 2 วิธี คือ

1. การวิเคราะห์โดยอ้อม (Indirect method) ด้วยวิธี AOAC 960.02 ซึ่งเป็นการหาผลต่างจากปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมด (AOAC 957.02) และปริมาณฟอสฟอรัสที่ไม่ละลายในสารละลายแอมโมเนียมซิเตรท (AOAC 963.03) ซึ่งทางห้องปฏิบัติการได้ประยุกต์หลักการดังกล่าวมาใช้งานพร้อมทั้งปรับลดขั้นตอนการล้างในส่วนของ ฟอสฟอรัสที่ละลายน้ำออก (1.10.01)

2. การวิเคราะห์โดยตรง (Direct Extraction Method) ด้วยวิธี AOAC 993.31 ซึ่งเป็นการหาปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ได้โดยการสกัดเอารูปของฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ออกมาด้วยสารละลายแอมโมเนียมซิเตรทที่มีส่วนผสมของอีดีทีเอเข้าไป เพื่อให้การละลายฟอสฟอรัสเกิดได้มากขึ้นในปุ๋ยที่มีรูปของแคลเซียมไตรฟอสเฟตสูง เช่น ปุ๋ยกระดูกและปุ๋ยหินฟอสเฟต โดยวิธีทั้งสองนี้ถูกกำหนดไว้ในวิธีมาตรฐานการวิเคราะห์ปุ๋ยของ AOAC (AOAC, 2016) มีความยากง่ายในการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน โดยการวิเคราะห์โดยอ้อมนั้นต้องวิเคราะห์หาปริมาณฟอสฟอรัสทั้งหมดและปริมาณฟอสฟอรัสที่ไม่ละลายในสารละลายแอมโมเนียมซิเตรท มีขั้นตอนการย่อยตะกอนด้วยกรดเข้มข้น ขณะที่วิธีการวิเคราะห์โดยตรง (AOAC 993.31) นั้นสามารถทำสกัดหาปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในตัวอย่างปุ๋ยได้โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการย่อย จึงเป็นไปได้ว่าหากวิธีทั้งสองให้ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในปุ๋ยเคมี ปุ๋ยอินทรีย์เคมีและหินฟอสเฟตไม่แตกต่างกัน สามารถที่จะพัฒนาวิธีวิเคราะห์ไปเป็นการสกัดปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ได้โดยตรง โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการย่อยตะกอนด้วยกรดเข้มข้น แต่ทั้งนี้ยังไม่พบหลักฐานการเปรียบเทียบปริมาณฟอสอรัสที่เป็นประโยชน์จากการวิเคราะห์โดยตรงและโดยอ้อมในปุ๋ยเคมี ปุ๋ยอินทรีย์เคมีและปุ๋ยหินฟอสเฟต การศึกษาสหสัมพันธ์ของวิธีการวิเคราะห์ ทั้งนี้เพื่อให้ได้มาซึ่งวิธีวิเคราะห์ที่ถูกต้อง แม่นยำ และเหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในปุ๋ยเคมี ปุ๋ยอินทรีย์เคมีและปุ๋ยหินฟอสเฟต เป็นการยกระดับห้องปฏิบัติการทั้งภาครัฐและเอกชนให้เป็นมาตรฐานสากลต่อไป

วิธีดำเนินการ

1. **เตรียมวัสดุอุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์ ได้แก่** เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง, เครื่อง Hot plate, เครื่อง UV-Visible spectrophotometer, Suction pump, Shaker water bath, เครื่องแก้วและวัสดุอื่นๆที่ใช้ในการวิเคราะห์
2. **เตรียมสารเคมีสำหรับการวิเคราะห์ ได้แก่** Ammonium hydroxide 28 - 29% NH_3(NH_4OH), Ammonium metavanadate(NH_4VO_3), Ammonium molybdate[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$], Citric acid ($C_6H_8O_7 . H_2O$), Nitric acid 69 - 70% (HNO_3), Perchloric acid 69 - 72% ($HClO_4$), Potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) AR grade ทั้งหมด
3. **เตรียมตัวอย่างปุ๋ย** โดยมีกรรมวิธีทดลอง : แผนการทดลองเป็นแบบ CRD 3 ซ้ำมีขั้นตอนการศึกษา ดังนี้
   3.1 เตรียมตัวอย่างปุ๋ยเคมี โดยใช้ระดับ %CIP$_2O_5$ เป็นเกณฑ์ ดังนี้ ปุ๋ยเคมีที่มี %CIP$_2O_5$ ที่ระดับต่ำ 0-1% กลาง 1-2 % สูง > 2.0%
   3.2 เตรียมตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์เคมี โดยใช้ระดับ %CIP$_2O_5$ เป็นเกณฑ์ ดังนี้ ปุ๋ยอินทรีย์เคมีที่มี %CIP$_2O_5$ ที่ระดับต่ำ 0-1% กลาง 1-2 % สูง > 2%
   3.3 เตรียมตัวอย่างปุ๋ยหินฟอสเฟต โดยใช้ระดับ %CIP$_2O_5$ เป็นเกณฑ์ ดังนี้ ปุ๋ยหินฟอสเฟตที่มี %CIP$_2O_5$ ที่ระดับต่ำ <20 % กลาง 20 % สูง >20 %
4. **เปรียบเทียบ %AVP$_2O_5$** ในปุ๋ยเคมี ปุ๋ยอินทรีย์เคมีและปุ๋ยหินฟอสเฟตที่มี %CIP ต่ำ กลางและสูง จาก 3 วิธีวิเคราะห์ คือ
   4.1 **Indirect Extraction Method** : วิธีมาตรฐาน AOAC 963.03
   4.2 **Indirect Extraction Method** : วิธีประการศกระทรวงฯ (1.10.01)
   4.3 **Direct Extraction Method** : วิธีมาตรฐาน AOAC 993.31
5. **ทำการวิเคราะห์ทางเคมี** หา %TP, %CIP$_2O_5$ โดยวิธี 4.1, 4.2 และ %AVP$_2O_5$ โดยวิธีในข้อ 4.3 โดยวิธี Spectrophotometric Molybdovanadophosphate Method (960.03D) เพื่อคำนวนหาปริมาณ Available P บันทึกข้อมูล
6. **เปรียบเทียบปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์จากทั้ง 3 วิธี** ด้วยโปรแกรมทางสถิติ อภิปรายและสรุปผล

