

Ekstraherbarhed af gødningsfosfor akkumuleret i jord

Extractability of fertilizer phosphorus accumulated in soil

Ruth Olsen og Sigurd Larsen

*Afdelingen for Planternes Ernæring
Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole¹⁾*

Resumé

Igennem de sidste halvtreds år er der tilført mere fosfor til danske jorde, end der er bortført med afgrøder. Til trods herfor er fosforsyretallet, Ft, ikke steget væsentligt.

Ved at foretage flere på hinanden følgende kemiske ekstraktioner af P fås et mere detaljeret billede, og ved hjælp af en sådan procedure kan man følge ændringen i det tilførte gødnings-P's tilgængelighed ved stigende alder. To metoders egnethed til dette formål blev afprøvet: *Syregradient-eluering* – en jordsøjles P-indhold ekstraheredes med vand, der kontinuert tilsattes stigende mængder saltsyre, og *trinvis ekstraktion med anionbytnings-resin* – P bundet til jord blev ekstraheret med en anionbytter på HCO_3^- form med en hastighed, der afhang af jordens egenskaber. Metoden for fosforsyretalsbestemmelsen blev sammenlignet med disse to metoder.

To engelske jorde, en neutral »Sandy Loam« og en kalkholdig »Medium Loam« blev anvendt. Forsøgsleddene bestod af et udgødet led og fire led, hvor tilført gødnings-P har reageret med jorden i henholdsvis 0, 1, 2 og 3 år.

Følgende konklusion kunne drages ved de trinvis ekstraktionsmetoder. Ved gødskning med P forøges størrelsen af alle de ved metoderne målte P-fraktioner. Denne tilstand er ustabil, med tiden sker en immobilisering af det lettere tilgængelige P muligvis en krystalliseringsproces.

Fosforsyretalsbestemmelsen viser også at noget af det tilførte gødnings-P immobiliseres med tiden. En del af jordens uorganiske P-forbindelser, selv på basisk jord, er uopløselig ved denne metode. Metoden for fosforsyretalsbestemmelsen genfinder en større procentdel af tilført gødnings-P end syregradient-metoden, som igen ekstraherer en større andel en ionbytteren. Forskellen er størst på kalkholdig jord.

Nøgleord: Residualfosfor i jord, ekstraktionsmetoder.

Summary

Within the last fifty years, more phosphorus (P) has been applied to Danish soils than has been removed by crops. However, the amount of P extractable in 0.2 N H_2SO_4 (the Ft value) has not increased correspondingly.

A stepwise chemical extraction of P provides a detailed picture of the P-status. By means of such a procedure, it is possible to follow changes in the availability of applied fertilizer P with time. For this

¹⁾ Adresse: Thorvaldsensvej 40, 1871 København V.

purpose the suitability of two methods were studied: *An acid gradient elution* – the P-content of a soil column was extracted with a solution gradually increasing in acid strength – and *a stepwise extraction with an anion exchange resin* – soil P was extracted with a resin on the HCO_3^- -form, the rate of extraction depending on the soil properties. The method for determining *Ft* was compared with these two methods.

Two English soils, a neutral »Sandy Loam« and a calcareous »Medium Loam« were employed. Each soil was given five treatments. One sample was unfertilized and four samples were fertilized with P which had reacted with the soil for 0, 1, 2, and 3 years respectively.

The following conclusion could be drawn from the stepwise extractions: the size of all fractions determined by the two methods is increased by P-fertilizing. This state, however, is unstable; the easily available P is slowly immobilized perhaps by crystallization.

The *Ft*-determination also shows that some of the applied fertilizer-P is immobilized with time. A part of the soil inorganic compounds is insoluble by this method even in the calcareous soil. Recovery of applied P is bigger by the method for *Ft*-determination than by the gradient elution, which in turn is bigger than by the resin extraction. The difference between the methods is largest for the calcareous soil.

Key words: Residual phosphorus in soil, methods of extraction.

Indledning

Takket være anvendelsen af fosforholdige gødninger og importen af foderstoffer har, når der ses bort fra perioderne under de to verdenskrige, dansk landbrugsjord været i positiv fosforbalance i hved 100 år (*Bondorff, 1939, Henriksen, 1975*). Herved er der sket en gradvis forøgelse af fosforindholdet i pløjelaget. Alene i tiden siden anden verdenskrig er dansk agerjords indhold af fosfor således i gennemsnit øget med ca. 300 kg P/ha, svarende til en stigning af »fosforsyretallet« på 4 enheder.

