

Sammenligning af nogle analysemetoder til vurdering af jordens fosfortilstand

*Comparison of some analytical methods for evaluation
of the P-fertility in soils*

Jørgen Dissing Nielsen

Resumé

Resultater af 5 metoder til vurdering af jordens fosfortilstand er sammenlignet med merudbyttetal for tilførsel af 15 og 30 kg P/ha til byg. Materialet stammer fra 1-årige økonomiforsøg med P, der helt overvejende er gennemført på de alm. forekommende jordtyper. 4 af de pågældende analysemetoder, nemlig svovlsyremetoden (Ft), anion-bytter-resin metoden (P-resin), ammoniumlaktatmetoden (P-AL) og natriumbicarbonatmetoden (P-NaHCO₃) viste sig lige egnede til brug i gødskningsvejledningen for de nævnte jordtyper, medens zeolithmetoden (Fot) fandtes lidt dårligere egnet. Den foreliggende undersøgelse giver ikke mulighed for at vurdere metodernes egnethed til specielle jordtyper.

Nøgleord: Jord, fosfortilstand, analysemetoder.

Summary

Results of 5 methods for extraction of phosphate from soil was compared with the response for addition of 15 and 30 kg P per ha to barley. The investigation is based upon field experiments, predominantly carried out on the most prevailing Danish soil types. 4 of the soil analytical methods in question, namely the sulphuric acid method (Ft), the anion-exchange resin method (P-resin), the ammoniumlactate method (P-AL) and the sodium bicarbonate method (P-NaHCO₃) was found equally suitable for advisory purposes, while the cation-exchange method (Fot) was found less suitable. The present material was not sufficient for an evaluation of the suitability of the different methods to special soil types.

Key words: Soil, phosphate status, analytical methods.

Indledning

Kendskab til jordens fosfortilstand er en forudsætning for at kunne tilrettelægge gødskningen med fosfor på det økonomisk set bedst opnåelige niveau. Et sådant kendskab kan bl.a. fås ved hjælp af kar- og markforsøg, samt jordbundsanalyser. Hver af disse metoder har deres fortrin og begrænsninger.

Dyrkningsforsøgene giver det direkte svar på spørgsmålet om jordens P-tilstand. Begrænsnin-

gen ligger i, at forsøgene er kostbare at gennemføre, hvilket gør dem uegnede til rutineundersøgelser.

Jordbundsanalyser giver et indirekte og hurtigt svar på spørgsmålet om jordens P-tilstand. Forudsat tilstrækkelig enkelhed i analysegangen er metoden tillige velegnet til rutineundersøgelser i stort omfang. Men da alle ekstraktionsmetoder er rent empiriske, kan deres egnethed og vejledningsgrundlag kun fastsættes ud fra sammenlig-

ninger med resultater fra dyrkningsforsøg med tilførsel af P. Dyrkningsforsøg er således en uomgængelig forudsætning for jordbundsanalysernes anvendelighed.

På dette grundlag har jordbundsanalyser for P fået udbredt anvendelse i gødskningsvejledningen, idet der årligt udføres mellem 100.000 og 150.000 bestemmelser af fosforsyretal (Ft) samt 500–1000 bestemmelser af fosfattal (Fot) for det danske jordbrug.

Der har i tidens løb været foreslået og anvendt en lang række forskellige ekstraktionsmetoder til karakterisering af jordens P-tilstand. Som ekstraktionsmidler er hovedsagelig anvendt syrer, baser, salte eller ionbyttere. I Danmark har man foretrukket ekstraktion med syrer, som opløser en relativt stor P-mængde.

Indtil 1948 anvendtes ekstraktion med salpetersyre ved pH 2,5 (Bondorff & Steenbjerg, 1932). Fra 1948 blev ekstraktionsmidlet ændret til 0,2 n svovlsyre (Bondorff, 1950), og der indførtes en omregningsfaktor, således at resultaterne af de gamle og de nye Ft blev af samme størrelsesorden. Denne ekstraktionsmetode anvendes stadigvæk (Arbejdsmetoder, 1972), men fra 1. april 1964 er enheden for Ft ændret fra 3,488 mg P til 3 mg P pr. 100 g jord.