ระยะเวลา เริ่มต้น เดือน ตุลาคม 2562 สิ้นสุด เดือน กันยายน 2564

สถานที่ทำการทดลอง

ห้องปฏิบัติการกลุ่มงานวิจัยระบบตรวจสอบคุณภาพปุ๋ย กลุ่มวิจัยเกษตรเคมี
กองวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร กรมวิชาการเกษตร

ผลการทดลองและวิจารณ์

จากการศึกษาพบว่าปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในปุ๋ยเคมี (% Available Phosphorus : %AVP_2O_5)

ตารางที่ 1 %AVP_2O_5 at Low %CIP_2O_5 (0-1%) Medium %CIP_2O_5 (1-2%) and High %CIP_2O_5 (>2%) in Chemical Fertilizers by 3 method

Lab No.	Formulas	%AVP_2O_5		
		Indirect Method		Direct Method
		1.10.01	AOAC 963.03	AOAC 993.31
Chemical Fertilizers : Low %CIP_2O_5 (0-1%)				
63I 923	29-9-9	9.7	9.6	9.9
62I 1342	13-13-21	9.6	12.7	10.5
63I 173	12-12-17	11.7	11.5	7.4
63I 80	16-20-0	19.9	19.7	11.5
62I 1460	16-20-0	20.6	20.6	19
62I 2493	16-20-0	20.8	20.7	18.9
62I 1869	20-20-0	19.6	19.5	17.4
63I 212	0-42-0	44.5	44.8	17.3
62I 2524	17-45-0	46.7	46.2	44.4
63I 342	17-45-0	46.9	46.6	18.7
63I 343	17-45-0	45.9	45.4	18.8
63I 729	18-46-0	45.6	45.7	18.8
62I 2330	18-46-0	47.0	47.0	45
Chemical Fertilizers : Medium %CIP_2O_5 (1-2%)				
63I 203	12-6-17	9.8	10.4	6.9
62I 2235	19-9-0	10.5	10.1	7.1
62I 2377	15-15-15	15.6	16.3	14.3
63I 309	15-15-15	16.9	17.0	9.9
63I 464	15-15-15	17.0	16.5	9.5
62I 2381	16-16-16	16.0	15.6	11.1
Chemical Fertilizers : Medium %CIP_2O_5 (1-2%)				
63I 307	16-16-16	16.8	16.9	9.8
62I 212	16-18-0	19.1	18.5	17.3
63I 68	16-20-0	18.8	18.5	11.7
63I 780	16-20-0	18.6	18.2	9.9
63I 416	16-20-0	19.3	19.4	10.9
63R 1461	0-20-0	19.1	19.0	6.1
63R 1469	0-20-0	19.1	19.0	15.9

Lab No.	Formulas	%AVP_2O_5		
		Indirect Method		Direct Method
		1.10.01	AOAC 963.03	AOAC 993.31
64I 1086	12-22-6	22.7	22.9	4.8
63I 304	8-24-24	22.8	23.0	13.5
62I 2291	8-24-24	23.6	22.8	21.0
62I 795	0-42-0	44.2	43.5	44.8
63I 381	11-44-0	43.8	45.0	18.5
63I 382	10-45-0	44.6	46.0	19.1
62I 1980	10-45-0	45.4	45.3	45.3
Chemical Fertilizers : High %CIP_2O_5 (>2%)				
63I 9	16-5-9	4.8	4.9	3.4
62I 1534	8-24-24	23.0	23.0	21.5
62I 2054	10-40-0	47.1	46.4	50.8
62I 1303	11-44-0	47.4	45.6	44.4
62I 1363	11-44-0	50.1	46.1	45.0
63I 886	10-45-0	38.5	41.3	16.5
62I 991	10-45-0	40.5	38.3	36.6
62I 1495	0-46-0	45.1	43.0	59.9
62I 2278	0-46-0	44.2	44.1	42.6

จากตารางที่ 1 %AVP_2O_5 ที่วิเคราะห์โดยวิธี 1.10.01 และ AOAC 963.03 ไม่แตกต่างกัน ในขณะที่วิเคราะห์ด้วยวิธี AOAC 993.31 นั้นแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ($P<0.05$) ซึ่งไม่สอดคล้องกับความเป็นประโยชน์ตามสูตรที่ระบุไว้

ตารางที่ 2 %AVP_2O_5 at Low %CIP_2O_5 (0-1%) Medium %CIP_2O_5 (1-2%) and High %CIP_2O_5 (>2%) in Organic Chemical Fertilizers by 3 method

Lab No.	Formulas	%AVP_2O_5		
		Indirect Method		Direct Method
		1.10.01	AOAC 963.03	AOAC 993.31
64R 1238	3-3-9	5.9	6.1	1.7
64R 976	6-3-3	3.0	3.1	0.9
64R 1094	6-3-3	4.6	4.6	1.5
64R 1236	6-3-10	5.8	6.1	1.7
64R 1095	7-3-10	5.3	5.3	1.2
64R 1093	9-3-9	4.3	4.2	1.4
64R 1237	10-3-3	5.4	5.6	1.6
64R 989	4-4-4	6.3	6.6	1.9
58I 765	6-6-0	9.8	7.5	9.9
58I 892	6-6-0	9.6	7.3	10.6
58I 961	6-6-0	8.8	8.4	11.6
58I 2538	6-7-0	6.5	5.9	5.7
58I 2604	6-7-0	6.7	6.9	6.9
58I 2606	6-7-0	7.1	7.4	7.1

Lab No.	Formulas	%AVP_2O_5		
		Indirect Method		Direct Method
		1.10.01	AOAC 963.03	AOAC 993.31
58I 2534	6-7-0	6.5	6.1	4.8
58I 2485	6-7-0	6.2	7.1	5.3
58I 209	8-4-0	5.4	5.3	2.6
58I 955	8-4-0	7.1	7.2	6.8
58I 308	8-4-0	5.8	5.3	3.4
58I 226	8-4-0	6.3	6.6	5.7
58I 315	8-4-0	5.5	5.2	5.7
58I 367	8-5-0	7.6	6.7	9.3
58I 368	8-5-0	7.4	6.5	10.3
58I 1139	8-5-0	7.8	6.8	7.5
58I 1796	8-5-0	7.7	6.8	9.4
58I 1458	8-5-0	8.0	7.0	6.3