Til trods for den betydelige berigelse af jorden med fosfor opnås der i dag i lokale forsøg gennemsnitligt samme merudbytte for gødskning med fosfor, som blev opnået i begyndelsen af århundredet. Der kan være flere årsager hertil. For eksempel er udbyttet i forsøgene fordoblet i denne periode. Endvidere er forsøgene muligvis i stigende omfang lagt på jorde, hvor der var udsigt til at få et merudbytte for fosfor. Dette kan imidlertid ikke være hele forklaringen. Immobilisering af det tilførte fosfor til mindre tilgængelige former har sandsynligvis også fundet sted (*Larsen, 1971*). Et tegn herpå er det forhold, at det gennemsnitlige fosforsyretal i dansk agerjord siden anden verdenskrig kun er steget fra ca. 4 til ca. 6

og ikke til den beregnede værdi på 8. Medvirkende hertil har været den større pløjedybde som følge af overgangen fra hestetrukne til traktortrukne plove. Dette kan imidlertid kun have resulteret i et fald i fosforsyretallet på ca. en halv enhed. Det er endvidere en engangsvirkning, og i en længere årrække før 1975 har fosforsyretallets niveau stort set været uændret i dansk landbrugsjord (*Skriver, 1978*).

Desformelst ud- og nedvaskning af fosfor er betydningsløs i dansk agerjord, må årsagen søges i dannelse af fosfater, der er så tungt opløselige, at de end ikke går i opløsning ved den to-timers ekstraktion med 0,2 N svovlsyre, som anvendes ved bestemmelsen af fosforsyretallet.

Formålet med nærværende undersøgelse var ved hjælp af fosforsyretallet (*Bondorff, 1952*), ekstraktion med anionbytter resin (*Amer et al., 1955*) og en syregradient-elueringsteknik (*Avnimelech & Hagin, 1965; Dissing-Nielsen, 1975*) at følge ændringen af tilført fosfat i jord som funktion af tiden.

Metoder og materialer

Den anvendte jord

To engelske jorde – en neutral »Sandy Loam« og en »Medium Loam« med et indhold af frit CaCO_3

(1,2 pct.) – blev anvendt. Jordenes pH var henholdsvis 6,7 og 7,7. Forsøgsjordene stammede fra et projekt fra Levingston Research Station, England. Forsøgsbehandlingen blev udført således:

Tabel 1. Behandlingen af forsøgsjorden med triple superfosfat

Treatment of soil with triple superphosphate

Forsøgsled <i>Treatment</i>	Gødskningsår <i>Year of P-addition</i>	Monocalciumfosfat tilsat ($\mu\text{mol P/g jord}$) <i>Monocalcium-phosphate added</i> ($\mu\text{mol p/g soil}$)		Kontakttid <i>Contact time</i>
		»Sandy Loam«	»Medium Loam«	
A	-	0	0	-
B	1972	9,0	7,8	0
C	1971	9,0	7,8	1
D	1970	9,0	7,8	2
E	1969	9,0	7,8	3

De fem prøver blev under påvirkning af naturligt klima opbevaret i lerpotter nedsat i et sandbed. Efter hvert års henståen blev alle prøverne lufttørret og blandet. Triple superfosfat tilførtes den prøve, der skulle gødes det pågældende år. Alle prøver blev igen fugtet og anbragt i sandbedet. Efter sidste tørring og tilsætning af P til led B blev prøverne samlet i plastposer. Gødningens P's kontakttid med jorden er regnet fra tidspunktet for P-tilsætning til sidste tørring. Jordprøverne blev sigtet til en aggregatstørrelse på under 2 mm.

Svovlsyremetoden (fosforsyretallet)

Prøver på 10 g jord blev rystet med 250 ml 0,2 N H_2SO_4 i to timer, og P koncentrationen målt i ekstrakterne (Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser, 1972).

Ekstraktion med anionbytningsresin

Til ekstraktionen anvendtes 6 mækv (1 g ionbyttertørstof = 3,5 mækv) af en stærkt basisk geltype anionbytter, Dowex 1×8 med en kuglestørrelse større end 0,45 mm. Ionbytteren blev indsyet i en

pose af stift nylongaze (resinpose), som beskrevet af *Sibbesen* (1977). Som anionbelægning valgtes HCO_3^- . Der blev afvejet 4 g jord, som overførtes til en 135 ml mælkeprøveflaske. Prøven blev bragt i ligevægt med 100 ml vand ved rystning i en halv time. Herefter anbragtes en resinpose i flasken, som igen sattes i rysteapparatet og rystedes ved en konstant temperatur på $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Efter rystning i den ønskede tid blev resinposen skyllet bedst muligt i jordopslemningen. Derefter blev den resterende jord skyllet ned i flasken med et par ml vand. Posen anbragtes i en tom flaske, klar til eluering af de adsorberede fosfationer.