Som tidligere nævnt anvendes også zeolithmetoden, men i mindre udstrækning. Ved denne metode, der er beskrevet af Møller og Mogensen, 1952, ekstraheres jorden med en Na-mættet kationbytter, der bl.a. binder Ca, hvorved Ca-fosfater opløses under dannelse af vandopløselige Na-fosfater. Analyseresultatet benævnes fosfattallet (Fot), hvis enhed er 3 mg P pr. 100 g jord som for Ft (Arbejdsmetoder, 1972). Metoden er mere arbejdskrævende end svovlsyremetoden og rummer tillige problemer med hensyn til fremstilling af reproducerbare kationbyttere, klare filtrater og med analyseresultaternes sikkerhed.

I Norge, Sverige og Tyskland anvender man ved jordanalyser for P ekstraktion med stødpudeopløsninger af laktatsalte. Fra 1952 har man i Sverige anvendt ammoniumlaktat (Egnér *et al.*, 1960), hvorved man er i stand til at bestemme P, K og Mg i samme ekstrakt. For P benævnes resultatet P-AL (P-ammonium laktat). Henriksen og

Jensen, 1969, fandt, at ammoniumlaktat ekstraherer ca. 1/3 af det svovlsyreopløselige P. Da enhederne er henholdsvis 3 og 1 mg P pr. 100 g jord får Ft og P-AL omtrent samme størrelse.

I Amerika er natriumbicarbonat metoden (Olson *et al.*, 1954) den mest benyttede, og den angives at være egnet til såvel sure som basiske jorder. Metoden ekstraherer ca. 25 pct. af den P-mængde, som ekstraheres med 0,2 n svovlsyre. P-NaHCO₃ er oftest godt korreleret med resultater fra dyrkningsforsøg (Andersen & Mogensen, 1962; Kyllingsbæk, 1970; Werner, 1970).

Anionbytter-resiner til ekstraktion af P virker på den måde, at jordens ombyttelige P bindes til anionbytteren i stedet for en ækvivalent mængde af en anden anion. Processen er kun lidt reversibel, og derved er anionbytterens virkemåde analog med planternes optagelse. Tidligere var resinmetoden besværlig at bruge, idet jordprøverne skulle findeles meget stærkt, for at kunne adskilles fra resinen efter ekstraktionen. Ved at indføre en poseteknik (Sibbesen, 1977), er resinmetoden gjort væsentlig lettere anvendelig til rutineanalyser. Betydningen af a. tidsfaktoren, b. jord-anionbytter-vædskeforhold, c. anionbyttertype og d. anionbytterens anionbelægning, er undersøgt af Sibbesen, 1978. På grundlag af forannævnte undersøgelser er der udarbejdet en analysemetode til bestemmelse af P i jordprøver efter resinmetoden (P-resin) (Sibbesen, 1977 og 1979).

Sammenhængen mellem de nævnte jordanalysetal og P-optagelse i rajgræs er undersøgt af Andersen og Mogensen (1962) og Sibbesen (1979), som fandt nedennævnte rækkefølge for korrelation: P-resin > P-NaHCO₃ > P-AL > Fot > Ft. Resultaterne refererer til karforsøg over en 8-ugers periode og er baseret på 34 jorder, omfattende dels alm. udbredte jordtyper, dels specielle jordtyper som lavmosejorder, kalkholdige jorder samt jorder fra inddæmmede havbund.

På baggrund af det foran beskrevne er det af interesse, at undersøge sammenhængen mellem resultaterne af de omtalte jordanalysemetoder for P og de opnåede merudbytter fra markforsøg med tilførsel af P. Resultaterne af en sådan undersøgelse omtales i det følgende.