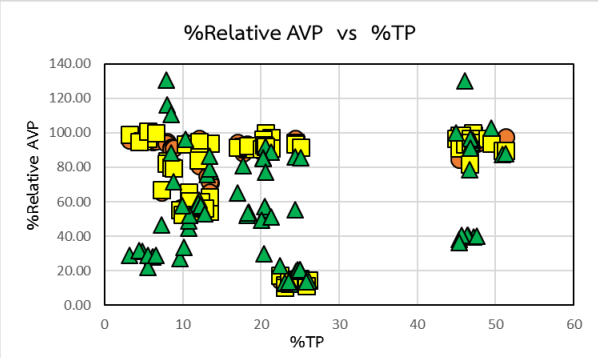
จากตารางที่ 2 พบว่าปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ (%AVP_2O_5) ในปุ๋ยอินทรีย์เคมีที่วิเคราะห์โดยวิธีทั้ง 3 นั้น เป็นดังนี้ AOAC 963.03 < 1.10.01 < AOAC 993.31 พบความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($P<0.05$) ของวิธี 1.10.01 และ AOAC 963.03 แต่ไม่พบความแตกต่างระหว่างวิธี AOAC 963.03 และ AOAC 993.31

ตารางที่ 3 %AVP_2O_5 at Low %CIP_2O_5 (0-1%) Medium %CIP_2O_5 (1-2%) and High %CIP_2O_5 (>2%) in Rock Phosphate Fertilizers by 3 method

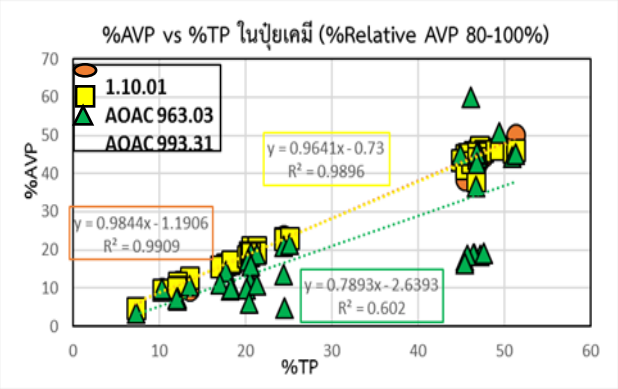
Lab No.	Formulas	%AVP_2O_5		
		Indirect Method		Direct Method
		1.10.01	AOAC 963.03	AOAC 993.31
63I 394	0-3-0	3.7	3.7	5.1
63I 395	0-3-0	3.6	3.8	5.1
63I 396	0-3-0	3.2	3.9	5.1
63I 600	0-3-0	3.3	3.9	5.1
64I 451	0-3-0	3.1	3.2	3.7
64I 452	0-3-0	3.4	3.8	3.7
64I 545	0-3-0	2.9	3.0	2.9
64I 706	0-3-0	2.9	2.9	3.5
64I 1045	0-3-0	2.7	2.7	2.9
64I 1805	0-3-0	3.2	3.0	3.2
64I 1806	0-3-0	3.3	3.3	3.2

จากตารางที่ 3 จะเห็นได้ว่าปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ (%AVP_2O_5) ที่วิเคราะห์โดย 1.10.01 และ AOAC 963.03 นั้นไม่แตกต่างกัน ในขณะที่ วิธีทั้ง 2 นั้น ให้ความแตกต่างกันกับ AOAC 993.31 อย่างมีนัยสำคัญ ($P<0.05$) ทั้งนี้เนื่องจาก AOAC 993.31 ถูกพัฒนาขึ้นโดยการเพิ่ม EDTA เข้าไปในสารละลายแอมโมเนียมซิเตรทเพื่อให้เกิดสารเชิงซ้อนกับแคลเซียมในองค์ประกอบของปุ๋ยหินฟอสเฟตและปุ๋ยอินทรีย์เคมีที่เป็นพวกปุ๋ยกระดูก ส่งผลให้เกิดการละลายของฟอสเฟตในตัวอย่างปุ๋ยเกิดมากขึ้น มีผลทำให้ความเป็นประโยชน์ของฟอสฟอรัสในตัวอย่างปุ๋ยเพิ่มมากขึ้น (Newlon, 2003) และให้ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ (%AVP_2O_5) สูงกว่าวิธี AOAC 963.03 อย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่

สารละลายแอมโมเนียมซิเตรทอีดีทีเอ สามารถละลายเหล็กและอะลูมินัมที่อยู่ภายในหินฟอสเฟตซึ่งเป็นวัตถุดิบในการผลิตปุ๋ยเคมีแอมโมเนียมฟอสเฟต เช่น 16-20-0 หรือ 10-45-0 ได้เพียงบางส่วน โดยสารประกอบแอมโมเนียมเหล็กและอะลูมินัมฟอสเฟต สามารถเปลี่ยนรูปเป็นแอมโมเนียมฟอสเฟตได้อย่างมีเสถียรภาพที่อุณหภูมิ 155 °C (Akiyama and Ando, 1972) เกิดขึ้นในขั้นตอนการเติมแอมโมเนียในกระบวนการ Wet Process (Jacob *et al*.,1930) จึงทำให้ %AVP_2O_5 ที่วิเคราะห์ได้จาก AOAC 993.31 ในตัวอย่างปุ๋ยดังกล่าวต่ำกว่าวิธีอื่นและไม่เป็นไปตามเกณฑ์ความเป็นประโยชน์ที่กำหนด เห็นได้จาก %AVP_2O_5 ที่ลดลงครึ่งหนึ่งแม้สูตรเดียวกัน ดังแสดงในตารางที่ 1



ภาพที่ 2 แสดง%Relative AVP_2O_5 และ %TP โดยวิธี 1.10.01 AOAC 963.03 และ AOAC 993.31



ภาพที่ 3 %Relative AVP_2O_5 และ %TP ในตัวอย่างปุ๋ยเคมี (%Relative AVP_2O_5 80-100%)

จากการศึกษาความเป็นประโยชน์ของฟอสฟอรัสในตัวอย่างปุ๋ยทั้ง 3 ชนิด สามารถนำมาวิเคราะห์หา % Relative AVP_2O_5 ได้โดยหาจากอัตราส่วน %AVP_2O_5/%TP x 100 จากนั้นนำมาพล็อตกราฟกับ %TP ดังภาพที่ 2 สามารถจัดกลุ่มตาม %Relative AVP_2O_5 ได้ ดังนี้