Denne procedure blev gentaget yderligere 6 gange med 1 times pause mellem hver rystning. De tre første rystetider valgtes til 3×20 timer, den fjerde til 40 timer og de tre sidste til 3×44 timer.

Fosfat adsorberet på ionbytteren blev elueret, og ionbytteren blev regenereret som beskrevet af *Sibbesen* (1978).

Da HCO_3^- virker som en pH-stødpude i jordvand systemet, var opslemnings pH næsten konstant igennem ekstraktionsperioden. Med HCO_3^- ionbytter er den ekstraherede P-mængde endvidere praktisk taget uafhængig af den anvendte jordmængde (*Sibbesen*, 1978).

Eluering med syregradient

Ved denne metode ekstraheredes en jordsøjles P-indhold med en 0,001 M CaCl_2 opløsning, der kontinuert tilsættes stigende mængder saltsyre (gradient eluering). *Avnimelech* og *Hagin* (1965) anvendte en lineært tiltagende syrestyrke, mens *Dissing-Nielsen* (1975) brugte en eksponentielt tiltagende syrestyrke. I dette forsøg blev en simpel gradient anvendt. Fremstilling af gradienten og ekstraktionsproceduren er skitseret i fig. 1. Den opnåede syregradient er vist i fig. 2. Eluaternes pH afhænger foruden af syrens styrke af jordens stødpudekapacitet. Til jorde med et større kalkindhold må der anvendes en stærkere syre til neutralisering af kalken. Indholdet af 0,001 M CaCl_2 gav klare eluater, og dispersion af jorden blev undgået.

I dette forsøg blev 5 g jord pakket i en søjle, der var 2,0 cm i diameter; højden var ca. 1,5 cm.

Fig. 1. En skematisering af den anvendte syregradient elueringsteknik.

- A. Beholder med 3 l 0,1 N HCl i 0,001 M CaCl₂ opløsning.
- B. Blandingskar med omrøring, oprindelig 3 l 0,001 M CaCl₂ opløsning.
- C. Jordsøjle: 5 g jord pakket i en søjle 2 cm i diameter og ca. 1,5 cm høj, som stopmateriale blev på begge sider anbragt syrevasket sand og træuld.
- D. Fraktionskollector: Eluatet blev opsamlet i 35 fraktioner à 25,5 ml.
- H. Elueringshastigheden styredes ved den konstante vandsøjle (H) mellem væskeoverfladen i beholder A og jordsøjlen. Syregradienten fremstilledes ved, at væske fra beholderen med syre kontinuert erstattede væsken, der ledtes gennem jordsøjlen fra blandingskarret.

The gradient elution technique.

- A. Container with 3 l 0.1 N HCl in 0.001 M CaCl₂ solution.
- B. 0.001 M CaCl₂. The gradient was produced by solution from A continuously substituting the solution from B which was led through the soil column.
- C. Soil column: 5 g soil, 2 cm in diameter, and approx. 1.5 cm high.
- D. Fraction collector: 35 fractions of 25.5 ml were collected.
- H. The rate of elution was determined by the difference in height between the water surface in A and the soil column.

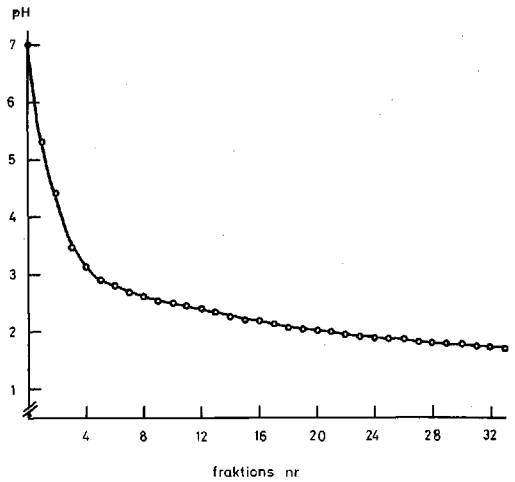
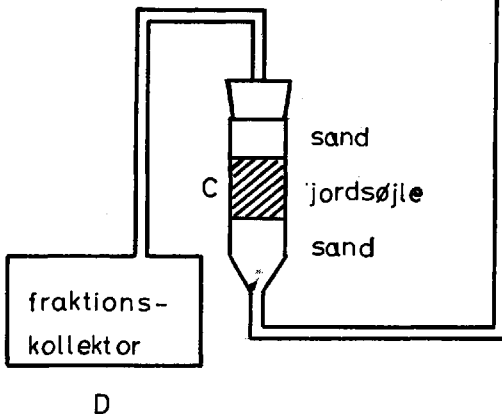


Fig. 2. Den anvendte syregradient.
The acid gradient.

