

UPPSKATTNING AV JORDARS FOSFORMÄTTNADSGRAD MED EN UTVECKLING AV P-AL-METODEN

Barbro Ulén, avd Vattenvårdslära, SLU

INLEDNING

Jordtester med extraktioner används ofta för att uppskatta risker för läckage av fosfor (P) eftersom testen visat vara relaterade till fosforhalter i avrinningsvatten (Heckreath et al., 1995; Sharpley & Tunney, 2000; Maguire, & Sims, 2002). Bestämning av mängden sorberad fosfor har också använts som komplement (Schoumans & Groenendijk, 2000). Det bör samtidigt poängteras att enbart jordtester aldrig kan ge en fullständig indikation på mängden fosfor som transporteras. Bestämningen av graden fosformättnads bör helst också kombineras med karakterisering av hur vattnet transporteras på det aktuella fältet.

För lerjordar är bestämning av mättnadsgrad och förmågan att sorbera fosfor viktigast i övre matjorden eftersom fosforförlusterna vanligen sker via makroporflöden från matjorden eller via ytavrinning ovanpå marken (Djodjic, 2001). Genom lättare jordar perkolerar vattnet i högre grad genom markprofilen och fosfor har större möjligheter att bindas i djupare markskikt (van der Zee & van der Riemdijk, 1986). På lätta jordar är därför analys av alven också viktig, speciellt om graden av fosformättnad visat sig vara hög i matjorden.

Den mest använda metoden att identifiera risken för fosforförluster i Sverige är P-AL-testet (Egnér et al., 1960) som sedan länge har använts vid markkartering. Detta jordtest, anpassat till de ofta sura och långsamt vittrande svenska jordarna, är relativt billigt och har använts under decennier för att bedöma hur mycket fosfor som finns tillgänglig för grödan. I en undersökning av fem jordar i lysimetrar från SLU:s långliggande försök har sambandet mellan P-AL-tal och fosforkoncentration i dränerat vatten för olika jordar som fått ett varierat tillskott av mineralgödsel gett svårtolkade resultat (Djodjic et al., 2004). Koncentrationerna i vattnet ökade inte alltid med P-AL-talet och det förekom t.o.m. högt läckage från jord som inte fosforgödslas under årtionden.

I svenska jordar är föreningar med aluminium (Al) och järn (Fe) viktigast för sorption av fosfor (Börling, 2003). Extrahering av Al och Fe med chelrande ämnen såsom oxalat utförs dock sällan i Sverige. Bestämningen, som vanligen utförs med atomabsorptionsspektrofotometer, är besvärlig eftersom extraktet ofta täpper igen apparaturen. I avsikt att göra en förenklad uppskattning av jordarnas förmåga att sorbera fosfor mättes därför Al och Fe direkt i det sura laktatextraktet samtidigt med P-AL-bestämningen. I jordar med högt pH och mycket kalk kan metoden ge missvisande indikation på hur mycket fosfor som kan sorberas eftersom aluminium inte vittrar i dessa jordar och fosfor kan bindas till kalken. Jordar med högt pH och mätbart innehåll av kalcium bestämdes därför på förmågan att sorbera med hjälp av ett förenklat sorptionsindex för fosfor (Börling, 2003).

Ambitionen med detta arbete har varit att se om jordar med hög grad av fosformättnad kan sammankopplas med stora förluster av löst fosfor och om sådana jordar är vanliga.

MATERIAL OCH METODER

Jordar De undersökta jordarna som relaterades till fosforhalter i vattnet härstammar från dränerade observationsfält som ingår i SLU:s miljöövervakning (Ulén et al., 2001), och som observerats från 70-talet, och några dränerade fält från de nordiska grannländerna. Ett par resultat utgör medelvärden från dränerade försöksrutor (Lanna, i Sverige och Aurajokki i Finland). Matjordsprover är från skikten 0-20 eller 0-25 cm djup och alvproven i regel från 30-90 cm:s djup.