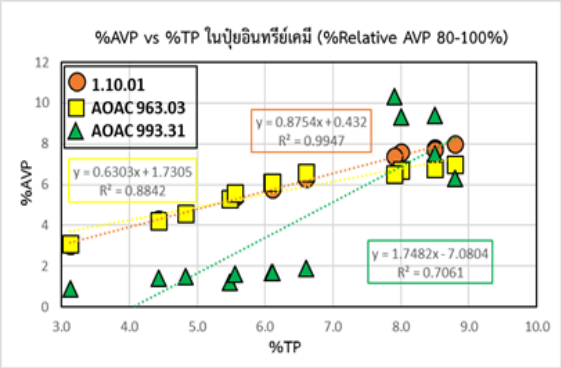
กลุ่มที่ 1 ปุ๋ยเคมี(% Relative AVP_2O_5 80-100%) โดยมี %TP อยู่ในช่วง 7.30-51.30% ให้สหสัมพันธ์เป็นดังนี้ 1.10.01=960.03>993.31 โดยสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์และ slope แสดงในตารางที่ 4

จากภาพที่ 3 พบสหสัมพันธ์ระหว่าง %TP และ %AVP_2O_5 ในปุ๋ยเคมีที่มี %Relative AVP_2O_5 80-100% เป็นดังนี้ 1.10.01 = 963.03 ซึ่งให้สหสัมพันธ์ที่สูงมาก และไม่พบความแตกต่างของ % Relative AVP_2O_5 ที่ได้จากวิธีทั้งสอง (P>0.05) ในขณะที่ 993.31 นั้นให้สหสัมพันธ์และค่าวิเคราะห์ที่ต่ำกว่าทั้งนี้เนื่องจากวิธีนี้ถูกพัฒนาขึ้นโดยเพิ่ม EDTA เข้าไปในสารละลายแอมโมเนียมซิเตรทเพื่อให้ เกิดสารเชิงซ้อนกับแคลเซียมในตัวอย่าง (AOAC, 2016) ทำให้

สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตในตัวอย่างปุ๋ยสามารถปลดปล่อยฟอสฟอรัสออกมาได้มากขึ้นเหมาะสำหรับการวิเคราะห์ปุ๋ยที่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก เช่นปุ๋ยหินฟอสเฟตและปุ๋ยอินทรีย์เคมีพวกปุ๋ยกระดูกที่มีเศษซากกระดูกสัตว์ซึ่งเป็นรูปของไตรแคลเซียมที่ละลายน้ำได้เป็นองค์ประกอบ ทั้งนี้จะเห็นได้จาก %AVP_2O_5 ที่เพิ่มขึ้นของปุ๋ยหินฟอสเฟตและปุ๋ยอินทรีย์เคมี

กลุ่มที่ 2 ปุ๋ยอินทรีย์เคมี จำแนกตาม %Relative AVP_2O_5 ออกได้เป็น 2 กลุ่ม คือ

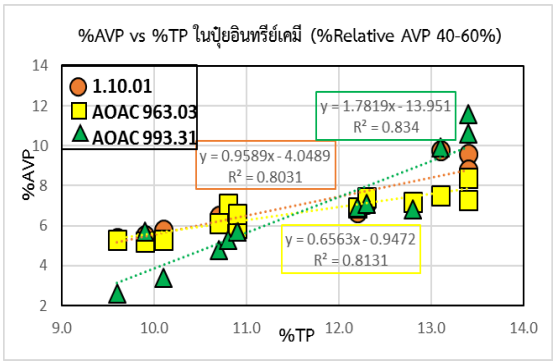
2.1 ปุ๋ยอินทรีย์เคมี (% Relative AVP_2O_5 80-100%) มี %TP อยู่ในช่วง 3.13-8.80% ให้สหสัมพันธ์เป็นดังนี้ 1.10.01 > AOAC 960.03 > AOAC 993.31 โดยสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์และ slope แสดงในตารางที่ 4



ภาพที่ 4 %Relative AVP_2O_5 และ %TP ในตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์เคมี (%Relative AVP_2O_5 80-100%)

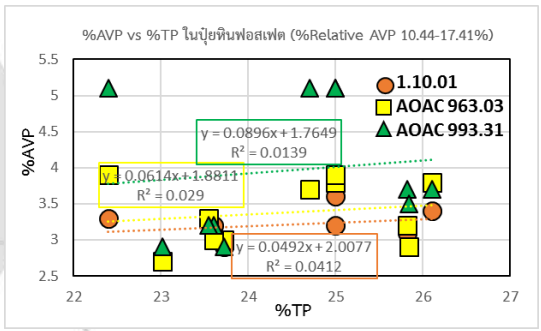
จากภาพแสดงให้เห็นว่า %AVP_2O_5 ที่ได้จาก 1.10.01 นั้นใกล้เคียงกับ AOAC 963.03 ในขณะที่ AOAC 993.31 นั้นให้ต่ำกว่า ทั้งนี้เนื่องจากตัวอย่างที่มี %TP 3-7% ไม่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก เป็นเพียงปุ๋ยเคมีที่มีส่วนผสมของปุ๋ยอินทรีย์ ทำให้ %AVP_2O_5 ที่ได้ต่ำ ในขณะที่ตัวอย่างที่มี %TP อยู่ระหว่าง 8-9 % เป็นตัวอย่างของปุ๋ยอินทรีย์เคมีที่มีเศษซากกระดูกสัตว์เป็นองค์ประกอบ ซึ่งเป็นรูปของแคลเซียมไตรฟอสเฟตที่ละลายน้ำได้ จึงทำให้แคลเซียมในรูปดังกล่าวสามารถปลดปล่อยฟอสฟอรัสออกมาได้ ทำให้ค่าที่ได้สูงกว่าวิธีอื่น

2.2 ปุ๋ยอินทรีย์เคมี (%Relative AVP_2O_5 40-60%) มี %TP อยู่ในช่วง 9.60-13.40% ให้สหสัมพันธ์เป็นดังนี้ 1.10.01>993.31>963.03 โดยสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์และ slope แสดงในตารางที่ 4



ภาพที่ 5 %Relative AVP_2O_5 และ %TP ในตัวอย่างปุ๋ยอินทรีย์เคมี (%Relative AVP_2O_5 40-60%)

จากภาพแสดงให้เห็นว่า %AVP_2O_5 ที่ได้จาก 1.10.01 นั้นให้ปริมาณ AVP_2O_5 ที่ใกล้เคียงกับ AOAC 963.03 ในขณะที่ AOAC 993.31 นั้นให้ %AVP_2O_5 ในตัวอย่างที่มี %TP อยู่ระหว่าง 10-14 % ใกล้เคียงกับวิธีทั้งสองที่กล่าวมา ซึ่งเป็นตัวอย่างของปุ๋ยอินทรีย์เคมีที่มีองค์ประกอบเป็นพวก แคลเซียมไตรฟอสเฟตที่ละลายน้ำได้ พบได้ในเศษซากกระดูกสัตว์จึงมีผลทำให้แคลเซียมในรูปดังกล่าวสามารถปลดปล่อยฟอสฟอรัสออกมาได้ ทำให้ค่าที่ได้สูงกว่าวิธีอื่น