Elueringshastigheden blev efter litteraturens anvisning valgt til 2,5 ml/min. Eluatet blev opsamlet ved hjælp af en fraktionskollektor. Der anvendtes 35 fraktioner på hver 25,5 ml (i alt 892,5 ml). I hver fraktion målte pH og P-koncentrationen.

P-bestemmelse

Ved alle tre ekstraktionsmetoder blev P-koncentrationen bestemt ved metoden af *Murphy* og *Riley* (1962), og resultaterne opgivet som $\mu\text{mol P/g}$ jord.

Resultater og diskussion

Fosforsyretallet

De målte fosforsyretallet i de forskelligt behandlede jorde er angivet i tabel 2. Det fremgår af tabellen, at stigningen i fosforsyretallet på nygødet jord svarer til den tilførte mængde, nemlig ca. 9 for »Sandy Loam« og ca. 8 for »Medium Loam« ($1 \mu\text{mol P/g} = 1 \text{ Ft-enhed}$).

Tabel 2. Fosforsyretallet (Ft = $\mu\text{mol P/g}$ jord) i de to forsøgsjorde

Acid extractable P (Ft = $\mu\text{mol P/g}$ soil) of the two soils

Jordtype <i>Soil</i>	Ugødet <i>Unfert- tilized</i>	Gødet Kontaktid (år) <i>Fertilized</i> Contact time (years)			
		0	1	2	3
Sandy Loam	10,7	19,9	18,2	17,6	16,8
Medium Loam	7,3	15,3	13,8	15,6	13,3

Det ses endvidere, at begge jordes Ft aftager jævnt med den tid, P-gødningen har været i kontakt med jorden. (Der ses her bort fra 2 år for »Medium Loam«, hvor der må være tale om en grov fejl).

Faldet er størst for »Sandy Loam« og mindst for »Medium Loam« nemlig henholdsvis ca. 3 og ca. 2 enheder.

En total bestemmelse af P i jordene viste, at det tilførte P var til stede i dem. Faldet i Ft kan således kun skyldes en dannelse af tungere opløselige P-forbindelser i jordene.

Syregradient-metoden

Resultaterne af syregradient-elueringen for de to forsøgsjorde er gengivet i fig. 3a og 3b. Kurverne for eluaternes pH var identiske for de fem forsøgsbehandlinger. Der er derfor kun indtegnet en kurve for pH.

Det ses, at pH i eluaterne fra »Sandy Loam« (fig. 3a) var praktisk taget konstant indtil 6. fraktion, hvorefter det faldt brat i de følgende ca. 10 fraktioner og svagt i de sidste 20 fraktioner.

I de første fraktioner faldt P-koncentrationen, hvorefter den steg drastisk og nåede et maximum mellem 11. og 13. fraktion. Derefter faldt den først stærkt, dernæst svagt og nærmede sig tilsidst en konstant værdi.

Kurvernes forløb må tydes således: Først ekstraheres det letopløselige, dvs. vandopløselige, P, dernæst det P, der er letopløselig i stærkt fortyndet syre, og endelig det P, der først går i opløsning, når syren har nået en vis styrke (ca. 0,01 N).

Det fremgår af fig. 3a, at P-koncentrationen i den første fraktion aftog med stigende kontaktid mellem gødningen og jorden.

Det ses, at kurverne forløber praktisk taget parallelt, til maximum koncentration er nået. Rækkefølgen for koncentrationen er:

$$P_{0 \text{ år}} > P_{1 \text{ år}} > P_{2 \text{ år}} \approx P_{3 \text{ år}}$$

og ved maximum:

$$P_{0 \text{ år}} \gg P_{1 \text{ år}} > P_{2 \text{ år}} \gg P_{3 \text{ år}}$$

Efter maximum nærmer kurverne sig hinanden og omkring 20. ekstraktion vender rækkefølgen og bliver:

$$P_{0 \text{ år}} < P_{1 \text{ år}} = P_{2 \text{ år}} = P_{3 \text{ år}}$$

Resultaterne fra forsøget med »Medium Loam« (fig. 3b) følger i store træk det samme mønster som »Sandy Loam«. De afvigelser, der er, må antages at skyldes, at denne jord indeholder frit calciumcarbonat, som vil påvirke såvel eluaternes pH som deres P-koncentration.