Forsøgsmateriale

De anvendte jordprøver hidrører fra forsøgsserien: »Økonomiforsøg med fosfor og kalium«, som i en årrække er gennemført under Landsudvalget for Planteavl. Prøverne er udtaget ved anlæg af forsøgene, der var 1-årige, og omfattede følgende 3 led: a. Grundgødet, b. 15 P og c. 30 P. Der er kun benyttet prøver fra forsøg, hvor der har været dyrket byg, og fra årene 1969–1975.

Analyserne for P-resin er udført i sommeren 1977, medens de øvrige analyser er udført, efterhånden som prøverne er ankommet til laboratoriet. Foretagne stikprøver viste, at der ikke var sket ændringer i de øvrige P-analyser under opbevaringen.

Analysemetoder

Ft og Fot er bestemt efter forskrifterne i »Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser, 1972«. P-AL og P-NaHCO₃ er bestemt som angivet af henholdsvis Egnér (1960) og Olsen *et al.* (1954). Analyserne af P-resin er udført efter den af Sibbesen (1977) angivne forskrift, men indholdet er opgivet som mg P pr. 100 g jord. Fremgangsmåden ved sidstnævnte metode er iøvrigt i hovedtræk følgende:

Resinen anbringes i en finmasket polyesternetpose, der lukkes og anbringes i vand, hvorved resinen udvider sig så den ikke kan passere åbningerne i netposen. Posen anbringes herefter i en flaske sammen med jordprøven og med vand, og rystes i 17 timer. Herunder adsorberes en del af jordens P-indhold til resinen. Efter rystningen skylles posen med resin med ionbyttet vand for at fjerne vedhængende jordpartikler. Derpå overføres P fra resin til opløsning ved at ryste posen med fortyndet saltsyre, hvorefter opløsningens P-indhold bestemmes. Resinen regenereres ved behandling med NaHCO₃ og er herefter igen klar til brug.

Ved rutineanalyser vil der kun sjældent være mulighed for at holde konstant temperatur under ekstraktion og analyse. Såvel bestemmelse af P-resin som analyserne efter de øvrige metoder udførtes derfor ved alm. stuetemperatur, der varierede mellem 20 og 25°C.

Resultater

Resinmetoden blev afprøvet ved, at destilleret vand, tilsat stigende mængder af P, rystedes med resin. Efter rystningen var alt P fjernet fra opløsningerne, hvorefter P ekstraheredes fra resinen ved rystning med 0,5 n HCl som angivet i forskriften.

I tabel 1 er vist, hvor stor en procentdel af de tilsatte P-mængder, der blev genfundet i saltsyreekstrakterne. Denne udgør i de fleste tilfælde mere end 95 pct. af de tilsatte mængder.

Tabel 1. Genfinding af tilsat P med resinmetoden
Recovering of added P with the resin methode

mg P tilsat resinen <i>mg P added the resin</i>	mg P ekstraheret fra resinen <i>mg P extracted from the resin</i>	genfundet P i pct. af tilsat <i>recovered P in per cent of added</i>
0	0	
0,1	0,09	90
0,2	0,19	95
0,3	0,28	93
0,4	0,37	93
0,5	0,48	96
0,6	0,57	95
0,7	0,67	96
0,8	0,77	97
0,9	0,85	94
1,0	0,95	95

I tabel 2 er vist en fordeling af materialet efter merudbyttet i hkg kerne pr. ha for tilførsel af 30 kg P i markforsøg, samt efter resultaterne af de 5 prøvede analysemetoder. Merudbytter under 2 hkg kerne må betragtes som inden for forsøgsfejlen ved markforsøg, medens merudbytter på 2–4 og over 4 hkg kerne må betragtes som henholdsvis signifikante og stærkt signifikante. Tilsvarende er jorderne delt i 3 klasser efter P-niveau for hver analysemetode. Der er brugt de klasser, som normalt anvendes ved vurderingen af de pågældende analyseresultater som lave, middel og høje tal. Inden for hver af disse klasser er yderligere beregnet den procentiske fordeling af merudbytterne. Det fremgår heraf eksempelvis, at 1 pct. af jorderne med Ft over 8 har givet et merud-