ภาพที่ 6 % AVP_2O_5 ที่ได้จาก 1.10.01, AOAC 963.03, AOAC 993.31 และ %TP ในตัวอย่างปุ๋ยหินฟอสเฟต (%Relative AVP_2O_5 10.44-17.41)

กลุ่มที่ 3 ปุ๋ยหินฟอสเฟต (%Relative AVP_2O_5 10.39-17.41%) ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ที่วิเคราะห์ได้จาก AOAC 963.03 อยู่ในช่วง 2.39-3.70 ในขณะที่ %TP อยู่ในช่วงระหว่าง 22.4-26.1 จึงไม่พบสหสัมพันธ์ระหว่าง %TP และ %AVP_2O_5 ดังภาพที่ 6

จากนั้นทำการศึกษาเปรียบเทียบเปรียบเทียบขั้นตอน ระยะเวลา รูปและปริมาณฟอสฟอรัสที่วิเคราะห์ และความสอดคล้องเกณฑ์ความเป็นประโยชน์ ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 4 %TP,%AVP_2O_5, %AVP/%TP and Slope by 1.10.01, AOAC 963.03 and AOAC 993.31 Method

P Fertilizers	Chemical Fertilizers			Organic Chemical Fertilizers						Rock Phosphates		
%Relative AVP	80-100%			80-100%			40-60%			10.3-17.41%		
%TP	(7.30-51.30)			(3.13-8.80)			(9.60-13.40)			(22.4-26.1)		
Method	1.10.01	963.03	993.31	1.10.01	963.03	993.31	1.10.01	963.03	993.31	1.10.01	963.03	993.31
%AVP_2O_5	4.80-50.10	4.90-47.00	3.40-59.90	3.00-8.00	3.10-7.00	0.90-10.30	5.40-9.80	5.20-8.40	2.60-11.60	2.69-3.70	2.39-3.90	2.90-5.10
%AVP_2O_5/%TP	0.65-1.00	0.67-1.00	0.19-1.29	0.91-0.97	0.80-1.00	0.22-0.13	0.55-0.75	0.52-0.66	0.27-0.87	0.11-0.15	0.10-0.17	0.12-0.23
R	0.99	0.99	0.77	0.99	0.94	0.84	0.90	0.90	0.91	0.20	0.17	0.11
Slope	0.98	0.96	0.79	0.88	0.63	1.75	0.96	0.66	1.78	0.05	0.06	0.09

ตารางที่ 5 Comparison %AVP_2O_5 by 1.10.01, AOAC 963.03, AOAC 993.31 method

%AVP_2O_5/%TP	%AVP_2O_5 1.10.01 AOAC 963.03	%AVP_2O_5 1.10.01 AOAC 993.31	%AVP_2O_5 AOAC 963.03 AOAC 993.31
Chemical Fertilizers (%Relative AVP_2O_5 80-100%)	*ns*	**	**
Organic Chemical P Fertilizers (%Relative AVP_2O_5 80-100%)	*ns*	*	*
Organic Chemical P Fertilizers (%Relative AVP_2O_5 40-60%)	**	*ns*	*
Rock Phosphate (%Relative AVP_2O_5 3-30%)	*ns*	**	**

ตารางที่ 6 Comparison of differential between 1.10.01 AOAC 963.03 and 993.31 method

ขั้นตอน	1.10.01	AOAC 963.03	AOAC 993.31
การเตรียมตัวอย่าง			
การกรองเอารูปของฟอสฟอรัสที่ละลายน้ำออก	ไม่มีการกรองเอารูปของฟอสฟอรัสที่ไม่ละลายน้ำออก	กรองเอารูปของฟอสฟอรัสที่ไม่ละลายน้ำออก	-
การสกัด	สารละลายแอมโมเนียมซิเตรท pH 7.0	สารละลายแอมโมเนียมซิเตรท pH 7.0	สารละลายแอมโมเนียมซิเตรท pH 7.0- EDTA
การเขย่า		65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	
การกรอง	กรองธรรมดา	กรองสุญญากาศ	ไม่กรอง ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นปรับปริมาตร
ระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง(ไม่รวมการเขย่า)ก่อนนำไปย่อยตะกอน			
ปุ๋ยเคมี	15-45 นาทีต่อตัวอย่าง	15-30 นาที	2 ชั่วโมง
ปุ๋ยอินทรีย์เคมี	>4 ชั่วโมง	15 นาที	2 ชั่วโมง
ปุ๋ยหินฟอสเฟต	>4 ชั่วโมง	45 นาที	2 ชั่วโมง
การย่อยตะกอน	ตะกอนขาวหรือสารละลายใส ปริมาตร 4 มิลลิลิตรหรือระยะเวลาประมาณ 45 นาที	ตะกอนขาวหรือสารละลายใส ปริมาตร 4 มิลลิลิตรหรือระยะเวลาประมาณ 45 นาที	-