Svenska jordar från SLU:s landsomfattande miljöövervakning av jordbruksmark (Eriksson et al., 1997) karakteriserades på fosformättnadsgraden. Jordar från Blekinge, Jönköpings Kronobergs och NV Skånes län är tagna 1995 vid "omdrev 1" och kompletterades med prov från Skåne, Hallands, Kalmar och Gotlands tagna sommaren 2001. De senare är glesare och utgör en fjärdedel av de prover som totalt ska undersökas från dessa län i samband med fyra provomgångar av "omdrev 2". De alvprover som undersöktes var sandjordar där man beräknat hög fosformättnad i matjorden. 74 jordar i kalkrika områden (Gotland, Kalmar och Skåne) bestämdes med avseende på sorptionsindex. Samtliga jordarna var före analyserna torkade vid 40°C under 36 timmar, malda och siktade genom en sikt med 2 mm:s maskstorlek.

Extraktioner

1. *Sur laktatlösning* 40 ml av den sura laktatlösningen (pH 3,75) med koncentrationerna 0,1 M NH₄-laktat och 0,4 M CH₃COOH enligt Egnér *et al.*, (1960) och en invägd mängd jord (2 ± 0,01 g) överfördes till 50 ml plaströr och skakas under 90 min. Provet filtrerades först genom filter av celluloacetat (Sartorius) och därefter centrifugerades provet i 50 ml plaströr med 2500 varv/min i femton minuter för att få bort all grumling.

2. *Oxalatlösning* Försöksjordarna extraherades med oxalat (Börling, et al., 2001), baserat på en metod av Schwertzman (1964).

Fosfor i dräneringsvatten Löst reaktiv fosfor (DRP) i dräneringsvatten från observationsfälten bestämdes efter filtrering genom membranfilter (porstorlek 0,2 µm). Flödesvägd medelkoncentration beräknades under de år mätningarna pågått (25 år för de svenska observationsfälten och kortare perioder från övriga fält).

Fosfor, järn och aluminium i jord

1. *Fosfor* Reaktiv fosfor i extraktet mättes kolorimetriskt (P-AL_{KOL}) enligt europeisk standard (SS-EN 1189). Resultatet för fosfor, P-AL-talet, brukar i markkarteringen uttryckas i mg P 100 g torr jord⁻¹. Under perioden 1993-1995 övergick de stora svenska laboratorierna (Analysen, Agrolab och HS Miljölab) från att bestämma P-AL kolorimetriskt till att använda ICP-teknik. Vid miljöövervakningen av jordbruksmark mättes fosfor i jorden också med denna teknik (P-AL_{ICP}).

2. *Järn och aluminium* Järn mättes i Perkin-Elmer Analys Atomabsorbtions spektrometer (AAS) vid våglängden 248,3 nm och med klarblå låga från luft-acetylengas. Resultatet benämns här Fe-AL och är relaterad till 100 g jord. Aluminium bestämdes på motsvarande sätt vid 309,3 nm med röd och varm reducerande låga från acetylen-lustgas och resultatet benämns på motsvarande sätt som Al-AL.

Sorptionsindex Sorptionsindex för fosfor bestämdes enligt Pierzinsky (2001). Till 2,00 g jord sattes 60 mg P L⁻¹ som bereddes från KH₂PO₄ i en lösning med 0,01 M CaCl₂. Två droppar med toluen tillsattes för att begränsa den mikrobiella aktiviteten. Jordproven skakades vid 21°C under 20 timmar. Detta skedde i ekolvar på en skak som rörde sig i sidled och medförde en mjuk med fullständig omblandning av provet. Efter centrifugering av proverna (20 min vid 3600 rpm), alternativt efter filtrering vid mycket grumliga prov, bestämdes fosforhalten.

Tabell 1. Typ av försök (observationsfält eller experimentrutor), jordens textur, långtidsmedelhalter av löst reaktiv fosfor (DRP) (mg L^{-1}) i dräneringsvattnet, jordens fosfor- järn- och aluminium tal (P-AL, Fe-AL och Al-AL) ($\text{mg } 100 \text{ g jord}^{-1}$), jordens fosforsorptionsindex (PSI), graden av fosformättnad (degree of phosphorus saturation: DPS-AL) och fosfortalet i förhållande till fosfors sorptionsindex (P-AL/PSI) i procent och på molbasis