Tabel 2. Sammenligning af nogle analysemetoder til bestemmelse af jordens fosfortilstand
Testing of analytical methods for determination of the P state in soil

		Fordeling af prøver Distribution of samples Merudbytte for 30 P, hkg kerne pr. ha Yield increase for 30 P, hkg grain per ha			(pct.) (per cent)
		< 2	2-4	> 4	
Ft	< 5	33 (45)	24 (32)	17 (23)	74 (100)
	5-8	153 (72)	47 (22)	12 (6)	212 (100)
	> 8	92 (85)	15 (14)	1 (1)	108 (100)
Antal prøver Number of samples		278	86	30	394
P-resin	< 2,5	12 (41)	9 (31)	8 (28)	29 (100)
	2,5-5,5	139 (62)	62 (28)	22 (10)	223 (100)
	> 5,5	127 (89)	15 (11)	0 (0)	142 (100)
		278	86	30	394
Fot	< 2	38 (68)	15 (27)	3 (5)	56 (100)
	2-3,5	96 (72)	27 (20)	10 (8)	133 (100)
	> 3,5	37 (81)	7 (15)	2 (4)	46 (100)
		171	49	15	235
P-AL	< 5	17 (45)	11 (29)	10 (26)	38 (100)
	5-8	79 (71)	27 (25)	4 (4)	110 (100)
	> 8	75 (86)	11 (13)	1 (1)	87 (100)
		171	49	15	235
P-NaHCO ₃	< 2	19 (48)	10 (26)	10 (26)	39 (100)
	2-3,5	81 (71)	28 (25)	4 (4)	113 (100)
	> 3,5	71 (86)	11 (13)	1 (1)	83 (100)
		171	49	15	235

bytte større end 4 hkg. kerne for tilførsel af 30 kg P, medens det tilsvarende tal er 23 pct. ved Ft under 5.

Det gennemgående træk er, at de 4 metoder, Ft, P-resin, P-AL og P-NaHCO₃, viser så nær samme vejledningsværdi, at der næppe kan tales om sikker forskel metoderne imellem. Kun Fot skiller sig ud ved at have ringere vejledningsværdi.

Samme billede giver tabel 3, der viser de gennemsnitlige udbytter af grundgødet, samt gennemsnitlige merudbytter for tilførsel af henholdsvis 15 og 30 kg P ved samme gruppeopdeling efter

analysetal, som er anvendt i tabel 2. Her er det ligeledes kun Fot, der skiller sig ud fra de øvrige 4 metoder ved dårligere sammenhæng mellem analysetal og merudbytter.

Af tabel 3 fremgår tillige, at der er betydelig større forskel på de opnåede merudbytter for de to P-mængder ved lave end ved høje analysetal. Merudbyttet ved de høje analysetal er af en størrelsesorden, der formentlig altid vil kunne forventes som en umiddelbar effekt af nytilført, lettilgængeligt fosfor.

En opdeling af materialet i ler- og sandjorder

Tabel 3. Gennemsnitligt udbytte af byg og merudbytte for 2 fosformængder ved 3 grupper af analysetal: lave, middel og høje

Average yield of barley and yield increase for 2 amounts of P at 3 groups of P-indexes: small, medium and high