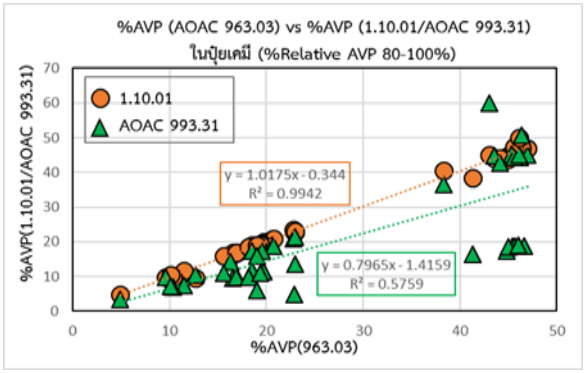
ขั้นตอน	1.10.01	AOAC 963.03	AOAC 993.31
ระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง(กรอง + เขย่า + ย่อย)เพื่อนำไปวัด			
ปุ๋ยเคมี	2 ชั่วโมง 30 นาที	2 ชั่วโมง 15 นาที	2 ชั่วโมง
ปุ๋ยอินทรีย์เคมี	5 ชั่วโมง 45 นาทีหรือมากกว่า	2 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง
ปุ๋ยหินฟอสเฟต	5 ชั่วโมง 45 นาทีหรือมากกว่า	2 ชั่วโมง 30 นาที	2 ชั่วโมง
ปริมาณฟอสฟอรัสที่วิเคราะห์ได้จากวิธี (%)			
ฟอสฟอรัสที่ละลายน้ำ (WSP)	-	วิเคราะห์ได้ตาม 977.01 (AOAC, 2016)	-
ฟอสฟอรัสที่ในสารละลายแอมโมเนียมซิเตรท (CSP)		วิเคราะห์ได้ตาม AOAC 960.01 (AOAC, 2016)	-
ฟอสฟอรัสที่ไม่ละลายในสารละลายแอมโมเนียมซิเตรท (CIP)	วิเคราะห์ได้ตามประกาศกระทรวงฯ	วิเคราะห์ได้ตาม AOAC 963.03 (AOAC, 2016)	-
ฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ (AVP2O5)	TP - CIP	TP - CIP	วิเคราะห์ได้ตาม AOAC 993.31 (AOAC, 2016)
การผ่านเกณฑ์ความเป็นประโยชน์ของฟอสฟอรัสในรูป %P_2O_5 (%)			
ปุ๋ยเคมี(%Relative AVP$_2O_5$ 80-100%)	71.42	66.67	21.42
ปุ๋ยอินทรีย์เคมี (%Relative AVP$_2O_5$ 80-100%)	100.00	100.00	38.46
ปุ๋ยอินทรีย์เคมี (%Relative AVP$_2O_5$ 40-60%)	61.54	69.23	46.15
ปุ๋ยหินฟอสเฟต (%Relative AVP$_2O_5$ 10.44 -17.41%)	100	100	100

จากการเปรียบเทียบระยะเวลาการเตรียมตัวอย่าง รูปและปริมาณฟอสฟอรัสที่วิเคราะห์ได้ รวมทั้งการผ่านเกณฑ์ความเป็นประโยชน์ในตารางที่ 6 พบว่าวิธี AOAC 963.03 นั้นมีความเหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในปุ๋ยเคมี อินทรีย์เคมี และหินฟอสเฟต เนื่องจากสามารถวิเคราะห์หาปริมาณฟอสฟอรัสรูปต่างๆได้ไม่ว่าจะเป็น ฟอสฟอรัสที่ละลายน้ำ ฟอสฟอรัสที่ละลายและไม่ละลายในสารละลายแอมโมเนียมซิเตรท ในการทดสอบเพียงครั้งเดียว ทั้งยังใช้เวลาในการเตรียมตัวอย่างน้อยที่สุด ให้ความถูกต้องและผ่านเกณฑ์ความเป็นประโยชน์ได้เท่ากับวิธี 1.10.01 ในขณะที่วิธี AOAC 993.31 นั้นมีความเหมาะสมเฉพาะปุ๋ยหินฟอสเฟตและปุ๋ยอินทรีย์เคมีที่เป็นพวกปุ๋ยกระดูก แต่ไม่สามารถละลายสารประกอบเหล็กและอะลูมินัมฟอสเฟตในหินฟอสเฟตที่เป็นวัตถุดิบในการผลิตปุ๋ยแอมโมเนียมฟอสเฟตเช่น 16-20-0 หรือ 10-45-0 ได้ทั้งหมด จึงทำให้ %AVP$_2O_5$ ต่ำและไม่เป็นไปตามเกณฑ์ความเป็นประโยชน์ที่กำหนด

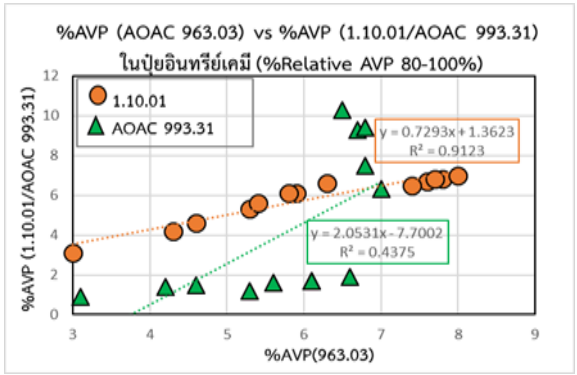
ตารางที่ 7 Classification of Phosphorus fraction by AOAC 963.03 in Chemical, Organic Chemical and Rock Phosphate Fertilizers

P Fertilizers	Chemical Fertilizers	Organic Chemical Fertilizers		Rock Phosphates
	(%Relative AVP_2O_5 80-100%)	(%Relative AVP_2O_5 80-100%)	(%Relative AVP_2O_5 40-60%)	(%Relative AVP_2O_5 10-18%)
Water Soluble P (%)	0.3-35	5.0-10.0		0-0.1
Citrate Soluble P (%)	0.5-10.0	4.0-8.0		5
Citrate Insoluble P (%)	0-2	2		18-21
Available P (%)	1-45	9-18		5

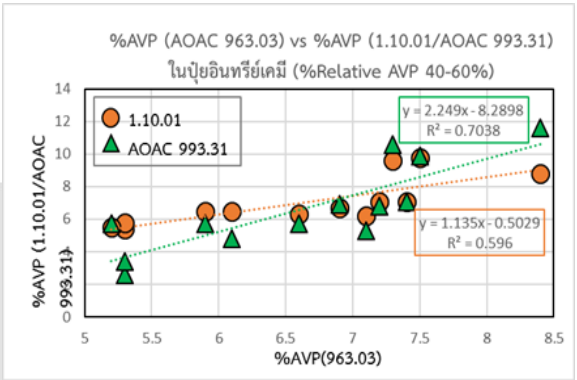
จากนั้นทำการศึกษา %Recovery ของวิธี 1.10.01 และ วิธี AOAC 993.31 โดยเทียบกับ %AVP_2O_5 ที่วิเคราะห์ AOAC 963.03 และ %Recovery ที่ผ่านเกณฑ์ 98-102 รวมถึงศึกษาสหสัมพันธ์ระหว่าง %Recovery ของวิธีทั้งสองได้ ซึ่งได้ความสัมพันธ์ดังภาพที่ และได้ R และ Slope ดังแสดงในตารางที่ 9