Den konklusion, der kan drages ud fra elueringsforsøgene, er, at der i jorden findes mindst tre former af fosfat nemlig:

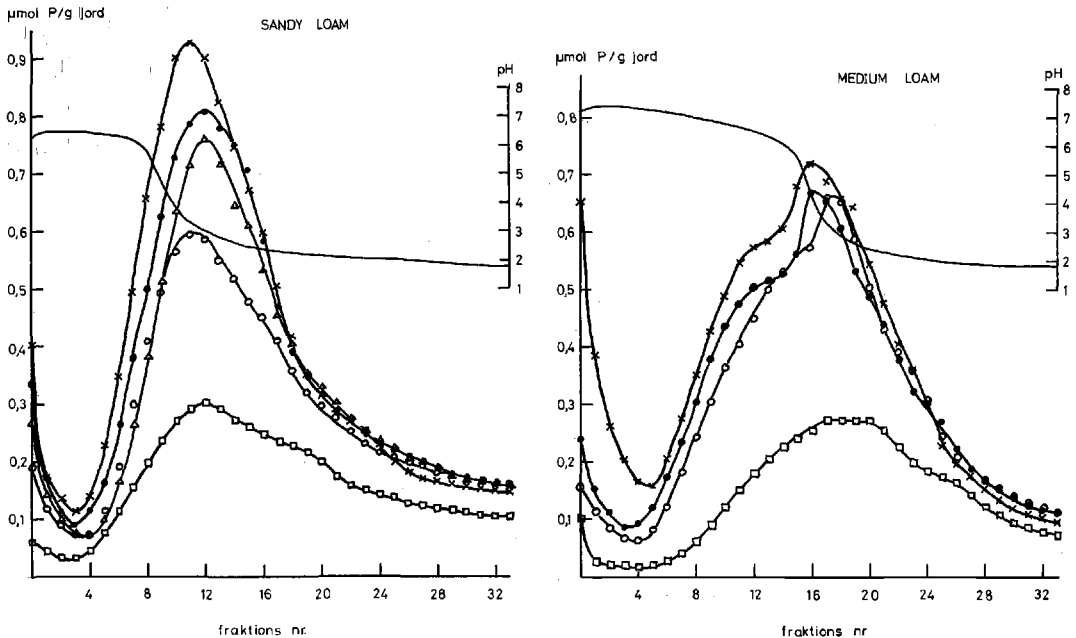


Fig. 3a. og 3b. Eluaternes pH og fosfor ekstraheret ved syregradient-metoden som funktion af fraktions nr. (a) »Sandy Loam«, (b) »Medium Loam«.

The pH of the eluates and phosphorus extracted by the gradient elution method as function of the fraction no. (a) »Sandy Loam«, (b) »Medium Loam«.

	kontaktid	(contact time)	
-x-x-	0 år	(years)	(B)
-o-o-	1 år	-	(C)
-Δ-Δ-	2 år	-	(D)
-O-O-	3 år	-	(E)
□-□-	kontrol	(control)	(A)

1. en vandopløselig form
2. en form, der går i opløsning i meget fortyndet syre
3. en form, der kræver ret stærk (0,01 N) syre for at gå i opløsning.

Efter gødskning med en fosforgødning som superfosfat vil der ske en overførsel af det tilførte P fra de to lettest opløselige former til den tungest opløselige form.

Ionbytter metoden

Den gennemsnitlige frigivelse af P til anionbytter-resin pr. tidsenhed (log skala) for hver ekstraktionsperiode er vist i fig. 4a og 4b.

Det vil ses, at angivet på denne måde (semilog) fremkommer der mindst to retliniede funktioner for frigørelses-hastigheden, nemlig liniestykkerne 2 og 3. Om liniestykke 1 er kurvet eller retliniet kan ikke afgøres, da der ikke er tilstrækkelig med observationer.