Jord	Typ av försök	Textur	DRP	P-AL	Fe-AL	Al-AL	PSI	DPS-AL (%)	P-AL/PSI (%)
S-AB100 matj.	obsfält	ler	0,029	4,9	26,6	41,1	4,9	7,9	3,2
S-AB100 alv	obsfält	ler	0,029	4,5	27,2	29,5	4,8	9,2	3,0
S-D1 matjord	obsfält	ler	0,071	7,8	5,6	12,2	8,6	45,5	2,9
S-M3 matjord	obsfält	sand	0,420	32,2	4,1	5,0	0,3	404,0	346,2
S-M3 alv	obsfält	sand	0,420	13,1	4,3	5,0	0,4	160,8	105,6
S-O4 matjord	obsfält	ler	0,058	4,6	6,4	9,1	13,2	32,8	1,1
S-E7 matjord	obsfält	ler	0,051	7,0	12,2	7,6	13,3	45,0	1,7
S-M11 matjord	obsfält	ler	0,033	3,4	49,4	28,4	9,2	5,7	1,2
S-M11 alv	obsfält	ler	0,033	4,5	20,7	25,4	9,2	11,0	1,6
S-N12 matjord	obsfält	sand	0,005	6,9	38,1	18,7	30,9	16,2	0,7
S-N12 alv	obsfält	sand	0,005	0,5	38,0	18,7	25,8	1,2	0,06
N-Va matjord	obsfält	mjäla/ler	0,137	13,2	25,2	14,6	5,0	42,9	8,5
N-Bye matjord	obsfält	ler	0,008	5,0	35,7	18,6	4,6	12,0	3,5
D-106 matjord	obsfält	ler/loam	0,380	48,8	17,5	14,3	1,6	186,7	98,4
D-106 alv	obsfält	ler/loam	0,380	37,6	22,2	14,4	1,8	130,1	67,3
S-Lanna matjord	exrutor	ler	0,046	6,0	14,5	19,3	6,9	19,8	2,8
S-Lanna alv	exrutor	ler	0,046	19,5	10,6	20,0	5,3	67,7	11,9
F-Aura matjord	exrutor	ler	0,12*	17,6	15,1	20,5	8,7	55,2	6,5

* uppskattat från halten i vatten från plogdjup

Skillnaden mellan ursprungsmängd och slutmängd P i lösningen beräknades som sorberad mängden fosfor X ($\text{P } \mu\text{mol g jord}^{-1}$) vid jämviktskoncentrationen C ($\mu\text{mol L}^{-1}$). Sorptionsindex PSI (mmol kg jord^{-1}) bestämdes från förhållandet $X/\log C$.

Fosformättnadsgrad (degree of phosphorus saturation) P-AL-talet (från ICP-bestämningen) omräknades till mmol. Kvoten mellan P-AL och summan Fe-AL+Al-AL på molbasis och i procent beräknades som ett mått på graden av fosformättnad (DPS-AL). Kvoten mellan fosfortalet (P-AL) och sorptionsindex (P-AL/PSI) i provet beräknades på motsvarande sätt på molbasis och i procent.

RESULTAT OCH DISKUSSION

Reproducerbarhet Reproducerbarheten vid trippelbestämningar (35 prov från svenska långliggande försök) av aluminium och järn i surt laktatextraktet var i de flesta fall god med en genomsnittlig kovarians av 2,8 resp. 2,4 %. För matjord men fosforhalt $> 10 \text{ mg } 100 \text{ g jord}^{-1}$ var kovariansen 3,7. Jordar med låga fosforhalter hade något sämre reproducerbarhet. Vid bestämning av sorberad mängd med mjuk omskakning i E-kolvar var reproducerbarheten också tillfredsställande (kovarians 2,6 %). Vid kraftig skakning i sidled kunde däremot jorden bilda en kaka och reproducerbarheten var betydligt sämre. Resultatet av sorptionsindex skiljde sig också när olika personer utförde testet.

Utbyte Utbytet av aluminium i laktatextraktet jämfört med i oxalateextraktet varierade mellan 12 och 33 % och var i genomsnitt 23 %. För de flesta av proverna var utbytet mellan 16 och 19 %. Järn extraherades i mindre grad i laktatlösningen i jämförelse med oxalate och utbytet var i genomsnitt 10 %. Summan av de mera lättextraherade aluminium- och järnföreningarna i laktatextraktet, jämfört med vad som återfanns i oxalateextraktet, var i genomsnitt 16 %.