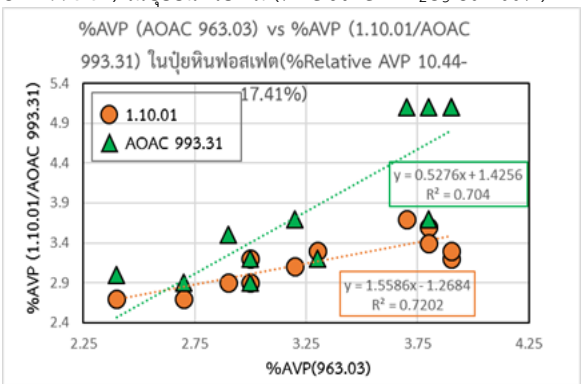
ภาพที่ 7 %AVP_2O_5 (AOAC 963.03) %AVP_2O_5 (1.10.01) และ %AVP_2O_5 (AOAC 993.31) ในปุ๋ยเคมี (%Relative AVP_2O_5 80-100%)



ภาพที่ 8 %AVP_2O_5 (AOAC 963.03) %AVP_2O_5 (1.10.01) และ %AVP_2O_5 (AOAC 993.31) ในปุ๋ยอินทรีย์เคมี (%Relative AVP_2O_5 80-100%)



ภาพที่ 9 %AVP_2O_5 (AOAC 963.03) %AVP2O5 (1.10.01) และ %AVP_2O_5 (AOAC 993.31) ในปุ๋ยอินทรีย์เคมี (%Relative AVP_2O_5 40-60%)



ภาพที่ 10 %AVP_2O_5 (AOAC 963.03) %AVP_2O_5 (1.10.01) และ %AVP_2O_5 (AOAC 993.31)ในหินฟอสเฟต (%Relative AVP_2O_5 10.44-17.41%)

ตารางที่ 8 %Recovery, % Recovery passed criteria 98-102 and Correlation between %AVP_2O_5 (963.03),%AVP_2O_5 (1.10.01) and %AVP_2O_5 (993.31)

P Fertilizers	Chemical Fertilizers		Organic Chemical Fertilizers				Rock Phosphates	
%AVP_2O_5/%TP	80-100		80-100		40-60		10.3-17.41%	
%TP	(7.30-51.30)		(3.13-8.80)		(9.60-13.40)		(22.4-26.1)	
Method	1.10.01	993.31	1.10.01	993.31	1.10.01	993.31	1.10.01	993.31
%Recovery	75.59-108.68	20.96-139.30	95.08-114.71	22.64-158.46	87.32-121.88	49.06-145.21	88.89-121.88	96.67-137.84
%Recovery 98-102	59.52	0.0	46.15	0	53.85	7.69	33.33	0
R	0.99	0.76	0.96	0.66	0.77	0.84	0.84	0.84
Slope	1.02	0.80	0.73	2.05	1.13	2.25	1.56	0.53
Urea	28.95 (11)		76.92 (10)		100 (13)		-	
Ammonia	47.37 (18)		23.08 (3)		-		-	
Ammonium Sulphate	5.26 (2)		15.38 (2)		23.08 (3)		-	
Ammonium Carbonate	13.16 (5.0)		-		-		-	
Ammonium Nitrate	2.63 (1.00)		-		-		-	
By product/ bone meal/ organic fertilizers	-		53.85 (7)		100 (13)		-	
DAP	5.62 (2)		46.15 (6)		38.46 (5)		-	
MAP	28.95 (11)		38.46 (5)		30.77 (4)		-	
Phosphoric acid	26.32 (10)		15.38 (2)		23.08 (3)		-	
Phosphate Rock	31.58 (12)		-		-		100 (20)	
SSP	2.63 (1)		-		-		-	
DSP	5.26 (1)		-		-		-	
TSP	5.26 (1)		-		-		-	
Monopotassium phosphate	-		15.38 (2)		-		-	
Tetrapotassium phosphate	-		15.38 (2)		-		-	
KCl	21.50 (8)		46.15 (6)		-		-	

P Fertilizers	Chemical Fertilizers		Organic Chemical Fertilizers				Rock Phosphates	
%AVP$_2$O$_5$/%TP	80-100		80-100		40-60		10.3-17.41%	
%TP	(7.30-51.30)		(3.13-8.80)		(9.60-13.40)		(22.4-26.1)	
Method	1.10.01	993.31	1.10.01	993.31	1.10.01	993.31	1.10.01	993.31
K_2SO_4	10.53 (4)		-		-		-	
KOH	2.63 (1)		-		-		-	
H_2SO_4	36.84 (14)		-		-		-	
HNO_3	2.63 (1)		-		-		-	
MnO	5.26 (2.0)		-		-		-	
$MgSO_4$	2.63 (1)		-		-		-	
Clay mineral	5.26 (2)		-		-		-	
Filler	13.16 (5)		30.77 (4)		-		-	

(1,2,..) = จำนวนตัวอย่าง

%Recovery ของปุ๋ยเคมี (%Relative AVP$_2$O$_5$ 80-100%) ที่ได้จาก 1.10.01 เทียบกับ AOAC 963.03 อยู่ในช่วง 75.59 – 108.68 ผ่านเกณฑ์ %Recovery 98-102 ถึงร้อยละ 59.52 ในขณะที่ AOAC 993.31 %Recovery อยู่ในช่วง 20.96-139.30 ซึ่งมีทั้งช่วงสูงและต่ำ สำหรับช่วง %Recovery ต่ำ เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของตัวอย่างที่นำมาศึกษาพบว่าในตัวอย่างประกอบด้วย แอมโมเนีย DAP MAP Phosphoric Acid Phosphate Rock เป็นหลัก ซึ่งทำให้เกิดสารประกอบแอมโมเนียมเหล็กอะลูมินัมฟอสเฟตที่สารละลายแอมโมเนียมซิเตรทอีดีทีเอไม่สามารถสกัดออกมาได้ %Recovery ที่ได้จึงต่ำลง ขณะที่ในบางตัวอย่างจะมีสารประกอบซุปเปอร์ฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบ ไม่ว่าจะเป็นดับเบิ้ลซุปเปอร์ฟอสเฟตหรือ ทริปเปิลซุปเปอร์ฟอสเฟต ซึ่งการละลายจะเข้าหลักการของ AOAC 993.31 จึงทำให้ %Recovery ของ AOAC 993.31 อยู่ในช่วงสูง มีผลทำให้ผ่านเกณฑ์ 98-102 เพียงร้อยละ 1.95