	hkg kerne pr. ha hkg grain per ha		
Ft, gruppe (group)	<5,0	5,0-8,0	>8,0
Ft, gns. (mean)	3,2	6,4	10,2
Grundg. (basic fertilization)	34,1	42,3	43,4
15 P	1,7	0,7	0,5
30 P	2,5	1,3	0,7
P-resin, gruppe	<2,5	2,5-5,5	>5,5
P-resin, gns.	2,2	4,0	8,0
Grundg.	34,0	40,9	44,9
15 P	1,8	0,9	0,4
30 P	2,9	1,2	0,7
Fot, gruppe	<2,0	2,0-3,5	>3,5
Fot, gns.	1,5	2,6	4,5
Grundg.	39,6	40,8	42,4
15 P	0,9	0,9	1,0
30 P	1,7	1,4	1,4
P-AL, gruppe	<5,0	5,0-8,0	>8,0
P-AL, gns.	3,9	6,3	11,5
Grundg.	35,7	40,8	43,5
15 P	1,6	0,9	0,5
30 P	2,6	1,4	0,8
P-NaHCO ₃ , gruppe	<2,0	2,0-3,5	>3,5
P-NaHCO ₃ , gns.	1,4	2,7	4,4
Grundg.	32,2	41,4	43,3
15 P	2,0	0,7	0,5
30 P	2,8	1,3	0,7

Tabel 4. Korrelation mellem forskellige metoder til bestemmelse af jordens fosforindhold
Correlation between analytical methods for determination of P in soil

	P-resin	Fot	P-AL	P-NaHCO ₃	Middelfejl på enkeltbestem. Deviation for single determ. abs. rel.	
Ft.....	0,70***	0,53***	0,82***	0,78***	0,22	ca. 5,0 ¹⁾
P-resin		0,42***	0,80***	0,69***		4,4
Fot			0,53***	0,63***		
P-AL				0,74***		ca. 7,0 ¹⁾

*** P < 0,001

¹⁾ Henriksen & Jensen (1969)

formindskede korrelationen mellem merudbytte og Ft, resp. P-resin. Ingen af de to metoder kunne påvises at være specielt egnede til lerjorder eller til sandjorder.

Tabel 4 viser korrelationen mellem analysemetoderne samt middelfejl på enkeltbestemmelser for 3 af metoderne. Det fremgår, at der er en varierende, men signifikant korrelation mellem resultaterne af samtlige metoder, størst mellem Ft og P-AL, og mindst mellem P-resin og Fot. Middelfejlen på enkeltbestemmelser er fundet lidt større for P-AL end for Ft og P-resin.

Diskussion og konklusion

Gennem ca. 30 år har så langt hovedparten af fosforbestemmelser i danske jorder været udført ved anvendelse af svovlsyremetoden. Der har ofte været rejst kritik af metoden, fordi den opløser størstedelen af jordens uorganiske fosforreserver, der består af fosfater med vidt forskellig tilgængelighed.

Erfaringer med anvendelsen af svovlsyremetoden har da også vist, at metoden giver for høje resultater på specielle jordtyper som f.eks. kalkholdig jord, inddæmmet havbund og nyopdyrkede lavbundsarealer. Til bestemmelse af sådanne jorders P-tilstand anvendes zeolithmetoden (Fot), enten som supplerende eller som eneste analysemetode. Zeolithmetoden har endvidere været anvendt som supplerende metode til svovlsyremetoden i tilfælde, hvor man har haft formodning om, at jordens fosforreserver er særlig hårdt bundet, f.eks. i visse østjydske lerjorder (Hansen, 1978).

Fremkomsten af nye metoder, som dels bygger på teoretisk mere velfunderede principper, dels indebærer anvendelse af svagere ekstraktionsmidler, har gjort det aktuelt at sammenligne vejledningens værdien af disse med svovlsyremetodens. Den nyligt publicerede forskrift, der indebærer en forenkling af anionbytter-resin metoden (Sibbesen, 1977), har været stærkt medvirkende hertil. Dette så meget desto mere, som metodens resultater har vist en høj korrelation med planter fosforoptagelse i karforsøg (Sibbesen, 1978 og 1979).

Ved nævnte karforsøg er anvendt 34 jorder,

hvoraf en del repræsenterer de tidligere omtalte specielle jordtyper, om hvilke man ved, at svovlsyremetoden giver for høje resultater. Endvidere er metodernes resultater korreleret med P-optagelsen i rajgræs over en 8-ugers periode. Det var således af interesse, tillige at undersøge metodernes vejledningens værdi på basis af merudbyttet fra markforhold med tilførsel af P, og gennemført på et repræsentativt udsnit af Danmarks landbrugsjorder.