P-AL analysen med ICP resp kolorimetrisk metod

Med ICP- metoden upphettas provet och vissa lösta organiska fosforföreningar detekteras. Genom detta får man högre P-AL-tal än med den äldre kolorimetriska metoden. ICP gav i medeltal 25% högre fosfortal. För 274 jordar från den svenska miljöövervakningen var sambandet:

$$P-AL_{ICP} = 1.01 * P-AL_{KOL} + 1.89 \quad r^2 = 0,89$$

Skillnaden var störst för jordar från Jönköpings och Kronobergs län men hade inget samband med jordarnas mullhalt.

Samband fosforhalt i vatten och fosformättnadsgrad i jord

Sambandet mellan fosfathalten i dräneringsvattnet var tydligare om man i stället för att enbart relatera till P-AL-talet (1) i stället använde kvoten med förhållandet till järn och aluminiumhalten i laktatextraktet (DPS-AL) (2) eller till sorptionsindex (P-AL/PSI) (3). För renodlade sandjordar (S-M3 och S-N12) har förhållandena i alven utnyttjats. Två jordar med hög grad av fosformättnad (S-M3 och D-106) styr förhållandena i Figur 1a och b.

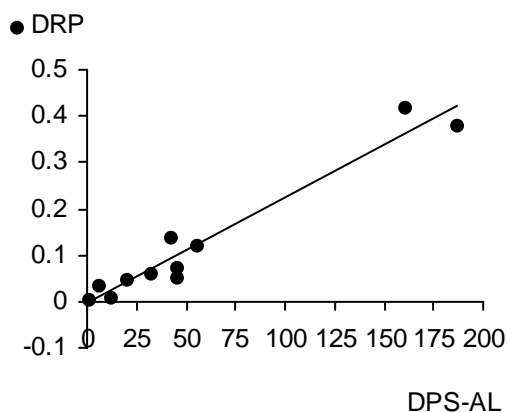
$$DRP = 0,00815 * P-AL + 0,024 \quad r^2 = 0,56 \quad (1)$$

$$DRP = 0,00226 * DPS - 0,0030 \quad r^2 = 0,95 \quad (2)$$

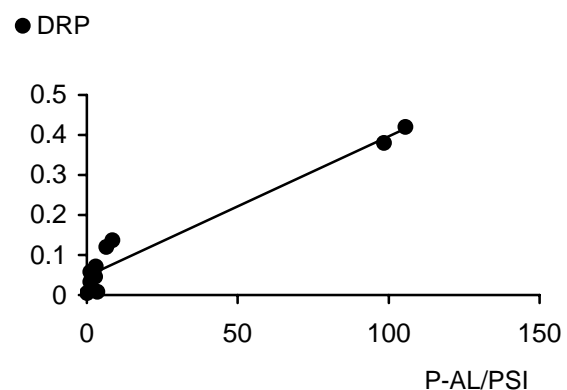
$$DRP = 0,00352 * P-AL/PSI + 0,044 \quad r^2 = 0,94 \quad (3)$$

Medelvärde för DPS i södra Sverige (Figur 2) var 23% och medianvärdet var 18. Det förre motsvarar (ekvation 2) en koncentration DRP på 0,05 mg L⁻¹.