%Recovery ของปุ๋ยอินทรีย์เคมี (%Relative AVP$_2$O$_5$ 80-100%) ที่ได้จาก 1.10.01 เทียบกับ AOAC 963.03 อยู่ในช่วง 95.08 – 114.71 ผ่านเกณฑ์ %Recovery 98-102 ถึงร้อยละ 46.15 ในขณะที่ AOAC 993.31 %Recovery อยู่ในช่วง 22.64-158.46 ซึ่งไม่ผ่านเกณฑ์ %Recovery 98-102 %Recovery ของปุ๋ยอินทรีย์เคมี (%Relative AVP$_2$O$_5$ 40-60%) ที่ได้จาก 1.10.01 เทียบกับ AOAC 963.03 อยู่ในช่วง 87.32 – 131.51 ผ่านเกณฑ์ %Recovery 98-102 ถึงร้อยละ 53.85 ในขณะที่ AOAC 993.31 อยู่ในช่วง 49.06-145.21 เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของตัวอย่างที่นำมาศึกษาพบว่าในตัวอย่างประกอบด้วย เศษซากสัตว์ (By Product by sloughter house) เช่นกระดูกสัตว์ ซึ่งมีรูปของไตรแคลเซียมฟอสเฟตที่ละลายน้ำได้อยู่ จึงสามารถละลายได้มากขึ้นเมื่อเทียบกับปุ๋ยหินฟอสเฟต ในขณะที่ AOAC 993.31 นั้นมี EDTA เข้ามาช่วยทำให้การละลายเกิดได้มากขึ้น จึงทำให้%Recovery ของ AOAC 993.31 สูงและผ่านเกณฑ์การยอมรับที่ %Recovery 98-102 เพียงร้อยละ 7.69

%Recovery ของปุ๋ยหินฟอสเฟต (%Relative AVP$_2$O$_5$ 10.44-17.41%) ที่ได้จากวิธี 1.10.01 เทียบกับ AOAC 963.03 อยู่ในช่วง 29.41-112.50 ผ่านเกณฑ์ %Recovery 98-102 ถึงร้อยละ 33.33 ในขณะที่ AOAC 993.31 นั้นให้ %Recovery อยู่ในช่วง 96.67-137.84 ซึ่งไม่ผ่านเกณฑ์ %Recovery 98-102 เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของปุ๋ยพบว่าประกอบด้วยหินฟอสเฟตทั้งหมด ดังนั้นการละลายของหินฟอสเฟตในวิธีทั้งสองมีความแตกต่าง %Recovery ที่ได้นั้นจึง

แตกต่างกัน โดยเฉพาะในวิธี AOAC 993.31 จะให้ %Recovery ในทางที่สูงมาก ทั้งนี้เนื่องจาก EDTA ในสารละลายแอมโมเนียมซิเตรทสามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับแคลเซียมในตัวอย่าง (AOAC, 2016) มีผลทำให้ฟอสเฟตละลายออกมาได้มากขึ้นเมื่อเทียบกับสารละลายแอมโมเนียมซิเตรทที่เป็นกลาง มีผลทำให้ %AVP_2O_5 สูงและผ่านเกณฑ์ความเป็นประโยชน์ทั้งหมด

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

วิธี 1.10.01 และ AOAC 963.03 มีความเหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในปุ๋ยทุกชนิดไม่ว่าจะเป็นปุ๋ยเคมี ปุ๋ยอินทรีย์เคมีและปุ๋ยหินฟอสเฟต ในขณะที่วิธี AOAC 993.31 เหมาะสำหรับปุ๋ยที่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ปุ๋ยหินฟอสเฟต หรือปุ๋ยที่มีเศษซากสัตว์เป็นองค์ประกอบ แต่เมื่อพิจารณาถึงระยะเวลาการเตรียมตัวอย่าง รูปและปริมาณฟอสฟอรัสที่วิเคราะห์ได้ รวมทั้งการผ่านเกณฑ์ความเป็นประโยชน์พบว่าวิธี AOAC 963.03 มีความเหมาะสมมากที่สุด

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

ได้วิธีวิเคราะห์หาปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ในปุ๋ยเคมี ปุ๋ยหินฟอสเฟต และปุ๋ยอินทรีย์เคมีที่เหมาะสมถูกต้อง รวมทั้งได้แนวทางการปรับปรุงวิธีการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการให้มีความถูกต้อง แม่นยำมากยิ่งขึ้นและเป็นมาตรฐานระดับสากล ขณะที่สหสัมพันธ์ที่ได้จากการวิธีการสกัดโดยตรง AOAC 993.31 และ AOAC สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการทำชุดตรวจสอบฟอสฟอรัสในปุ๋ยเคมีต่อไป

เอกสารอ้างอิง

ยงยุทธ โอสถสภา. 2556. ธาตุอาหารพืช. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 50 พหลโยธิน แขวงลาดยาว เขตจตุจักร กทม.

AOAC. 2016. Official Methods of Analysis of AOAC International. 20th ed. AOAC International, Maryland, USA.

Dorivar A. Ruiz Diaz, David B. Mengel and Kent L. Martin. 2011. **Phosphorus Facts, soil, plant and fertilizers**. Department of Agronomy. Kansas State University Agricultural Experiment Station and Cooperative Extension Service.

H.H.A. Mulanula and M.W.Oggema, 1978. The Comparative Effect of Water Soluble Phosphorus and Citrate Soluble Phosphorus on Yield and Plant Characters of Wheat in Kenya. **East African Agricultural and Forestry journal**, Vol.43, Issue 3, 179-184.

International Plant Nutrition Institue. 2010. Phosphorus Fertilizer Production and Technology. **International Plant Nutrition Institue.** 3500 Parkway Lane. Suite 550 Norcross. Georgia USA.

K.D.Jacob, W.L.Hill, W.H. Ross and L.F.Rader.Jr, 1930. Composition of Citrate-Insoluble Residues from Superphosphates and Ammoniated Superphosphates. **Ind.Eng.Chem.**1930,22,12,1385-1392.

N. F. Newlon. 2003. Comparison of the Ammonium Oxalate Extraction of Fertilizer for K_2O, Method 983.02, with the Ammonium Citrate/EDTA Extraction, Method 993.31. **Journal of Association of Official Analytical Chemists**. Volume 86. No.4.

Ramauniversity, 2021. Lecture 8: Classification, Composition, Synthesis and Properties Straight Phosphatic Fertilizer. Retrived 24 Februaty 2021, from https://www.Ramauniversity.ac.th

T. Akiyama and J. Ando, 1972. Constituents and Properties of Ammoniated Slurry From Wet-process Phosphoric Acid**. Bulletin of The Chemical Society of Japan.** Vol.45, 2195-2920.

T.P.Hignett and J.A.Brabson. 1961. Phosphate Solubility, Evaluation of Water-Insoluble Phosphorus in Fertilizers by Extraction with Alkaline Ammonium Citrate Solutions. **J.Agric.Food Chem**. 9, 4. 272-276.