Med den nævnte begrænsning kan det slås fast, at målingen af frigørelses-hastighed som funktion af rystetiden for jordresinopslemningen viser, at jordfosforet, der frigives, findes i tre former. Disse former er:

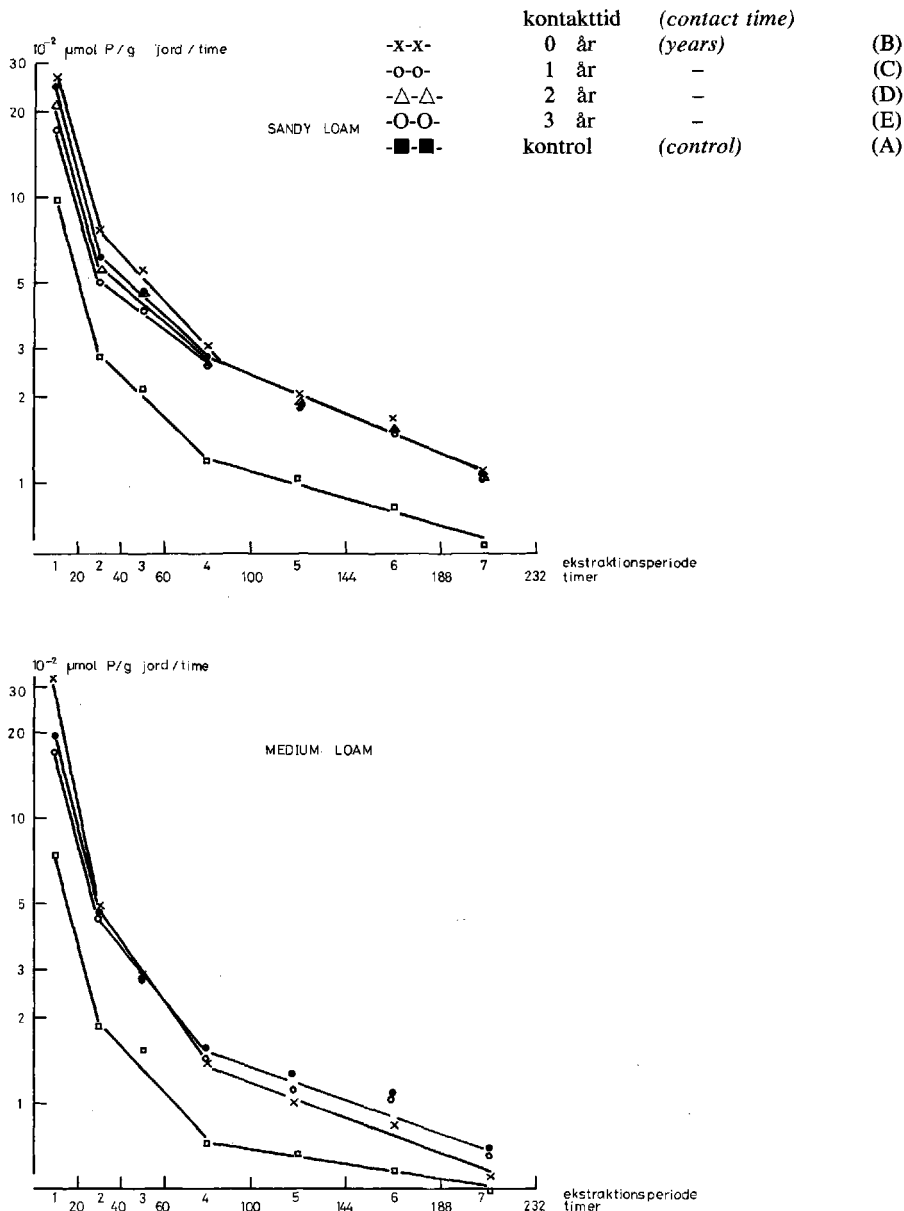
1. en med hurtig frigørelse
2. en med en noget langsommere frigørelse
3. en med meget langsom frigørelse.

Amer et al. (1955), som målte frigørelsen af P fra jord til resin, fandt også, at frigørelsen kunne beskrives ved tre reaktionstrin, en hurtig, en intermedier og en langsom.

Endvidere kan det ses fra fig. 4a og 4b, at den tilførte fosfor øger frigørelses-hastigheden af alle tre former. Fra fig. 4a (»Sandy Loam«) ses det, at frigørelses-hastigheden aftager for de to første former med kontakttiden mellem jord og gødning, mens kontakttiden ingen indflydelse har på den langsomste frigørelses-hastighed.

Fig. 4a. og b. Fosforfrigivelseshastigheden som funktion af ekstraktionstiden ved ionbytter-metoden. Punkterne angiver den gennemsnitlige frigivelseshastighed for hver ekstraktionsperiode. (a) »Sandy Loam«, (b) »Medium Loam«.

The rate of P-release as function of the extraction period by the resin method. The points indicate the average rate of release for each extraction period. (a) »Sandy Loam«, (b) »Medium Loam«.