Resultaterne af undersøgelsen viser, at overensstemmelsen mellem merudbyttet og jordanalysen stort set er den samme for 4 af de 5 prøvede metoder; kun zeolithmetoden skiller sig ud ved en ringere sammenhæng.

Når svovlsyremetoden, der frigør en langt større del af jordens uorganiske fosforreserver end de øvrige metoder, alligevel viser samme vejledningens værdi i denne undersøgelse, kan forklaringen være, at der i hovedparten af danske jorder, som repræsenteres af nærværende materiale, er et nogenlunde konstant forhold mellem fosfater af forskellig plantetilgængelighed. Den kendsgerning, at så langt hovedparten af danske landbrugsjorder regelmæssigt gødskes med fosfor, er formentlig stærkt medvirkende til opretholdelse af nævnte forhold. Det foreliggende materiale giver derimod ikke grundlag for en sammenligning af metodernes egnethed til vurdering af fosfortilstanden på specielle jordtyper.

Det skal slutteligt anføres, at nogle af de prøvede metoder er mere arbejdskrævende end svovlsyremetoden. Dette gælder f.eks. resinmetoden, hvor P først skal ekstraheres fra jord til resin, og dernæst fra resin til opløsning. Endelig skal resin regenereres til fornyet anvendelse. En analyse efter resinmetoden vil derfor være forbundet med større omkostninger end tilsvarende efter svovlsyremetoden, hvor P bestemmes direkte i jordekstrakten.

Litteratur

- Andersen, A.J. & Mogensen, Th. (1962): A comparison of various laboratory methods for determining the phosphate condition in soils. *Acta Agric. Scand.* 12, 315-324.
- Arbejdsmetoder III. del (1972): Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser.

- Bondorff, K.A. & Steenbjerg, F.* (1932): Studier over jordens fosforsyreindhold. I. Jordfosforsyrens opløselighed. Tidsskr. Planteavl 38, 273–309.
- Bondorff, K.A.* (1950): Studier over jordens fosforsyreindhold. V. En ny fremgangsmåde ved undersøgelse af jordens fosforsyreindhold. Tidsskr. Planteavl 53, 336–342.
- 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- und Kaliumbestimmung. Lantbruk-Högskolans Ann. 26., 199–215.
- Hansen, A.*, kons. Odder (1978): Pers. meddelelse.
- Henriksen, Aa. & Jensen, J.* (1969): Sammenligning af metoder til bestemmelse af pH samt fosfor og kalium i jord. Tidsskr. Planteavl 73, 331–345.
- Kyllingsbæk, A.* (1970): Can the available phosphorus in a soil be characterized by the shape of the curve, relating dry matter yield to soil phosphorus soluble in various extractants. Kgl. Vetr. Landb. Årsskr. 170–180.
- Møller, J. & Mogensen, Th.* (1952): Use of an ion-exchanger for determining available phosphorus in soils. Soil Sci. 76, 297–306.
- Olsen, S.R., Cole, C.W., Watanabe, F.S. & Dean, L.A.* (1954): Estimation of available phosphorus in soil by extraction with bicarbonate. U.S. Dept. Agric. Circular, 939, 1–19.
- 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.
- Sibbesen, E.* (1979): Anionbytter-resin metoden til ekstraktion af jord-fosfat. Tidsskr. Planteavl 83, 478–484.
- Werner, W.* (1970): Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit des durch langjährige Phosphatdüngung angereicherten Bodenphosphats. I. Mitt. Die Verfügbarkeit der Umwandlungsprodukten in saure Boden. II. Mitt. Die Verfügbarkeit von Umwandlungsprodukten mit »defekter« Apatitstruktur in neutralen und carbonathaltigen Boden. Zeitschr. f. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk. 126, 135–150; 129, 30–42.

Manuskript modtaget den 16. januar 1979.