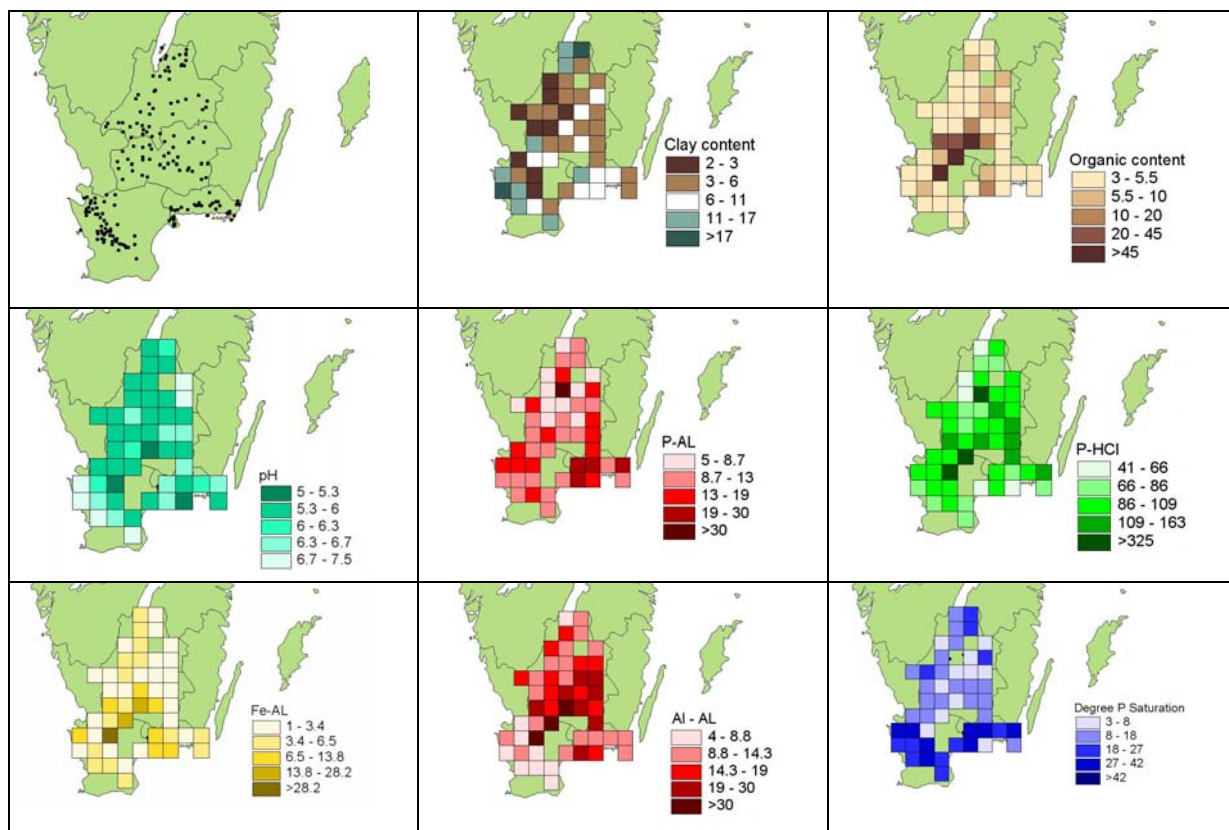
P-AL_{KOL} för alvproven var i genomsnitt relativt högt (12) men de alvprov som undersöktes var endast med hög fosformättnad i matjorden och de bör därför ha haft högre fosforhalt än alla alvprov i genomsnitt.



Figur 1a. Halten löst reaktiv fosfor (DRP) i dräneringsvatten från observationsfält/experimentrutor och jordens grad av fosformättnad i ammoniumlaktatextrakt (DPS-AL) i procent. Sandjordar representeras av förhållandena i alven.



Figur 1b. Halten löst reaktiv fosfor (DRP) i dräneringsvatten från observationsfält och försöksfält och kvoten mellan fosfor i laktatextrakt (P-AL) och fosforsorptionsindex (PSI) i procent. Sandjordar representeras av förhållandena i alven.



Figur 2. Jordprov från 1995. Provtagningspunkter, halten lera (clay) och mull (%), pH, P-AL och P-HCl (mg 100 g torr jord⁻¹), järn (Fe) och aluminium (Al) i surt laktatextrakt (mmol kg jord⁻¹) och graden av fosformättnad (Degree P Saturation).

För samtliga undersökta matjordsprov i södra Sverige (209) vare medianhalterna:

	Matjord	Alv
P-AL _{KOL}	8,5	11,7
P-AL _{ICP}	10,8	-
Fe-AL	3,2	2,3
Al-AL	12,3	8,3
DPS-värde	18,0	11,7
pH	6,1	-
Kolhalt (%)	2,1	-
Lerhalt (%)	6,0	-

Järn och aluminiumhalterna ökade generellt med jordens mullhalt. Fem av jordarna i Blekinge och fem i Skåne (3% av samtliga jordar) hade en fosformättnadsgrad som var högre än 50 och riskerar därmed med stor sannolikhet att läcka höga halter lösta fosfater.