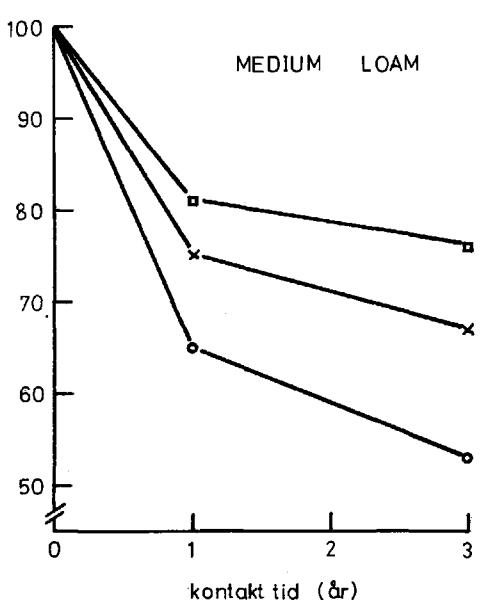
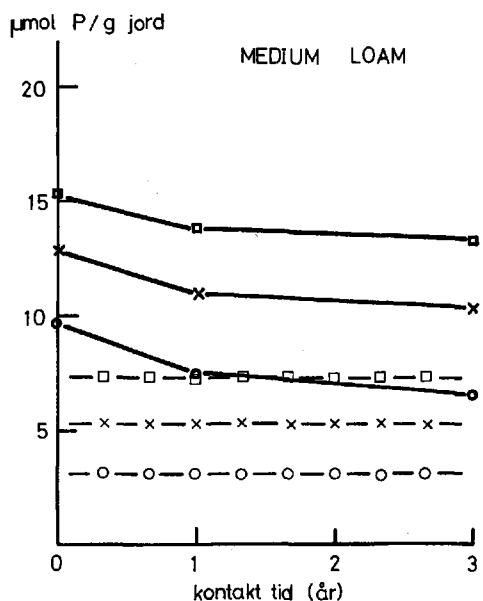
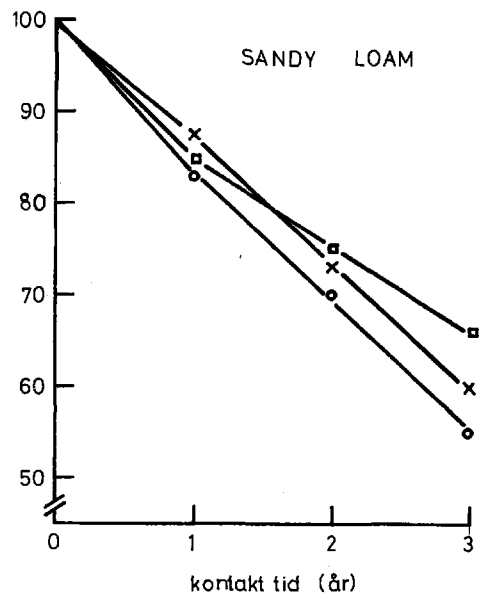
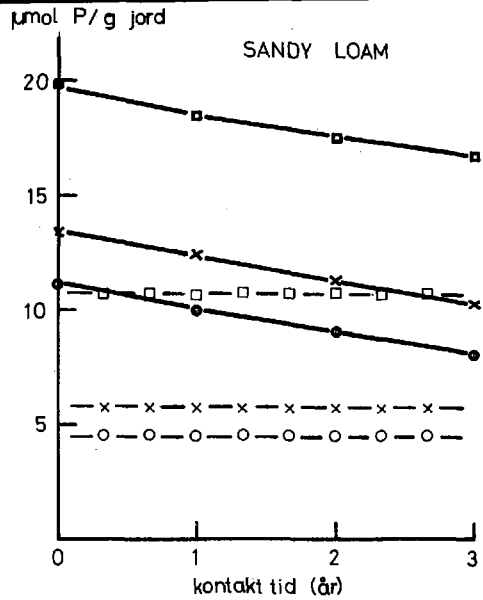


Fig. 5a. og b. Den totale fosformængde ekstraheret som funktion af tilført fosfors kontakttid med jorden. De vandrette linier (stiplede) angiver mængden ekstraheret fra ugødet jord. (a) »Sandy Loam«, (b) »Medium Loam«.

The total amount of phosphorus extracted as function of contact time of fertilizer-P with soil. The horizontal lines (dotted) indicate the amount extracted from unfertilized soil. (a) »Sandy Loam«, (b) »Medium Loam«.

- svovlsyre metoden 0.2 N H₂SO₄
- x-x- syregradient eluering gradient elution
- o-o- ionbytter-metoden resin method

Fig. 6a. og b. Genfindelsen af tilført fosfor som funktion af fosfors kontakttid med jorden. Genfindelsen er udtrykt i % af mængden fundet ved kontakttiden 0 år. (a) »Sandy Loam«, (b) »Medium Loam«.

Recovery of added phosphorus as function of contact time of fertilizer-P with the soil. (a) »Sandy Loam«, (b) »Medium Loam«.

- svovlsyre metoden 0.2 N H₂SO₄
- x-x- syregradient eluering gradient elution
- o-o- ionbytter-metoden resin method

Resultaterne fra forsøget med »Medium Loam« (fig. 4b) er mere tvetydige, hvilket sandsynligvis er forårsaget af denne jords indhold af frit calciumcarbonat.

Sammenligning mellem metoderne

Alle de tre anvendte metoder viser overensstemmende, at den tilførte fosfor med tiden overgår fra forholdsvis let opløselige former til en tungere opløselig form (fig. 5).

Ved fosforsyretalbestemmelsen genfindes praktisk taget hele den tilførte mængde af frisk tilført P, mens resinmetoden kun genfinder ca. 75 pct. i »Sandy Loam« og 85 pct. i »Medium Loam« og syre-elueringsmetoden ca. 85 pct. i »Sandy Loam« og 100 pct. i »Medium Loam«.

Tages der hensyn hertil, således at »genfindelsesprocenten« i de forskellige forsøgsled beregnes som pct. af genfindelsen ved tiden nul, vil det ses, at nedgangen er praktisk taget den samme for de tre metoder anvendt på »Sandy Loam« (fig. 5a). På den kalkholdige »Medium Loam« (fig. 5b) er nedgangen størst for resinmetoden, mindst for Ft og med syreelueringsmetoden midt imellem.

Rækkefølgen på den kalkholdige jord er antagelig et udtryk for de tre metoders forskellige evne til at opløse kalken.

Mens fosforsyretallet kun registrerer, at det tilførte fosfors opløselighed i fortyndet syre aftager med tiden, så giver både syreelueringsmetoden og ekstraktion med anionbytter-resin et billede af en trinvis tilbagegang.

Konklusion

Når gødnings-P tilføres en jord, opstår en ustabil situation. Efter en hurtig reaktion sker en langsom transformation af det lettere opløselige P til tungere opløselige P-forbindelser. Den ved de tre

metoder målte immobiliseringshastighed var forskellig på kalkholdig og ikke-kalkholdig jord. Det blev vist, at det jord-P, der er ekstraherbart ved svovlsyremetoden, ikke omfatter hele den uorganiske fraktion. Fosforsyretallet giver et fingerpeg om den opbyggede P-rests tilgængelighed. En mere detaljeret vurdering kan opnås ved trinvis ekstraktioner med syregradient- eller anionbyttermetoderne.

Litteratur

- Amer, F., Boulding, D. R., Black, C. A. & Duke, F. R. (1955). Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin absorption and P^{32} -equilibration. – Plant and Soil 6, 391–408.
- Avnimelech, Y. & Hagin, J. (1965): Gradient elution of soil phosphorus. – Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 29, 393–394.
- Bondorff, K. A. (1939): Forelæsninger over landbrugets jorddyrkning II. Gødningslæren, 523.
- Bondorff, K. A. (1952): Studier over jordens fosforsyreindhold. IV. Jordfosforsyrens opløselighed i fortyndet svovlsyre. – Tidsskr. Planteavl 55, 185–210.
- Dissing-Nielsen, J. (1975): Jordens uorganiske fosforforbindelser. – Tidsskr. Planteavl 79, 81–92.
- Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser (1972). Kbh. Autoriseret.
- Henriksen, Aa. (1975): Om gødningsforbrug og gødskningsvejledning. – Tolvmandsbladet 3, 111–115.
- Larsen, S. (1971): Residual phosphate in soils. – Tech. Bull., Min. Agric., Fish, Food 20, 34–41.
- Murphy, J. & Riley, J. P. (1962): A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. – Anal. Chim. Acta 27, 31–36.
- Sibbesen, E. (1977): A simple ion exchange resin procedure for extracting plant-available elements from soil. – Plant and Soil 46, 665–669.
- Sibbesen, E. (1978): An investigation of the anion-exchange resin method for soil phosphate extraction. – Plant and Soil 50, 305–321.
- Skriver, K. (1978): Gødskning og kalkning. – Oversigt over forsøg og undersøgelser i Landbo- og Husmandsforeningerne 1977, 100–124.

Manuskript modtaget den 16. januar 1979.