För undersökta matjordsprov i kalkrika områden vare medianhalterna

P-AL _{ICP}	10,2
PSI	5,8
P-AL/PSI (%)	6,0

Två av dessa 74 jordar hade ett högt förhållande (60 och 110%) mellan P-AL och PSI och indikerar därmed en hög risk att läcka höga halter lösta fosfater.

SAMMANFATTNING

En jämförelse mellan halterna löst reaktiv fosfor i dräneringsvattnet från 12 fält och deras jordar visade att fält med höga halter i dräneringsvattnet hade en hög grad av fosformättnad i jorden. Den här använda förenklade metoden att beräkna fosformättnadsgraden i sur laktatextrakt från jorden bör kunna utnyttjas för att identifiera de fält som riskerar att läcka höga koncentrationer av löst fosfor. På motsvarande sätt bör ett förenklat sorptionsindex kunna utnyttjas för att bedöma risken för stora läckage från kalkrika jordar. Baserat på över 300 jordprov från södra Sverige bedömdes ungefär 3 procent av fälten att riskera läcka höga koncentrationer löst fosfor till följd av att jorden uppnått en hög grad av fosformättnad eller på grund av en hög koncentration fosfor tillsammans med en dålig förmåga att binda den.

ERKÄNNANDE

Medel för denna studie har erhållits från Stiftelsen Lantbruksforskning

Referenser

- Börling, K., Otabbong, E. & Barberis, E. 2001. Phosphorus sorption in relation to soil properties in some cultivated Swedish soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 59: 39-46.
- Börling, K. 2003. Phosphorus sorption, accumulation and leaching – effects of long-term inorganic fertilization of cultivated soils. *Doctoral thesis Agraria*. Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala. ISSN 1401-6249. ISBN 91-576-6466-8.
- Djordjic, F. 2001. Displacement of Phosphorus in Structured Soils. *Doctoral thesis Agraria* 283. ISSN 1401-6249. ISBN 91-576-5826-9. Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala.
- Djordjic, F. Börling, K. & Bergström, L. 2004. Phosphorus leaching in relation to soil type and soil phosphorus content. *J. Environ. Qual.* 33: 678-684.
- Egnér, H., Riehm, H. & Domingo, W.R. 1960. Untersuchungen über die chemische-Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Böden. II Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor och Kaliumbestimmung. *Kunl. Lantbrukshögsk. Ann.* 26: 199-215.
- Eriksson, J. & Andersson, A. 1997. Current status of Swedish arable soils. Swedish Protection Agency. Report 4778. ISBN 91-620-4778-7. ISSN 0282-7298.
- Heckrath, G., Brookes, P.C., Poulton, P.R. & Goulding, K.W.T. 1995. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk Experiment. *J. Environ. Qual.* 24: 904-910.
- Maguire, R. & Sims, J.T. 2002. Soil testing to predict phosphorus leaching. *J. Environ. Qual.* 31: 1601-1609.
- Pierzynski, G.M., J.T. Sims & G.F. Vance. 1997. *Soils and environmental quality*, Second Edition. CRC Press LLC. United States of America.
- Schoumans, O.F. & Groenendijk, P. 2000. Modelling soil phosphorus levels and phosphorus leaching from agricultural land in the Netherlands. *J. Environ. Qual.* 29: 111-116.
- Sharpley, A. & Tunney, H. 2000. Phosphorus research strategies to meet agricultural and environmental challenges of the 21st Century. *J. Environ. Qual.* 29: 176-181.
- Schwartzman, U. 1964. Differentzierung der Eisenoxides des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalatlösung. *Z Pflanzenernaehr. Bodenkd.* 105: 194-202.
- Ulén, B., Johansson, G. & Kyllmar, K. 2001. Model prediction and a long-term trend of phosphorus transport from arable land in Sweden. *Agric. Water Manage.* 4: 197-210.
- van der Zee, S. & van Riemsdijk, W.H. 1986. Sorption kinetics and transport of phosphate in sandy soil. *Geoderma*, 38: 293-309.